

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Пермский федеральный исследовательский центр  
Уральского отделения Российской академии наук  
Институт технической химии  
Уральского отделения Российской академии наук

На правах рукописи



Бакиев Артур Наилевич

**СИНТЕЗ НОВЫХ СОПРЯЖЕННЫХ *push-pull* ХРОМОФОРОВ D- $\pi$ -A  
ТИПА: ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА**

02.00.03 – Органическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук,  
профессор  
Абашев Георгий Георгиевич

Пермь – 2020

## Оглавление

|  |     |
|--|-----|
| Введение .....   | 4   |
| ГЛАВА 1. Синтез и исследование <i>push-pull</i> хромофоров, содержащих различные электроноакцепторные фрагменты, и их применение для создания материалов в устройствах органической электроники (литературный обзор) ..... | 8   |
| 1.1 Применение циануксусной кислоты как акцепторного фрагмента в структуре хромофоров, используемых в сенсibilизированных красителями солнечных батареях (DSSC) .....  | 11  |
| 1.2 Применение роданинуксусной кислоты в сенсibilизированных красителем солнечных батареях .....   | 24  |
| 1.3 Применение барбитуровой и тиобарбитуровой кислот в качестве акцепторных фрагментов в сенсibilизированных солнечных батареях .....  | 30  |
| 1.4 Применение малонитрила как акцепторного фрагмента в материалах, используемых в качестве солнечных батарей с объемным гетеропереходом (BHJ-OSC) .....   | 35  |
| 1.5 Применение малых молекул, содержащих электроноакцепторные фрагменты в устройствах нелинейной оптики .....  | 48  |
| 1.6 Применение 1,3-индандиона и его производных в качестве акцепторных фрагментов в структуре хромофора .....  | 56  |
| ГЛАВА 2. Обсуждение полученных результатов .....   | 65  |
| 2.1 Синтез <i>push-pull</i> хромофоров D- $\pi$ -A типа, включающих различные гетероциклические фрагменты .....  | 65  |
| 2.1.1 Синтез карбазол-содержащих D- $\pi$ -A хромофоров, включающих тиофеновый или 3,4-этилендиокситиофеновый $\pi$ -спейсер .....   | 65  |
| 2.1.2 Синтез карбазол-содержащих D- $\pi$ -A хромофоров с различным положением электроноакцепторного заместителя и разной природой $\pi$ -спейсера .....   | 69  |
| 2.1.3 Синтез D- $\pi$ -A хромофоров, содержащих тиено[2,3- <i>b</i> ]индольный фрагмент, сопряженный с различными электроноакцепторными группами .....   | 76  |
| 2.1.4 Синтез D- $\pi$ -A хромофоров, содержащих азо линкер и электронодонорный <i>N,N</i> -диметилфенильный фрагмент .....   | 78  |
| 2.1.5. Синтез карбазол-содержащих 2,5-ди(2-тиенил)пирролов .....   | 84  |
| 2.2 Исследование оптических и электрохимических свойств полученных соединений ..   | 90  |
| 2.2.1 Исследование оптических и электрохимических свойств карбазол-содержащих D- $\pi$ -A хромофоров, включающих тиофеновый или 3,4-этилендиокситиофеновый $\pi$ -спейсер .....  | 90  |
| 2.2.2 Исследование оптических и электрохимических свойств карбазол-содержащих D- $\pi$ -A хромофоров с различным положением акцепторного заместителя и природой $\pi$ -спейсера .....                                      | 100 |

|   |     |
|---|-----|
| 2.2.3 Исследование оптических и электрохимических свойств D-π-A хромофоров, содержащих тиено[2,3- <i>b</i> ]индольный фрагмент, сопряженный с различными электроноакцепторными группами ..... | 105 |
| 2.2.4 Исследование оптических и электрохимических свойств D-π-A хромофоров, содержащих азо-линкер и электронодонорный <i>N,N</i> -диметилфенильный фрагмент...                                | 109 |
| 2.2.5 Исследование оптических и электрохимических свойств карбазол-содержащих 2,5-ди(2-тиенил)пирролов .....  | 114 |
| Заключение.....   | 126 |
| Выводы .....  | 126 |
| ГЛАВА 3. Экспериментальная часть.....   | 128 |
| Список условных обозначений .....   | 157 |
| Список литературы.....  | 158 |

## Введение

**Актуальность темы.** Органические соединения, структура которых представляет собой чередование электронодонорных и электроноакцепторных фрагментов, привлекают значительное внимание благодаря своим уникальным свойствам, таким как невысокое значение ширины запрещенной зоны, высокая подвижность носителей заряда, поглощение в длинноволновой области спектра. Такие структуры нашли применение в различных областях органической электроники, например, в качестве активных материалов солнечных батарей, органических светодиодов, флуоресцентных датчиков, в устройствах нелинейной оптики и т.д. При разработке донорно-акцепторных соединений особое внимание уделяется таким характеристикам, как области поглощения и испускания соединений, ширина запрещенной зоны и значения энергий фронтальных орбиталей (НОМО/LUMO). Модификация электронодонорных и электроноакцепторных фрагментов, а также  $\pi$ -спейсера позволяет эффективно настраивать физико-химические характеристики получаемых соединений. Меняя природу гетероциклических фрагментов, входящих в состав D- $\pi$ -A системы, можно изменять её электронные свойства, обеспечивая высокую поляризуемость, термическую и химическую устойчивость, а также создавать возможность для дальнейших структурных изменений. Кроме того, усиление электронодефицитного характера входящего в эту систему электроноакцепторного фрагмента способствует расширению области поглощения за счет более эффективного внутримолекулярного переноса заряда. Среди электронодонорных карбо- и гетероциклов, таких как тиофен, 3,4-этилендиокситиофен, пиррол, флуорен, карбазол, фенатазин, ферроцен, наиболее часто применяемых для построения сопряженной системы D- $\pi$ -A хромофоров, чаще других используется карбазол, являющийся дырочным проводником с высокой подвижностью носителей заряда и обладающий высокой термической и фотохимической стабильностью, а также 3,4-этилендиокситиофен, введение которого в структуру хромофора обычно приводит к понижению ширины запрещенной зоны и величины потенциала окисления, к увеличению электрополяризуемости соединения, повышению значения НОМО уровня системы в целом и к расширению области поглощения УФ спектра. Возможность несложного введения в структуру этих гетероциклов различных заместителей позволяет менять в широких пределах электрофизические и оптические свойства получаемых соединений. Именно поэтому основная часть синтезированных и исследованных в представленной диссертации соединений, включает эти богатые электронами гетероциклы.

**Степень разработанности темы исследования.** В последние годы значительное количество исследований направлено на разработку методов синтеза и оптимизации физико-химических характеристик D- $\pi$ -A хромофоров, при этом основные усилия сосредоточены на изменении и модификации электронодонорных фрагментов и  $\pi$ -спейсера, что способствует тонкой настройке оптических и электрохимических характеристик получаемого хромофора. Немаловажным является выбор соответствующего электроноакцепторного фрагмента, что, в свою очередь, позволяет определить тип устройства, для которого полученные параметры подходят наилучшим образом. В связи с этим большое количество работ посвящено синтезу и исследованиям физико-химических свойств различных структур, содержащих в своем составе карбазол или/и 3,4-этилендиокситиофен в качестве доноров электронов, сопряженных с различными электроноакцепторными фрагментами, такими как дициановинилен (DCV), индандион,  $-C(CN)COOH$  и др. Значительное внимание уделено природе и типу  $\pi$ -спейсера, соединяющего донор и акцептор в единую сопряженную систему.

**Цель работы** - синтез D- $\pi$ -A хромофоров, содержащих в своем составе электронодонорные и электроноакцепторные фрагменты различной природы как составляющие единой  $\pi$ -сопряженной системы, а также исследование оптических и электрохимических свойств полученных соединений и тонких пленок на их основе с целью определения их физико-химических характеристик, определяющих возможность и область использования этих сопряженных соединений в устройствах органической электроники.

**Задачи исследования.**

1. Разработка методов получения и синтез новых D- $\pi$ -A хромофоров, содержащих карбазольные, 3,4-этилендиокситиофеновые, тиено[2,3-*b*]индольные, 2,5-дитиенилпиррольные и *N,N*-диметиламинофенильные фрагменты, сопряженные с акцепторами электронов через  $\pi$ -спейсеры различного типа и природы, установление структуры синтезированных хромофоров.
2. Исследование оптических и электрохимических свойств полученных D- $\pi$ -A хромофоров с целью определения значений физико-химических характеристик, таких как ширина запрещенной зоны, энергия фронтальных орбиталей (HOMO и LUMO), коэффициент молярного поглощения и др.
3. Получение тонких пленок синтезированных D- $\pi$ -A хромофоров различными методами, исследование морфологии их поверхности и оптических свойств этих пленок.

**Научная новизна.** Синтезированы ранее неописанные хромофоры D-π-A типа, содержащие в своем составе карбазольные и тиено[2,3-*b*]индольные фрагменты в качестве доноров электронов, сопряженные с электроноакцепторными фрагментами через π-спейсеры различного типа. С помощью абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии исследованы оптические свойства синтезированных соединений, методом циклической вольтамперометрии исследовано их электрохимическое поведение.

На основе оптических и электрохимических измерений рассчитаны энергетические характеристики молекул, такие как ширина запрещенной зоны и энергии HOMO и LUMO, коэффициент молярного поглощения, установлено, что синтезированные соединения представляют интерес с точки зрения их использования в качестве активных материалов в солнечных батареях с объемным гетеропереходом, т.к. обладают интенсивным поглощением в видимой области спектра.

Синтезированы хромофоры D-π-A типа, содержащие в своем составе электронодонорный *N,N*-диметиламинофенильный фрагмент, сопряженный с различными акцепторами через диазо-группу. На основе оптических и электрохимических характеристик и литературных данных установлено, что данные структуры перспективны для использования в устройствах нелинейной оптики.

**Теоретическая значимость.** Изучено влияние электронодонорных (карбазольного, тиено[2,3-*b*]индольного, *N,N*-диметиламинофенильного и 2,5-дителинилпиррольного) и электроноакцепторных (малонитрильного, индандионового, (3-оксо-2,3-дигидро-1*H*-инден-1-илиден)малонитрильного, проп-2-енонового) фрагментов, а также типа и природы соединяющих их π-спейсеров на оптические и электрохимические свойства полученных хромофоров с целью исследования возможности их дальнейшего применения в устройствах органической электроники. Показано, что полученные структуры обладают низким значением ширины запрещенной зоны и интенсивным поглощением в видимой области, в частности, высокими значениями коэффициентов молярного поглощения.

**Практическая значимость.** В работе разработаны простые методы синтеза новых карбазол-содержащих D-π-A хромофоров, позволяющие получать целевые соединения с хорошими выходами на основе легкодоступных исходных соединений, высокий выход дает возможность исследовать оптические и электрохимические свойства как самих соединений, так и пленок, полученных на их основе. Благодаря хорошим фотофизическим свойствам карбазола, возможностям варьирования заместителей в карбазольном цикле, а также изменением типа и природы π-спейсера, можно эффективно настраивать фотофизические характеристики; это, в свою очередь, даёт возможность настраивать эффективное поглощение света с высокими значениями коэффициента молярного

поглощения и низкой оптической шириной запрещенной зоны. Таким образом, фотофизические свойства, присущие полученным соединениям, делают их перспективными для использования как материалов в оптоэлектронных устройствах. Показано, что синтезированные в работе замещенные тиено[2,3-*b*]индолы, сопряженные с различными электроакцепторными фрагментами, обладают эффективным поглощением в видимой области с высокими значениями коэффициентов молярного поглощения ( $25000-30000 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ), то есть эти соединения пригодны как материалы, используемые в солнечных батареях с объемным гетеропереходом. Полученные Д-π-А хромофоры, содержащие *N,N*-диметиламино-группу в качестве донора и азо-группу как π-спейсер, благодаря своей структуре и фотофизическим свойствам могут служить перспективными составляющими в материалах, применяемых в устройствах нелинейной оптики.

**Методология и методы исследования** основаны на анализе литературных данных и целенаправленном органическом синтезе с использованием различных синтетических подходов. Все вновь полученные соединения охарактеризованы необходимым набором физико-химических и спектральных данных (спектроскопия ИК, ЯМР  $^1\text{H}$ , ЯМР  $^{13}\text{C}$ , масс-спектрометрия), данными рентгеноструктурного анализа, а также данными элементного анализа. Изучение фотофизических свойств соединений выполнено методами UV-vis и флуоресцентной спектроскопии. Циклическая вольтамперометрия использована для исследования электрохимических свойств соединений. Тонкие пленки получены методом spin-coating, морфология их поверхности и проводимость исследована с помощью атомно-силового/сканирующего зондового микроскопа NT-MDT Ntegra-Prima.

**Личный вклад автора.** Диссертант принимал непосредственное участие в сборе и анализе литературных данных, выполнении всех синтезов и очистки хромофоров, исследовании их оптических и электрохимических свойств, получении тонких пленок и исследовании морфологии поверхности, а также в обработке, анализе и интерпретации полученных результатов исследования, написании публикаций по результатам исследования.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

- Синтез карбазол-содержащих Д-π-А хромофоров, включающих в свой состав тиофеновый и 3,4-этилендиокситиофеновый фрагмент в качестве π-спейсеров, а дициановиниленовый фрагмент и фрагмент цианоакриловой кислоты – в качестве акцепторов электронов. Исследование их оптических и электрохимических свойств с точки зрения возможного использования как материалов для солнечных батарей.

- Синтез карбазол-содержащих D-π-A хромофоров, включающих электроноакцепторный DCV фрагмент, сопряженный с карбазольным циклом через непредельные π-спейсеры (ацетилен, этилен), исследование их оптических и электрохимических свойств с целью возможного применения в фотоэлектрических устройствах.
- Синтез и исследование D-π-A хромофоров, содержащих тиено[2,3-*b*]индольный фрагмент, сопряженный через тиофеновый спейсер с различными акцепторами, такими как DCV, 1,3-индандион и 2-(3-оксо-2,3-дигидроинден-1*H*-илиден)малонитрилом; исследование влияния природы акцепторных заместителей на оптические и электрохимические свойства, с точки зрения их возможного применения в солнечных батареях с объемным гетеропереходом.
- Синтез и исследование оптических и электрохимических свойств D-π-A хромофоров, содержащих электронодонорный 4-*N,N*-диметиламинофенильный фрагмент, связанный с электроноакцепторным фрагментом через линкер, включающий азо-группу с целью создания материалов для устройств нелинейной оптики.
- Синтез 2,5-ди(2-тиенил)пирролов, содержащих 4-(9*H*-карбазол-9-ил)фенильный и 2,3,5,6-тетрафторфенильный фрагменты. Синтез D-π-A хромофора на основе 2,5-ди(2-тиенил)пиррола, содержащего 2,3,5,6-тетрафторфенильный фрагмент. Исследование оптических и электрохимических свойств, электрохимическая полимеризация, исследование поверхности и проводимости пленок, полученных электрохимической полимеризацией.

**Степень достоверности результатов.** Строение и чистота полученных соединений подтверждена <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР спектроскопией, ИК спектроскопией, а также результатами масс-спектрометрии, элементного и рентгеноструктурного анализов. Физико-химические измерения выполнены на сертифицированном оборудовании на базе Института технической химии УрО РАН и Пермского государственного национального исследовательского университета.

**Апробация работы:** Научная международная конференция Армянского химического общества «Достижения и проблемы» (Ереван-Ванадзор, Армения, 2014); IV Международная конференция «Техническая химия. От теории к практике» (Пермь, 2014); Международный научный форум «Бутлеровское наследие – 2015» (Казань, 2015); International Congress on Heterocyclic Chemistry «KOST-2015» dedicated to 100 years anniversary of professor Alexei Kost (Moscow, 2015); V Международная конференция «Техническая химия. От теории к практике» (Пермь, 2016); 3<sup>rd</sup> International Fall School on

Organic Electronics – 2016 (Moscow region, Istra district, Kostrovo, Russian Federation, 2016); 13<sup>th</sup> International Conference on Organic Electronics –2017 (Saint Petersburg, Russia, 2017); V Всероссийская конференция с международным участием «Енамины в органическом синтезе», посвященная 100-летию со дня рождения профессора В.С. Шкляева (Пермь, 2017); Международная научная конференция, посвященная 100-летию кафедры органической химии ПГНИУ «От синтеза полиэтилена до стереодивергентности: развитие химии за 100 лет» (Пермь, 2018). VI Международная конференция «Техническая химия. От теории к практике» (Пермь, 2019); III Международная конференция «Современные синтетические методологии создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (Екатеринбург, 2019).

**Публикации.** Основное содержание диссертации опубликовано в 7 научных публикациях, среди них 4 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ для размещения материалов диссертации, а также тезисы 10 докладов на российских и международных конференциях.

**Основное содержание работы.** Диссертационная работа изложена на 180 стр. машинописного текста, содержит 23 таблицы, 67 рисунков, 55 схем реакций, состоит из введения, литературного обзора, посвящённого синтезу D-π-A хромофоров, включающие в свой состав различные электронодонорные и электроноакцепторные фрагменты исследованию их фотофизических свойств с целью их дальнейшего использования в качестве материалов для органической электроники, обсуждения результатов выполненного исследования, экспериментальной части, заключения, выводов, списка литературы, включающего наименование работ отечественных и зарубежных авторов

**Благодарности.** Автор выражает глубокую благодарность проф. Г.Г. Абашеву за постановку задачи, выбор направления исследования и постоянную поддержку в ходе выполнения работы, к.х.н. Шкляевой Е.В. (ПГНИУ, г. Пермь), проф. Шкляеву Ю.В. за помощь и поддержку при выполнении работы на различных её этапах, сотрудникам Института технической химии УрО РАН и ПГНИУ за проведение физико-химических и спектральных методов исследования синтезированных соединений.

## ГЛАВА 1. Синтез и исследование *push-pull* хромофоров, содержащих различные электроноакцепторные фрагменты, и их применение для создания материалов в устройствах органической электроники (литературный обзор)

В последние годы *push-pull* хромофоры представляют собой интенсивно исследуемый класс  $\pi$ -сопряженных систем, которые нашли разнообразное применение в химии материалов. Они привлекают большое внимание в связи с их возможным использованием в фотонике, солнечной энергетике, волоконно-оптических трансмиттерах, оптических устройствах хранения данных, оптических триггерах и модуляторах [1-4]. Уникальные свойства *push-pull* хромофоров, такие как цвет, гиперполяризуемость, дипольный характер и необычное линейное и нелинейное оптическое поведение, в основном вызваны внутримолекулярным переносом заряда от донора электронов через  $\pi$ -линкер к акцептору электронов [5-9]. Оптические характеристики хромофоров, ширина запрещенной зоны, дипольные моменты, коэффициенты гиперполяризуемости и др. в основном определяются степенью внутримолекулярного переноса заряда (ICT). В *push-pull* системах эти фундаментальные свойства могут быть настроены с помощью изменения природы используемых доноров и акцепторов электронов, протяженностью и строением  $\pi$ -линкера а также взаимным расположением донорных и акцепторных фрагментов в молекуле хромофоров [10]. Важность сопряженных систем D- $\pi$ -A типа может быть четко продемонстрирована их широким применением как электро- и фотоактивных веществ в органической электронике, молекулярной оптике, [11-14], полупроводниковых устройствах [15-16], солнечных батареях и т.д.

В течение многих десятилетий производные малоновой кислоты широко использовались в качестве электроноакцепторных частей *push-pull* хромофоров. Популярность этих соединений можно объяснить в первую очередь их коммерческой доступностью, легким включением в хромофор и высокими электроноакцепторными свойствами. Кроме того, выбор подходящего производного малоновой кислоты позволяет настроить параметры целевого хромофора в зависимости от целей его дальнейшего использования. В соответствии с функциональными группами производные малоновой кислоты могут быть разделены на три основные подгруппы: (1) нитрилы (например, циануксусная кислота, этил цианоацетат и малондинитрил), (2) ациклические и циклические сложные эфиры (например, диалкилмалонат и кислота Мельдрума) и (3) ациклические и циклические имиды (например, диамид малоновой кислоты, барбитуровая и тиобарбитуровая кислота) (Рисунок 1.1).

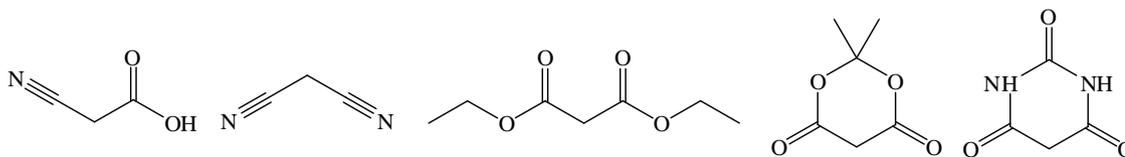


Рисунок 1.1 – Производные малоновой кислоты, применяемые в качестве акцепторных фрагментов в D-π-A системах.

Малоновая кислота и циануксусная кислота в настоящее время являются также наиболее часто используемыми исходными соединениями при получении хромофоров для сенсibilизированных красителем солнечных батарей (DSSC, СКСБ) [17-23]. Основное преимущество циануксусной кислоты при её использовании в дизайне солнечных элементов и др. устройств, состоит в сочетании присущих ей сильных акцепторных свойств ( $-\text{CN}$ ) и возможности закрепления на поверхности подложки за счет карбоксильных групп ( $-\text{COOH}$ ). Малодинитрил (малонитрил) [24] также является одним из самых часто применяемых электроакцепторных фрагментов, используемым для формирования дициановинильного акцепторного звена (DCV), тогда как диалкилмалонаты достаточно редко используются для конструирования *push-pull* хромофоров [25-30]. Вероятно, это связано с более слабыми электроакцепторными свойствами, что можно объяснить достаточно сильным +M-эффектом алкоксигрупп в составе сложноэфирной группы. Кислота Мельдрума, по своей сути являющаяся циклическим эфиром малоновой кислоты, также достаточно редко используется в *push-pull* хромофорах [31-35]. Барбитуровая кислота и ее тиоаналог – тиобарбитуровая кислота являются распространенными производными малоновой кислоты, обладающими ярко выраженными электроакцепторными свойствами. Эти электроакцепторные фрагменты часто встречаются в структурах многих цианиновых красителей [36-38] и нелинейно-оптических хромофоров [39-44], которые обладают сольватохромными свойствами [45], красителей для DSSC [46].

### 1.1 Применение циануксусной кислоты как акцепторного фрагмента в структуре хромофоров, используемых в сенсibilизированных красителями солнечных батареях (DSSC)

В настоящее время в химии материалов уделяется большое внимание исследованию органических D-π-A хромофоров, содержащих на периферии своей π-сопряженной системы фрагмент цианакриловой кислоты и используемых в качестве активного слоя в сенсibilизированных красителем солнечных батареях.

Концепция обработки полупроводников красителями была введена в конце 60-х гг. прошлого века [47]. Это было связано, в первую очередь, со спектральными свойствами

используемых полупроводников, которые поглощали в основном в ультрафиолетовой области спектра, что приводило к низкой эффективности преобразования. Хотя эти ячейки представлялись как многообещающий потенциальный возобновляемый источник энергии, возможность их практического применения не рассматривалась вплоть до 1991 года. В 1991 г. Михаэль Гретцель и сотрудники сообщили о первой эффективной солнечной батарее, сенсibilизированной красителем (DSSC) и которая была изготовлена с использованием красителя, созданного на основе комплекса рутения ( $\text{RuL}_2(\mu\text{-(CN)Ru(CN)L}'_2)_2$ , где L - 2,2'-дипиридин-4,4'-дикарбоновая кислота, L' - 2,2'-дипиридил), закрепленного на нанопористой поверхности  $\text{TiO}_2$ , которая показала высокий КПД - 7.1 до 7.9% (Рисунок 1.2) [48].

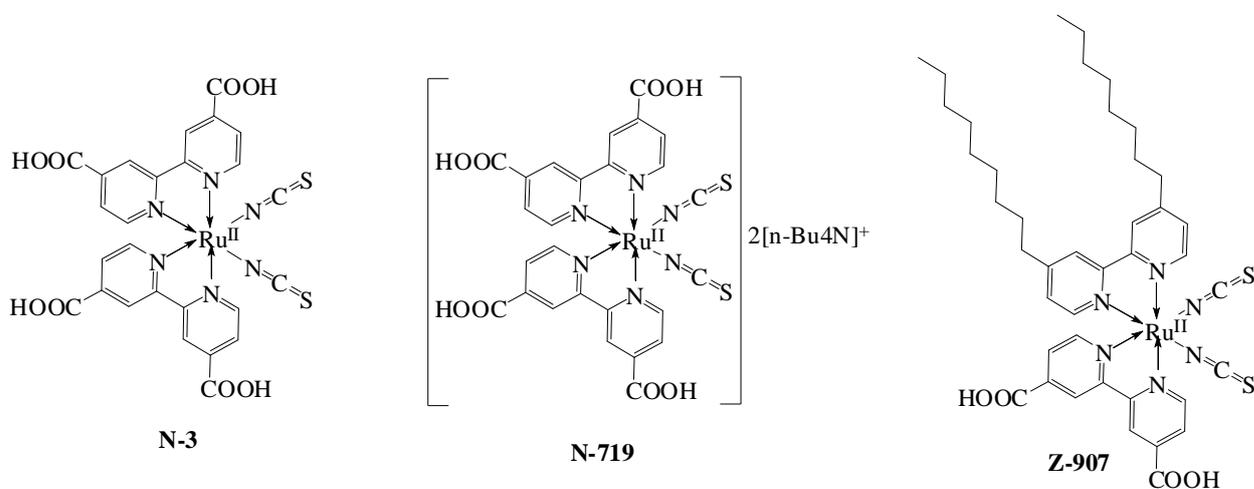


Рисунок 1.2 – Рутениевые красители **N-3**, **N-719** и **Z-907**, применяемые при изготовлении солнечных ячеек (DSSC)

Тем не менее, масштабное применение красителей на основе комплексов рутения ограничено из-за дороговизны соединений рутения, а также значительных затрат на время их синтеза и очистки. Изотиоцианат-анионы, что отмечается многими исследователями, являются самым слабым местом рутениевых красителей, применяемых при изготовлении ячеек, примеры которых показаны на рисунке 2 [49-53].

Делаются попытки заменить их бидентатными циклометаллирующими лигандами – производными 2-фенилпиридина, однако, рутений (II) образует такие комплексы с трудом [49], поэтому приходится использовать лиганды с такими акцепторными заместителями как -F, -CF<sub>3</sub> (Рисунок 1.3). Как результат электродонорные свойства рутениевого комплекса понижаются по сравнению с комплексами, содержащими -N=C=S фрагмент, а эффективность устройства, созданного на их основе, падает.

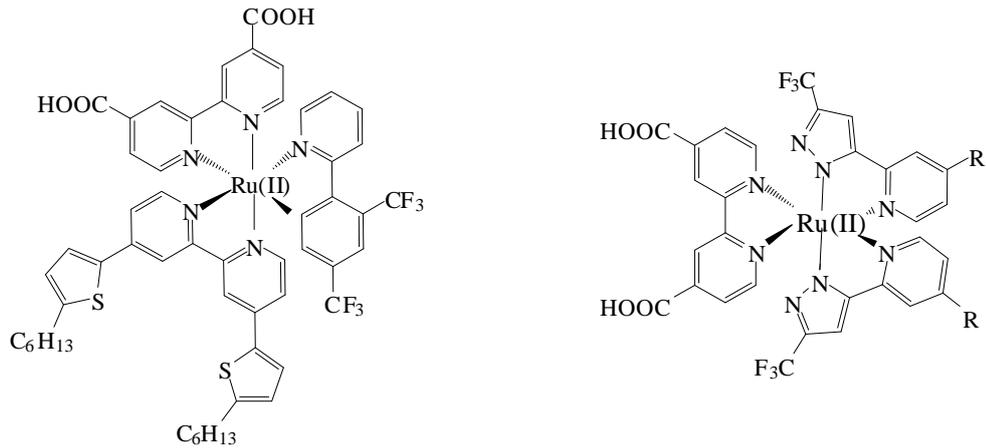


Рисунок 1.3 – Рутениевые красители, содержащие фторированные заместители

На момент появления первых публикаций об иридий-содержащих фотосенсибилизаторах, используемых для использования в DSSC, синтез и исследование возможностей применения рутениевых красителей интенсивно развивались в течение 15 лет. Солнечная батарея (DSSC), изготовленная с использованием первого иридиевого фотосенсибилизатора, давала эффективность всего 1% [54]. Эффективность ячеек Гретцеля, созданных на основе комплексов иридия, пока очень мала и составляет 2.5%. Тем не менее исследователи считают, что такие комплексы могут в конечном итоге заменить комплексы рутения, при этом задача состоит в правильном и систематическом подборе лигандов, чтобы расширить спектр поглощения и увеличить коэффициенты молярного поглощения комплексов Ir(III) [55].

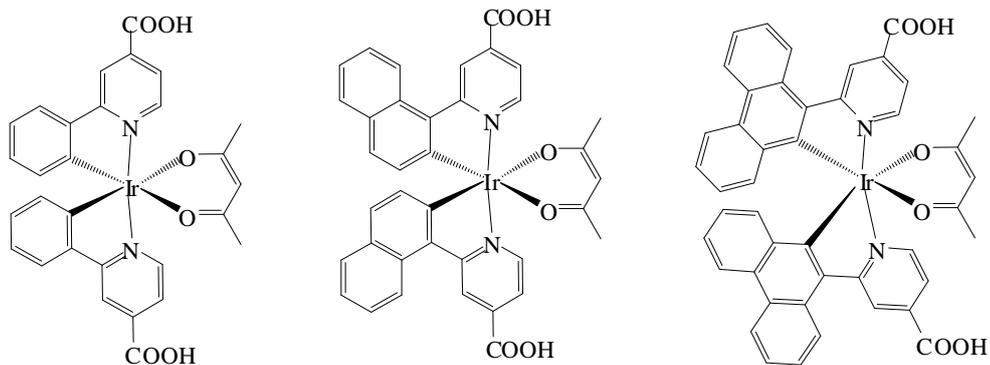


Рисунок 1.4 – Иридиевые красители, применяемые при изготовлении солнечных ячеек

Кванты света в момент их попадания на молекулы красителя поглощаются электронами, в результате чего, электроны переходят в возбужденное состояние и инжектируются в молекулы оксида титана ( $E \sim 4.0 \text{ eV}$ ); образовавшиеся в красителе дырки заполняются электронами вещества электролита, после чего электроны диффундируют к аноду и восстанавливается за счет электронов вещества анода (платина). В качестве электролита обычно используют йод, растворенный в ацетонитриле, и поэтому в ячейке образуется редокс-пара иодид-трийодид ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ). Восстановление молекулы

красителя в первоначальное состояние происходит за счет получения электрона от иодид-аниона, превращая его в молекулу йода, которая, в свою очередь, диффундирует к противоположному электроду, получает от него электрон и снова становится иодид-ионом.

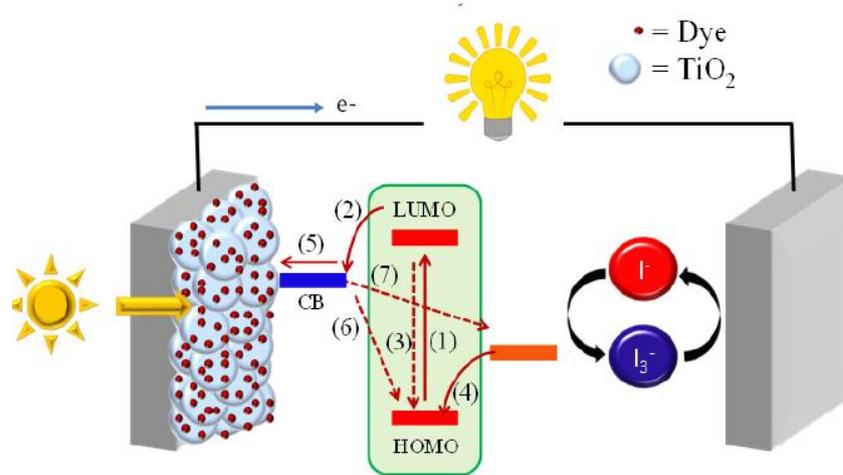


Рисунок 1.5 – Схематическое изображение принципа работы DSSC

Энергетический аспект процессов, происходящих в ячейке Гретцеля, принято рассматривать с точки зрения ММО (метода молекулярных орбиталей) (см. Рисунок 1.6).

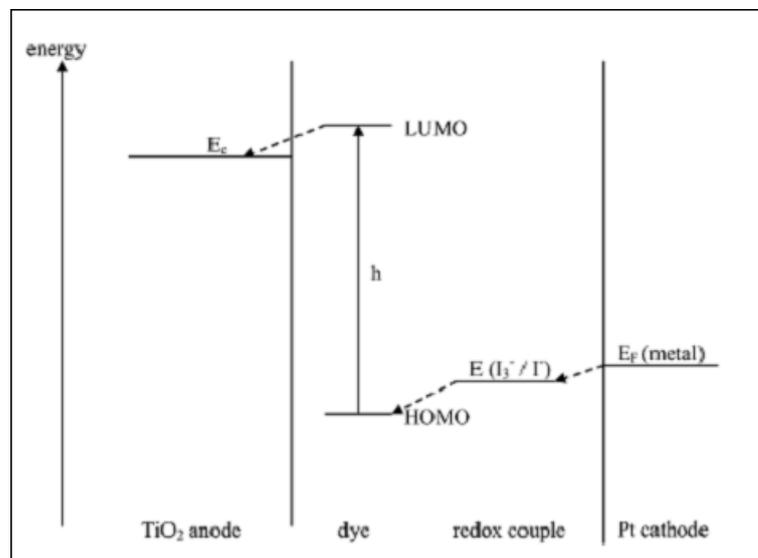


Рисунок 1.6 – Энергетическая схема солнечного фотоэлемента на основе красителя (DSSC)

Для того, чтобы описанные процессы имели место, вещества подбирают таким образом, чтобы энергия LUMO (нижней вакантной молекулярной орбитали) молекулы красителя была выше энергии LUMO молекулы полупроводника, тогда, при поглощении квантов света, электроны HOMO (высшей занятой молекулярной орбитали) молекулы красителя будут возбуждаться, переходя на LUMO не красителя, а полупроводника, т.е. в

более выгодное энергетическое положение [56]. Аналогично подбираются вещества электролита и анода. Процесс регенерации красителя конкурирует с электронной рекомбинацией между полупроводником и красителем, а также между полупроводником и системой окислительно-восстановительной пары [50, 57-59].

Органические красители, которые являются одним из наиболее важных компонентов этих элементов, должны отвечать определенным требованиям для эффективного переноса электронов в зону проводимости  $\text{TiO}_2$  и, следовательно, приводить к эффективному преобразованию энергии. Эти требования состоят в следующем: 1) краситель должен представлять собой стабильное соединение с широким спектром поглощения, поглощающее свет в видимом диапазоне; 2) потенциал ионизации его донорного фрагмента должен быть ниже, чем потенциал окислительно-восстановительной пары  $\text{I}^-/\text{I}^{3-}$  (-4.9 эВ), что обеспечивает эффективную регенерацию красителя, а также стабилизированное состояние с разделенным зарядом; 3) должно быть сильное взаимодействие между  $\text{TiO}_2$  и уровнем LUMO, локализованным вблизи якорной группы красителя, что обеспечивает хорошую электронную связь [60].

Интерес к органическим сенсбилизаторам, не содержащим металл, вырос в последние годы, поскольку эти соединения обладают некоторыми преимуществами по сравнению с другими металлсодержащими сенсбилизаторами. Среди таких преимуществ – более высокие молярные коэффициенты поглощения благодаря эффективным внутримолекулярным  $\pi$ - $\pi^*$  переходам, возможность химической модификации, что позволяет настраивать характер электрохимических свойств, а также изменять ширину запрещенной зоны получаемого красителя уже на стадии синтеза. Многие органические материалы показали отличные характеристики в DSSC устройствах. Их структуры, как правило, включают сильный электронодонорный фрагмент, ковалентно связанный с акцепторным фрагментом. Несколько новых направлений в синтезе красителей для DSSC были использованы для улучшения оптоэлектронных свойств органических красителей. К таким направления относятся

- введение в структуру хромофора объемных донорных фрагментов для блокирования приближения окислительно-восстановительной пары электролита ( $\text{I}^-/\text{I}^{3-}$ ) к поверхности полупроводника с целью подавления процессов рекомбинации электронов;

- разработка новых якорных групп с лучшими оптическими и электрохимическими свойствами, а также более высокой стабильностью по сравнению с карбоксильной группой карбоновых кислот;

- совершенствование аккумуляирования световой энергии за счет расширения спектра поглощения в красной области видимого спектра за счет удлинение цепи  $\pi$ -сопряжения [61-64].

Наиболее распространенным электронодонорным фрагментом в структурах хромофоров, исследованных в настоящее время и используемых в качестве сенсibilizаторов, являются производные трифениламина. Например, авторами работы [64] синтезировано два хромофора D- $\pi$ -A типа (**I** и **II**), используемых как сенсibilizаторы в солнечных батареях (Рисунок 1.7а). В качестве донора электронов в полученных системах использован дифениламиноновый фрагмент, олиготиофеновый фрагмент использован как  $\pi$ -спейсер, остаток цианакриловой кислоты – одновременно как электроноакцепторный фрагмент и как якорная группа для прикрепления молекулы красителя к поверхности  $\text{TiO}_2$ . В соединении **I** использован линейный тиофеновый  $\pi$ -спейсер, в соединении **II** - разветвленный.

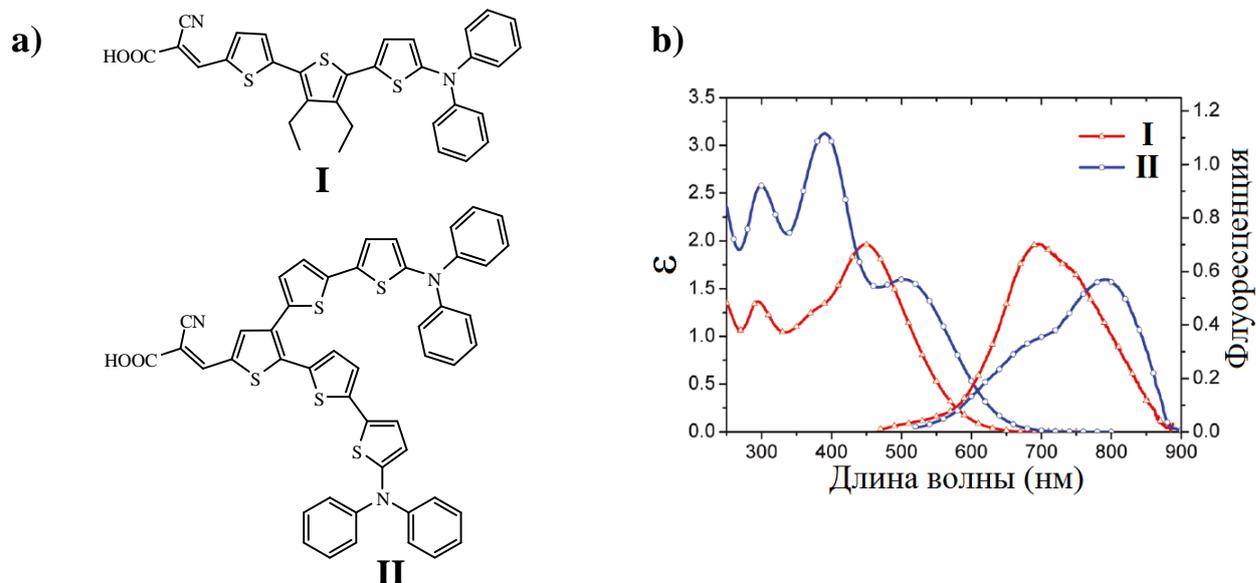
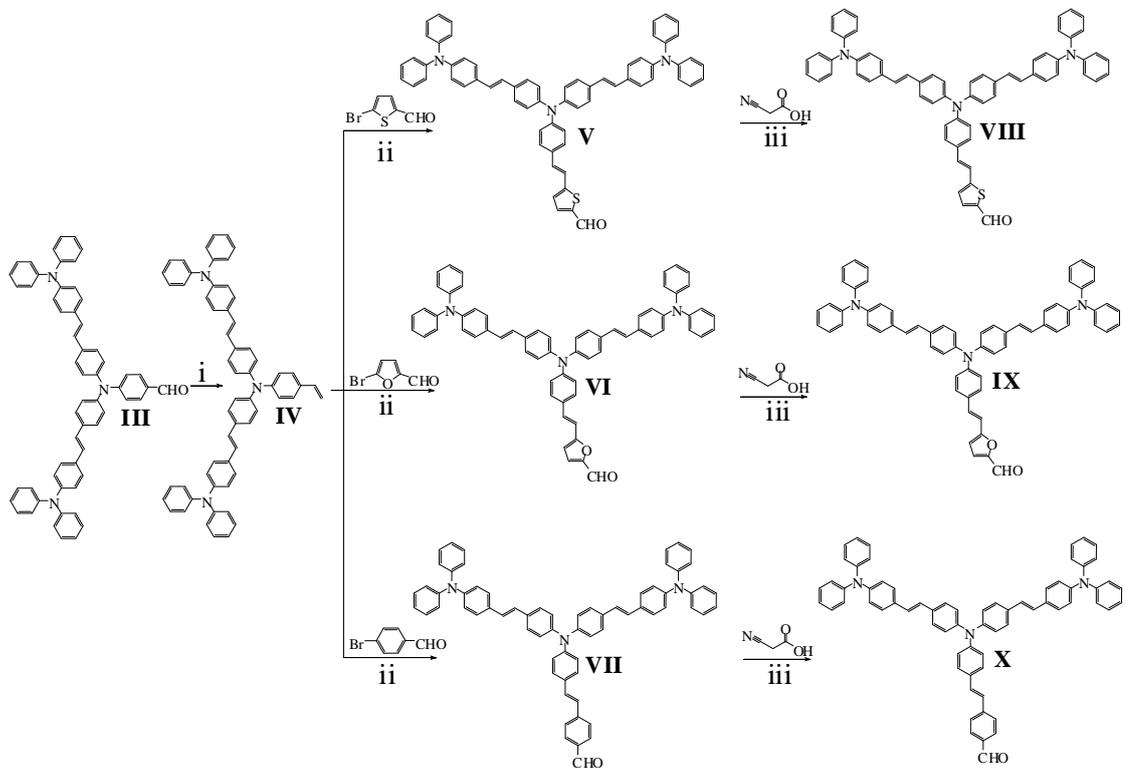


Рисунок 1.7 – Структура соединений **I** и **II** (а) и их УФ спектры поглощения и спектры флуоресценции (б)

В УФ спектрах поглощения хромофора **I** длинноволновый максимум поглощения ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ ) лежит в видимой области при 450 нм ( $\epsilon = 19600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ); его появление объясняется процессом внутримолекулярного переноса заряда, свойственного этому соединению. С другой стороны, максимум поглощения в спектре красителя **II**, связанный с ICT процессом, смещен в длинноволновую область на 53 нм и составил 503 нм, но его коэффициент молярного поглощения намного ниже и равен  $16600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Для обоих хромофоров обнаружено большое значение сдвигов Стокса ( $\Delta\lambda$ ):  $7813 \text{ cm}^{-1}$  (128 нм) для **I** и  $7238 \text{ cm}^{-1}$  (138 нм) для **II**, что свидетельствует о значительных структурных изменениях

при переходе молекулы красителя из основного состояния к возбужденному состоянию и обратно, которые определяют процесс фотоиндуцированного переноса заряда (Рисунок 1.7b). На основе данных, полученных из электрохимических измерений, авторами были определены значения НОМО, которые в этом случае одинаковы для обоих соединений и составили  $-5.19$  В, а также значения LUMO, которые составили  $-3.05$  эВ (**I**) и  $-3.25$  эВ (**II**), что является подходящей величиной для применения этих красителей в DSSC, т.к. значения LUMO значительно выше проводимости  $\text{TiO}_2$  ( $-4.0$  эВ), что обеспечивает эффективный перенос электрона от красителя к  $\text{TiO}_2$ . Фотоэлектрические устройства с красителем **I** показали общую эффективность преобразования  $6.8\%$  при полном солнечном освещении. Фотоэлектрические характеристики разветвленного красителя **II** были хуже из-за меньшей концентрации красителя, осажденного на поверхности  $\text{TiO}_2$ .

J. Jia и соавторы [65] синтезировали и охарактеризовали серию, включающую три D- $\pi$ -A хромофора, в которых дендритный трифениламиновый фрагмент выступает в качестве донора электронов, а тиофеновый, фурановый и бензольный циклы используются как  $\pi$ -спейсеры. Реакция Хека соединения **IV**, предварительно полученного реакцией Виттига из соответствующего альдегида, с 5-бром-фуран-2-карбальдегидом в присутствии  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  привела к получению соединения **V**, из которого далее конденсацией Кнёвенагеля синтезировали соединение **VIII**. Аналогично и с хорошими выходами были получены соединения **IX** и **X** (Схема 1.1).



(i):  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_3]^+\text{T}^-$ ,  $t\text{-BuOK}$ , ТГФ; (ii):  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , ТВАВ, ДМФА,  $110^\circ\text{C}$ ; (iii):  $\text{AcOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OAc}$ ,  $120^\circ\text{C}$ .

Схема 1.1 – Синтез соединений **VIII-X**

В УФ-спектрах соединений **VIII-X** присутствуют три полосы поглощения в области 290-310, 370-420 и 450-525 нм. Полоса поглощения в области 290-310 нм отнесена авторами к  $\pi$ - $\pi^*$  переходу в трифениламиновом фрагменте, полоса 370-420 нм, по мнению авторов, обусловлена делокализованным  $\pi$ - $\pi^*$  переходом, а длинноволновые максимумы поглощения 450-525 нм - результат внутримолекулярного переноса заряда от донорного трифениламинового фрагмента к электроноакцепторному. Показано, что при переходе от хромофора **VIII** к хромофору **X** наблюдается красный сдвиг полосы поглощения, что указывает на то, что фуран и тиофен являются лучшими  $\pi$ -спейсерами по сравнению с бензольным кольцом, поскольку сами по себе являются электроноизбыточными гетероциклами.

Среди DSSC, изготовленных на основе соединений **VIII-X**, есть устройство, созданное с использованием красителя **IX**, включающего фурановое кольцо как  $\pi$ -спейсер. Это устройство демонстрирует плотность тока короткого замыкания  $14.56 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , напряжение разомкнутой цепи 0.71 В и фактор заполнения 0.59%, что подразумевает эффективность преобразования энергии 6.10%. Устройства, sensibilized красителями, включающими тиофеновый (**VIII**) или бензольный (**X**) цикл как  $\pi$ -спейсер, обладали меньшим значением КПД, значение которого составило 5.92% для соединения **VIII** и 4.97% для соединения **X**.

Авторами работы [66] была получена серия новых V-образных хромофоров, содержащих трифениламиновое ядро в качестве  $\pi$ -спейсера, соединяющего электроноакцепторный фрагмент цианоакриловой кислоты с полициклическими донорными структурами, такими как *N*-замещенный карбазол, трифениламин, 9,9-диалкилфлуорен и пирен.

Кросс-сочетание, выполненное в условиях реакции Соногаширы, приводило к образованию соответствующих альдегиднов (**XIII-XVI**), результатом их конденсаций Кнёвенагеля с цианоакриловой кислотой стало образование целевых sensibilizаторов **XVII-XX** (Схема 1.2). Кроме того, замена пиперидина, используемого в качестве основного катализатора в конденсации Кнёвенагеля, на каталитическую систему  $\text{AcONH}_4/\text{AcOH}$ , обладающую кислотными свойствами, значительно облегчало процедуру выделения целевых красителей.

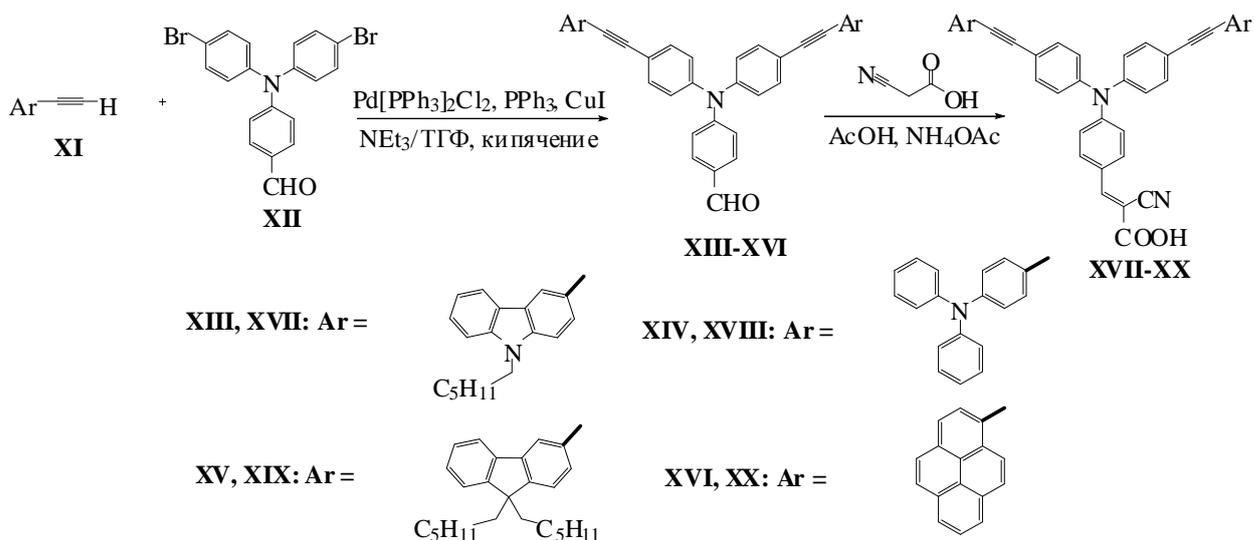


Схема 1.2 – Синтез соединений **XVII-XX**

Оказалось, что природа донорного фрагмента существенно повлияла на эффективность синтезированных сенсбилизаторов, среди которых краситель **XVII**, созданный на основе *N*-гексилкарбазола, продемонстрировал более высокий КПД - 4.04%, что можно объяснить синергическим (взаимно усиливающим) эффектом донора и  $\pi$ -спейсера, который улучшил одновременно и  $V_{oc}$ , и  $J_{sc}$ .

В работе [67] были разработаны и синтезированы для солнечных батарей DSSC три новых органических красителя на основе хиноксалина (**XXIX-XXXI**), содержащих тиофен, 3,4-этилендиокситиофен (EDOT) и циклопентадитиофен (CPDT) в  $\pi$ -сопряженной системе, соответственно (Схема 1.3). Первая стадия при получении всех трех красителей состояла в кросс-сочетании 5,8-дибром-2,3-дифенилхиноксалина **XXI** с 4-формилфенилборной кислотой в условиях реакции Сузуки, в результате было получено основное исходное соединение - альдегид **XXII**. Далее кросс-сочетанием в условиях реакции Стилле с различными арилстаннанами были получены альдегиды **XXIII-XXV**, бромированием которых и последующим кросс-сочетанием полученных бромсодержащих соединений в условиях реакции Сузуки с 4-[*N,N*-ди(4-*R*-фениламино)]фенилборной кислотой были получены альдегиды **XXVI-XXVIII**, обладающие протяженной системой сопряжения. Их дальнейшая конденсация с цианоуксусной кислотой в условиях реакции Кнёвенагеля приводила к образованию красителей **XXIX-XXXI** (Схема 1.3).

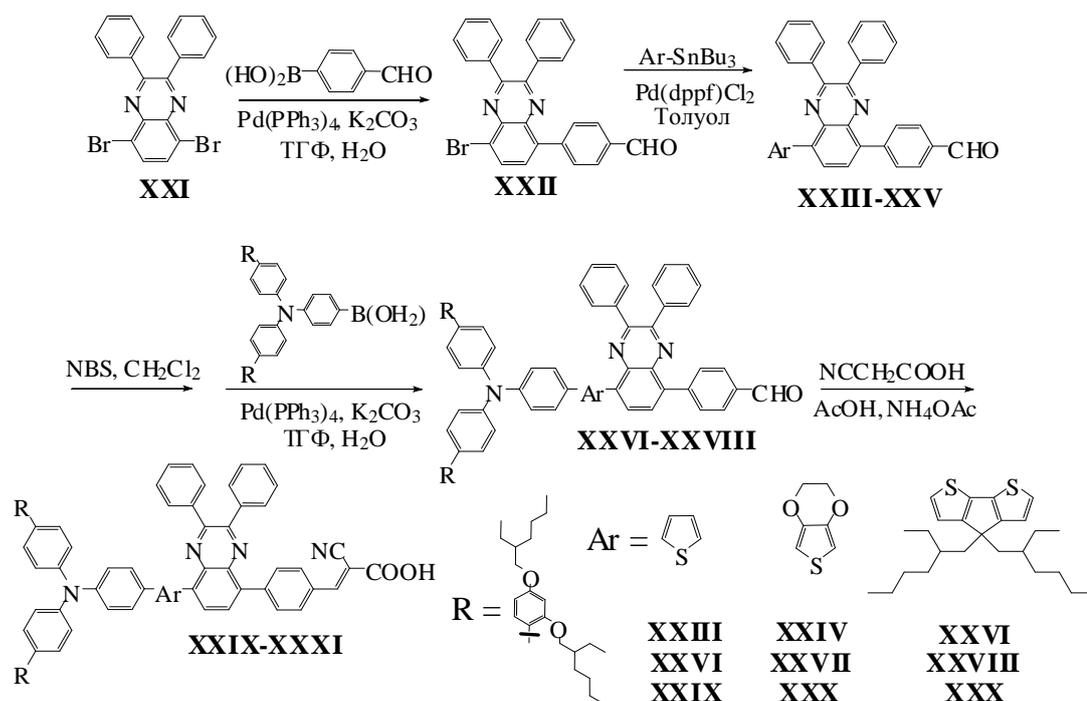


Схема 1.3 – Синтез соединений **XXIX-XXXI**

В отличие от традиционных красителей типа донор- $[\pi$ -спейсер]-акцептор (D- $\pi$ -A), асимметричный  $\pi$ -мостик с обеих сторон хиноксалина обеспечивает большую гибкость при тонкой настройке спектров поглощения и уровней энергии НОМО/LUMO получающихся молекул.

При изменении природы  $\pi$ -мостика [Ar] между объемным электронодонорным трифениламиновым фрагментом и хиноксалиновой группой происходило изменение величины потенциала начала окисления ( $E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ ), который характеризует изменение энергии НОМО: (номер,  $E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ ) **XXIX** (0.88 В), **XXX** (0.79 В) и **XXXI** (0.72 В). Показано, что энергия низшей свободной молекулярной орбитали (LUMO) оставалась практически неизменной, что следует из значений, полученных по формуле  $E_{\text{LUMO}} = (E_{\text{g}}^{\text{opt}} - E_{\text{НОМО}})$ , где  $E_{\text{g}}^{\text{opt}}$  – оптическая ширина запрещенной зоны, полученная из значений длины волны начала поглощения ( $\lambda_{\text{onset}}$ ): **XXIX** (-1.19), **XXX** (-1.20) и **XXXI** (-1.20 В).

Интересно отметить, что солнечная батарея (DSSC), построенная с использованием красителя **XXIX**, обладающего самым глубоким уровнем НОМО, показал наименьшее значение КПД  $\sim 7.1$ , электролит -  $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+/3+}$ . DSSC, созданная на основе хромофора **XXX**, демонстрирует самое высокое значение КПД – 8.37% (электролит – тот же), этот хромофор обладает наиболее широкой областью поглощения, кроме того, его способности к регенерации лучше. Во всех случаях окислительно-восстановительная ячейка с использованием электролита  $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+/3+}$  обеспечивает лучшие характеристики солнечного элемента по сравнению с ячейками, в которых электролитом служит  $\Gamma/\Gamma^{3-}$ .

N. Zhou и его коллеги [68] описали синтез серии не содержащих металл органических сенсбилизаторов (**XXXIII-XXXVI**), в которых в качестве центрального  $\pi$ -спейсера использован жесткий плоский тетратиеноаценовый фрагмент (Рисунок 1.8).

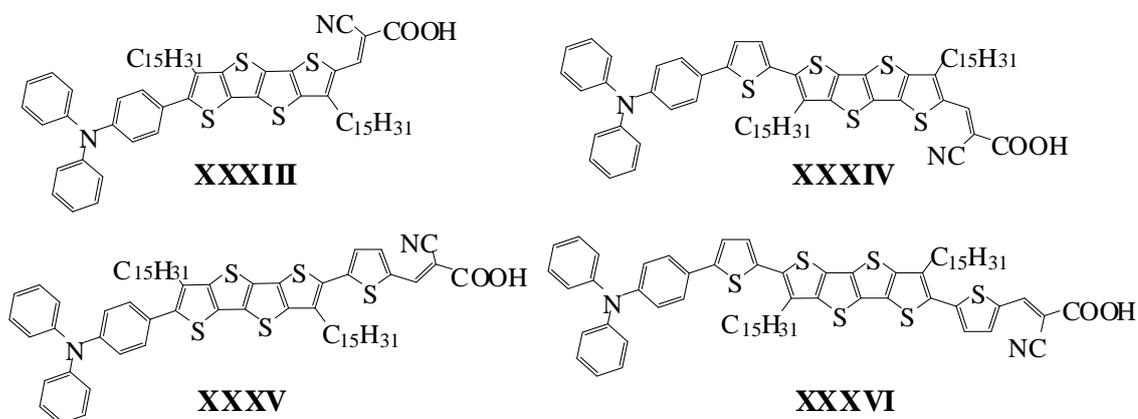


Рисунок 1.8 – Структура соединений **XXXIII-XXXVI**

Удлинение цепи  $\pi$ -сопряжения за счет введения дополнительных тиофеновых звеньев или со стороны донора, или со стороны акцептора, или с обеих сторон уменьшало величину соответствующих запрещенных зон в следующем порядке: **XXXIII** (2.18 эВ) > **XXXIV** (2.08 эВ) = **XXXV** (2.08 эВ) > **XXXVI** (2.04 эВ), а также привело к расширению полосы поглощения. Однако их характеристики значительно различались в зависимости от местонахождения тиофеновой части – между донором и центральным ядром (хромофор **XXXIV**), акцептором и центральным ядром (хромофор **XXXV**), либо с обеих сторон от центрального ядра (хромофор **XXXVI**). Добавление тиофенового фрагмента между донором и  $\pi$ -спейсером нарушило плоскостное строение активной зоны, что обычно затрудняет инжекцию заряда, а это в свою очередь, приводит к снижению эффективности инжекции. Напротив, встраивание тиофена непосредственно между акцептором и  $\pi$ -спейсером несколько улучшило плоскостность красителя и его ориентацию на  $\text{TiO}_2$ , что привело к повышению эффективности инжекции электронов и плотности загрузки красителя на поверхности  $\text{TiO}_2$ . Солнечный элемент на основе **XXXV** показал КПД 10.1% ( $V_{oc} = 0.833$  В,  $J_{sc} = 16.5$   $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ).

Ранее сообщалось, что органические красители, содержащие несколько якорных  $\text{COOH}$  групп, являются перспективными фотосенсибилизаторами для DSSC по сравнению с красителями с одной якорной группой, из-за большего числа путей извлечения электронов из донора электронов. Кроме того, введение в молекулу красителя двух и более якорных групп может в значительной степени изменить их спектры поглощения, уровни энергии, увеличить коэффициенты молярного поглощения. Таким образом, может быть улучшена светопоглощающая способность и, значит, более легкий перенос

электронов по всей длине сопряженной системы молекулы. Красители с двумя якорными группами давали бы больше шансов для инжекции электрона в электрод  $\text{TiO}_2$  [69]. Так, Lee и соавторы [70] синтезировали многоякорный сенсibilизатор на основе трифениламина для повышения стабильности и эффективности преобразования. Были получены трифениламины, содержащие различное количество якорных  $-\text{COOH}$  групп, для определения корреляции между количеством групп сцепления и фотоэлектрическими свойствами полученных фотосенсibilизаторов (Рисунок 1.9).

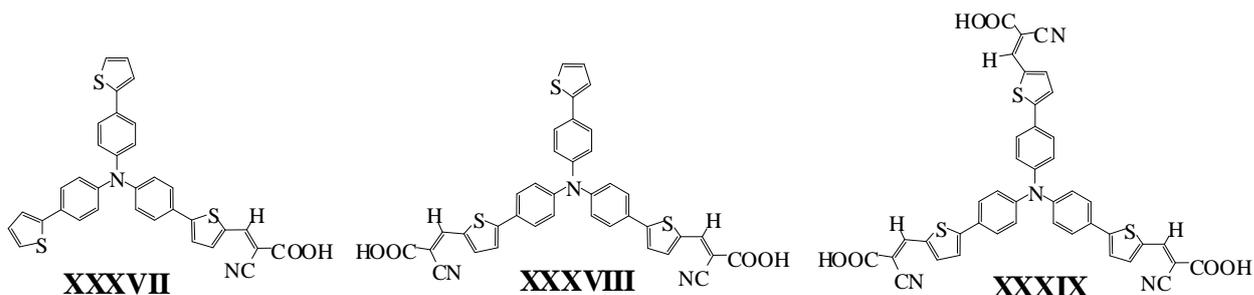


Рисунок 1.9 – Структура соединений **XXXVII-XXXIX**

В УФ-спектрах максимальная длина полосы поглощения ( $\lambda_{\text{max}}$ ) содержащего только одну карбоксильную группу хромофора **XXXVII**, относящаяся к  $\pi-\pi^*$  переходу наблюдалась при 419 нм ( $\epsilon = 3.84 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Значения  $\lambda_{\text{max}}$  и  $\epsilon$ , найденные для соединения **XXXVIII**, содержащего две якорные группы, составили соответственно 421 нм и  $5.12 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Хромофор **XXXIX**, содержащий три якорных  $-\text{COOH}$  групп, демонстрирует батохромный сдвиг в спектре поглощения по сравнению со спектрами соединений **XXXVII** и **XXXIX** ( $\lambda_{\text{max}} = 436 \text{ нм}$ ). Коэффициент молекулярного поглощения хромофора **XXXIX** является самым высоким в этой серии красителей и составляет  $7.86 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , что может улучшить эффективность поглощение света органическим красителем в DSSC, построенной на основе этого красителя. Солнечная батарея, созданная с использованием соединения **XXXIX**, содержащего три якорных группы, показала самые высокие фотоэлектрические характеристики по сравнению с устройствами, созданными на основе хромофоров **XXXVII** и **XXXVIII**. Значения  $J_{\text{sc}}$ ,  $V_{\text{oc}}$  и FF, найденные для устройства с использованием красителя **XXXIX**, составили  $13.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 0.65 В и 72%, соответственно, что дает значение КПД равное 6.3%. Для устройств, созданных с использованием красителей **XXXVII** и **XXXVIII**, КПД составил 4.9% и 6.1% соответственно. Кроме того, использование хромофора **XXXIX** приводит к значительному увеличению времени жизни электронов за счет подавления рекомбинации зарядов, что связано с высокой адсорбцией красителя на поверхности  $\text{TiO}_2$  за счет присутствия в соединении трёх якорных  $-\text{COOH}$  групп.

Большое количество работ посвящено синтезу хромофоров D-π-A типа, включающих вместо/кроме трифениламинаового фрагмента, другие донорные фрагменты, например, карбазольный, фенотиазинный, флуореновый, индольный, индолиновый, порфириновый и др. Например, авторами работы [71] были синтезированы четыре хромофора на основе индоло[2,1-*b*]карбазола (Схема 1.4). Для создания C-N связи было использовано *N*-ариллирование 5,7-дигидро-7,7-диметилиндено[2,1-*b*]карбазола **XL** с помощью 1,4-дибромбензола в присутствии катализаторов платиновой группы. В результате был получен бром-содержащий гетероцикл **XLI**. Кросс-сочетанием соединения **XLI** и арилборных кислот в условиях реакции Сузуки получены альдегиды **XLII-XLIII**, последующая конденсация которых с циануксусной кислотой приводила к получению хромофоров **XLIV** и **XLV**. Соединения **XLIX** и **L** получены аналогично соединениям **XLIV** и **XLV** из *N*-фенил-инденокарбазола **XLVI** (Схема 1.4).

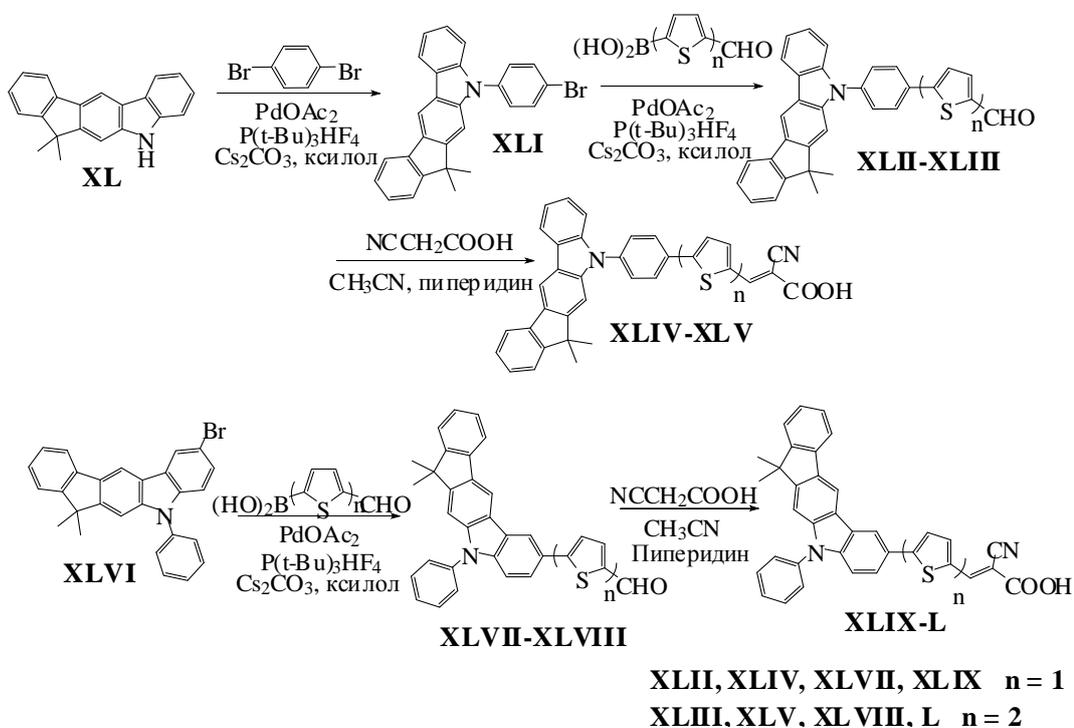


Схема 1.4 – Синтез соединений **XLIV-XLV** и **XLIX-L**

В УФ спектрах поглощения соединений **XLIV-XLV** и **XLIX** и **L** (Рисунок 1.10) наблюдаются две полосы поглощения в области 300-350 нм, которые относятся к  $\pi$ - $\pi^*$  переходам. Возникновение других комбинированных широких полос поглощения при 393, 426, 412 и 424 нм связано с процессом внутримолекулярного переноса заряда. За счет того, что в структуре хромофора присутствуют индено[2,1-*b*]карбазольный фрагмент, молярные коэффициенты поглощения всех этих красителей оказались существенно выше, чем у карбазол-содержащих хромофоров (**XLIV** = 41257, **XLV** = 23849, **XLIX** = 35141, **L** = 26667  $M^{-1}cm^{-1}$ ).

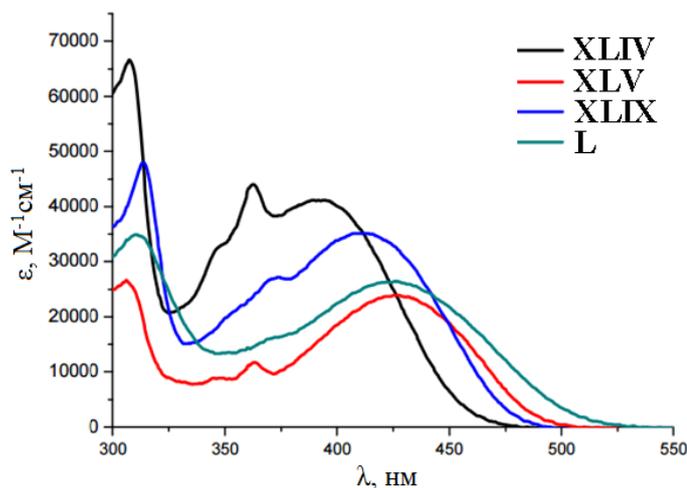


Рисунок 1.10 – Спектры поглощения растворов соединений **XLIV-XLV** и **XLIX-L** в ТГФ

Значения энергий LUMO, полученные на основе проведенных методом ЦВА электрохимических измерений, варьировались от -3.27 до -2.82 эВ. Эти значения выше, чем уровень энергии зоны проводимости  $\text{TiO}_2$  (-4.0 эВ), что свидетельствует о энергетически выгодной инжекции электронов из красителя в зону проводимости  $\text{TiO}_2$ . Значения энергий HOMO этих красителей лежат в диапазоне от -5.72 до -5.51 эВ, что ниже энергетического уровня окислительно-восстановительной пары  $\Gamma/\Gamma^{3-}$  (-4.9 эВ).

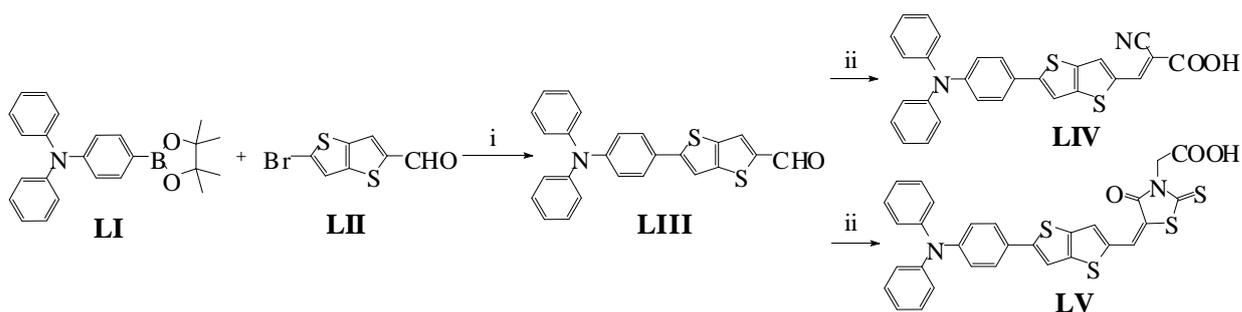
Также было показано что расположение  $\pi$ -спейсера у атома азота инден[2,1-*b*]карбазольного ядра (хромофоры **XLIV-XLV**) приводило к более эффективному светопоглощению, что, в свою очередь, вызывало увеличение плотности тока короткого замыкания и напряжение холостого хода. Среди всех синтезированных хромофоров этой серии хромофор **XLIX** продемонстрировал самую высокую эффективность преобразования энергии 5.97% ( $V_{oc} = 710$  мВ,  $J_{sc} = 12.34$   $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , FF = 68%).

## 1.2 Применение роданинуксусной кислоты в сенсibilизированных красителем солнечных батареях.

По сравнению с органическими красителями, включающими остаток цианоуксусной кислоты, красители, содержащие остаток роданинуксусной кислоты как акцептора электронов, обладают лучшими оптическими свойствами, в частности, их поглощение происходит в более длинноволновой области спектра, что, скорее всего, связано с эффективным внутримолекулярным переносом заряда в таких соединениях. Эти факторы приводят к увеличению эффективности поглощения света [72]. Так, например, в работе [73] описаны два трифениламиновых красителя, содержащих тиено[3,2-*b*]тиофен в качестве  $\pi$ -спейсера и остатки цианоуксусной и роданинуксусной кислот - в качестве терминальных электроноакцепторных фрагментов. Наличие в структуре такого фрагмента как тиено[3,2-*b*]тиофен способствует увеличению эффективности переноса заряда, кроме

того, такие соединения обычно обладают более низкой энергией релаксации геометрической и электронной структуры, меняющейся в процессе окисления по сравнению с соединениями, содержащими битиенильный фрагмент [74-75].

Для синтеза хромофоров этой серии, включающих фрагмент роданинуксусной кислоты, авторами первоначально был получен альдегид **LIII**, для чего была использована реакция Сузуки, а именно, взаимодействие эфира борной кислоты **LI** с 5-бромтиен[3,2-*b*]тиофен-2-карбальдегидом **LII** (Схема 1.5). Затем, конденсацией Кневенагеля альдегида **LIII** с цианоксусной кислотой или с роданинуксусными кислотами получены с хорошими выходами целевые хромофоры **LIV** и **LV**.



(i): 1,2-диметоксиэтан, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, EtOH; (ii): NCCH<sub>2</sub>COOH, пиперидин, EtOH; (ii) роданин-3-уксусная или циануксусная кислота, пиперидин, EtOH.

Схема 1.5 – Синтез соединений **LIV-LV**

На основе данных, полученных в процессе электрохимического окисления (ЦВА метод), были рассчитаны значения энергий НОМО для синтезированных хромофров, которые составили -5.07 (**LIV**) и -5.03 эВ (**LV**), что меньше энергии окислительно-восстановительной пары  $3\Gamma/\Gamma^{3-}$  (-4.9 эВ). Это указывает на то, что окисленным формам красителей, образованных в процессе отдачи (инъекции) электронов в зону проводимости TiO<sub>2</sub>, будет термодинамически выгодно принимать электроны от иодид анионов, таким образом обеспечивая движущую силу, достаточную для эффективной регенерации красителя в устройстве. Уровни LUMO красителей составили -2.69 (**LIV**) и -2.88 эВ (**LV**), что выше, чем зона проводимости TiO<sub>2</sub> (-4.0 эВ), это указывает на то, что инъекция электронов из возбужденной молекулы в зону проводимости TiO<sub>2</sub> является энергетически выгодной (Рисунок 1.11).

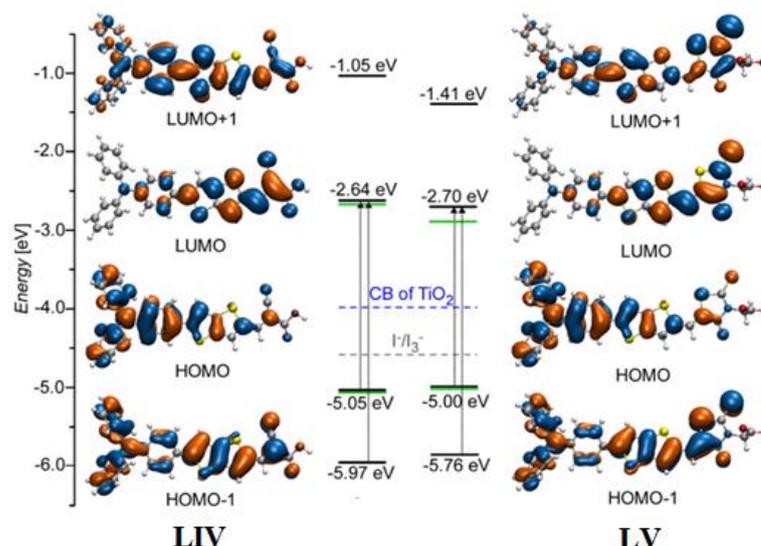


Рисунок 1.11 – Энергетические уровни HOMO и LUMO соединений **LIV-LV**, а также их визуализация, полученная методом DFT (DFT/B3LYP)

В спектрах поглощения и испускания соединений **LIV** и **LV**, как и ожидалось, наблюдается значительный батохромный сдвиг полос из-за большего сопряжения 4-оксо-2-тиоксотиазолидинового кольца по сравнению с цианоксусной группой. Таким образом, соединение **LV** демонстрирует красное смещение 54 нм в спектрах поглощения и 79 нм в спектрах испускания по сравнению с красителем **LIV**, содержащим фрагмент цианоксусной кислоты.

Сравнение устройств, использующих красители **LIV** и **LV**, показывает, что фотоэлектрические характеристики значительно улучшаются при замене фрагмента роданинуксусной кислоты на фрагмент цианоксусной кислоты, при этом эффективность преобразования энергии солнечного элемента на основе цианоксусного красителя **LIV** в 10 раз выше, чем у роданинового красителя **LV**. Очень низкое значение КПД ( $\eta$ ), демонстрируемое красителем **LV**, содержащим фрагмент роданинуксусной кислоты в качестве акцепторной/якорной группы ( $\eta = 0.35\%$ ), могут быть связаны с уменьшением плотности тока короткого замыкания ( $J_{sc} = 0.97 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). Известно, что этот параметр связан с передачей электронов от молекулы красителя-сенситизатора в зону проводимости  $\text{TiO}_2$ . Более низкое значение фотоэлектрических характеристик, наблюдаемых при использовании роданинуксусной кислоты как терминального фрагмента, может быть объяснено неэффективной инжекцией электронов из молекулы фотовозбужденного красителя в зону проводимости  $\text{TiO}_2$ , что, скорее всего, вызвано тем, что электронная плотность LUMO в молекуле такого красителя сконцентрирована на карбонильной и тиокарбонильной группах и изолирована от якорной  $-\text{COOH}$  группы

метиленовым звеном, присутствие которого разрывает сопряжение между роданиновым кольцом и карбоксильной якорной группой.

В работе [76] представлен синтез трех хромофоров **LVI-LVIII**, предназначенных для использования в сенсibilизированных красителем солнечных батареях (DSSC). Все синтезированные хромофоры включают в свой состав паразамещенный трифениламинный фрагмент как электронодонорный блок, который соединен различными сопряженными  $\pi$ -спейсерами с роданинуксусной кислотой, содержащей якорную карбоксильную группу (Рисунок 1.12).

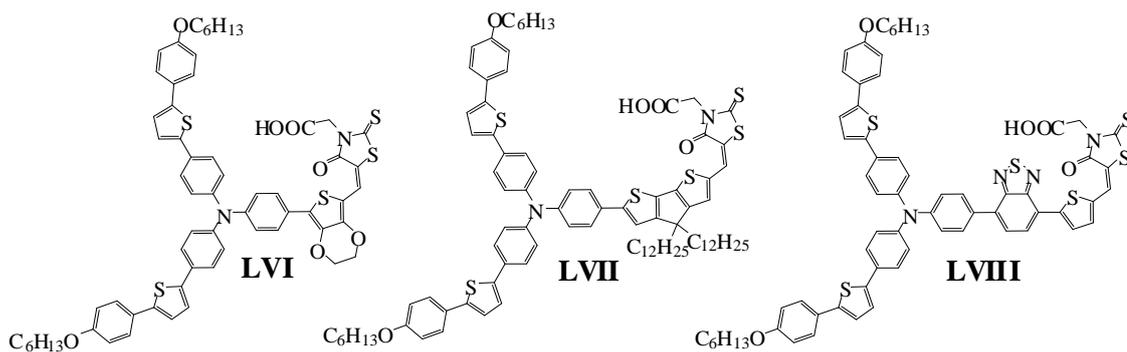


Рисунок 1.12 – Структура соединений **LVI-LVIII**

Все молекулы характеризуются поглощением в довольно широком диапазоне 350 - 650 нм, что характерно для подобных структур. УФ-спектры соединений **LVI**, **LVII** и **LIII** демонстрируют полосы поглощения в видимой области спектра соответственно при 537, 565 и 530 нм, появление которых вызвано внутримолекулярным переносом заряда. Значительный красный сдвиг пика поглощения от 537 нм в область 565 нм при переходе от хромофора **LVII** к красителю **LVI** обусловлен наличием циклопентадитиофенового фрагмента в соединении **LVII**, использованного в этом случае в качестве  $\pi$ -спейсера. Кроме того, все соединения обладают высоким коэффициентом молярного поглощения, их величина составляет  $10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (Рисунок 1.13а).

В цикловольтамперограммах красителей **LVI-LVIII** присутствуют обратимые пики окисления, которые связаны с отщеплением электрона от amino-группы фрагмента. На основе полученных данных найдено, что значения HOMO составили -5.48 (**LVI**), -5.27 (**LVII**) и -5.40 эВ (**LVIII**), что способствует эффективной регенерации красителя. Значения LUMO уровней составили -3.42 (**LVI**), -3.30 (**LVII**) и -3.42 эВ (**LVIII**), соответственно, что выше зоны проводимости в ZnO (-4.3 эВ), использованного в этой работе в качестве полупроводника, а это способствует эффективной инжекции электронов в его слой (Рисунок 1.13b).

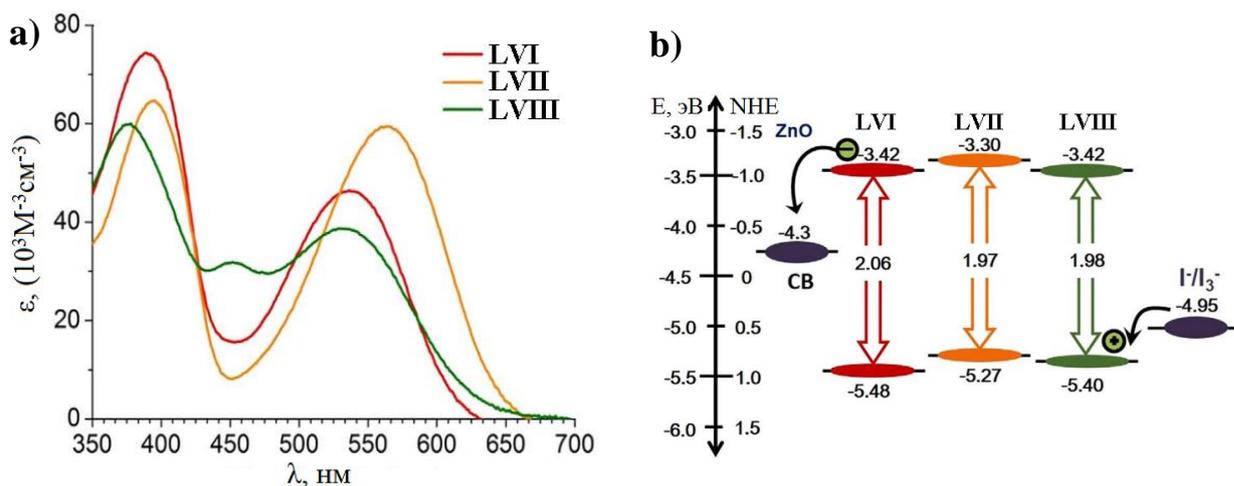


Рисунок 1.13 – Спектры поглощения растворов соединений **LVI-LIII** в хлороформе (a) а также схема уровней энергии НОМО и LUMO соединений **LVI-LIII**, показывающая инжекцию электронов на ZnO и регенерацию красителя  $I/I_3^-$  электролитом (b)

Кроме того, фотоэлектрические устройства, созданные на основе полученных красителей, с использованием ZnO в качестве полупроводника, демонстрируют более низкие значения  $V_{oc}$ , по сравнению с мезопористыми пленками  $TiO_2$ . В отличие от  $V_{oc}$ , значение  $J_{sc}$  для всех красителей значительно выше при использовании ZnO по сравнению с  $TiO_2$ , что можно объяснить лучшим переносом электронов от красителей **LVI-LIII** в проводящую зону ZnO и более эффективным поглощением света этими же красителями ( $\epsilon$   $10^3 M^{-1} cm^{-1}$ )

У. Яо и соавторы [77] разработали два новых красителя на основе карбазола как донора электронов и роданинуксусной кислоты как акцептора, сопряженных между собой с помощью фенотиазинового  $\pi$ -спейсера. Для формирования  $\pi$ -спейсера на первой стадии был получен *N*-гексилфенотиазин **LV**, его последующим формилированием по Вильсмейеру-Хааку и бромированием *N*-бромсукцинимидом (Схема 1.6) получали 7-бром-10-гексил-10*H*-фенотиазин-3-карбальдегид **LVII**. Далее кросс-сочетанием альдегида **LVII** в условиях реакции Сузуки 7 с 3-(9*H*-карбазол-9-ил)фенилборной кислотой или с 4-(9*H*-карбазол-9-ил)фенилборной кислотой были получены альдегиды **LVIII-LIX**, конденсация Кнёвенагеля которых с роданинуксусной кислотой приводила к образованию целевых красителей **LX** и **LXI**.

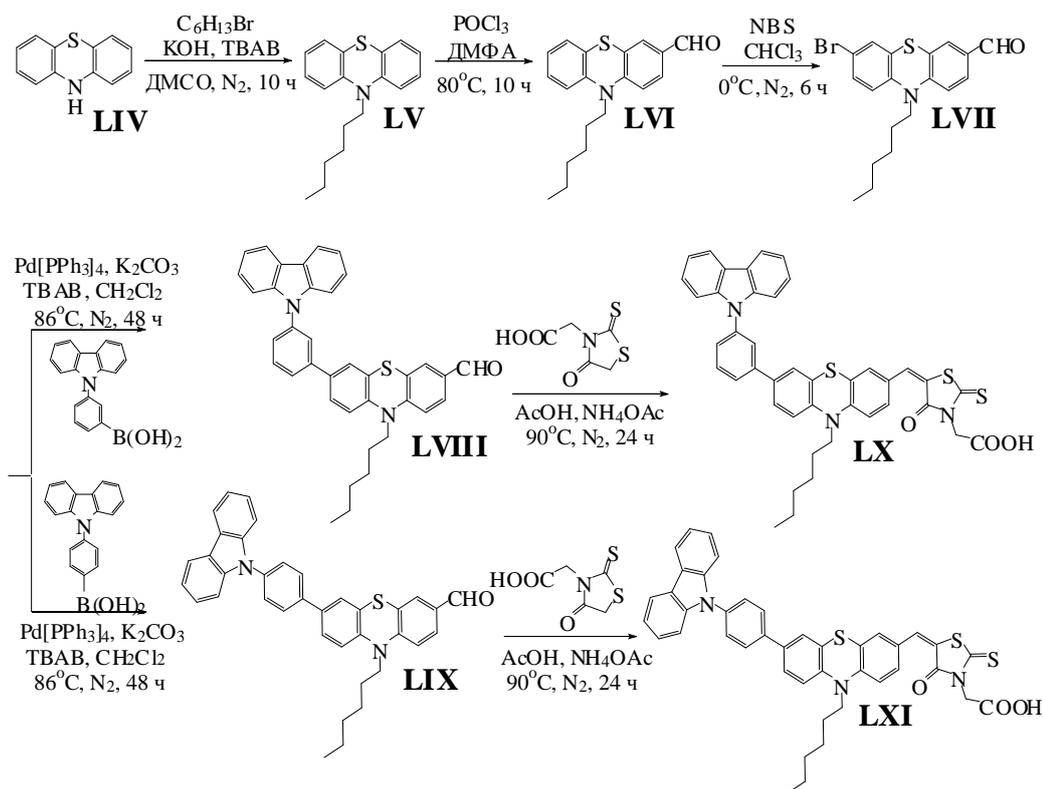


Схема 1.6 – Синтез соединений **LX-LXI**

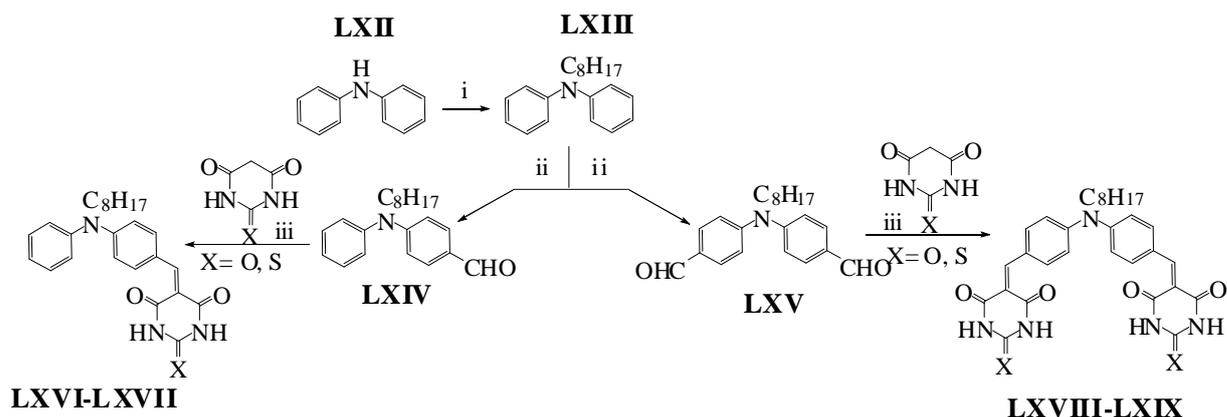
В спектрах поглощения обоих красителей присутствуют две полосы поглощения при 240-400 нм, относящиеся к  $\pi$ - $\pi^*$  электронным переходам в сопряженной системе молекулы красителя. Длинноволновые максимумы поглощения при 486 нм (**LX**) и 493 нм (**LXI**) соответствуют внутримолекулярному переносу заряда, при этом значения коэффициента молярного поглощения  $\epsilon$  равны соответственно 12100 и 18900  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Как и ожидалось, нахождение карбазольного фрагмента в пара-положении бензольного кольца приводит к батохромному сдвигу максимума поглощения, а также к увеличению коэффициента молярного поглощения, указывая на то, что линейный тип сопряжения дает более оптимизированную с точки зрения эффективности  $\pi$ -сопряженную структуру. Найденные на основе данных ЦВА значения НОМО для **LX** и **LXI** составили -5.25 (**LX**) и -5.13 эВ (**LXI**), что значительно ниже, чем окислительный потенциал у электронной пары  $\text{G}^{\cdot-}$ . Значения энергии LUMO, равные -3.12 и -3.05 эВ, обеспечивают эффективную инжекцию электронов из молекулы красителя в зону проводимости  $\text{TiO}_2$ . Устройства DSSC с красителем **LXI** показали высокий КПД 5.57% с плотностью тока короткого замыкания ( $J_{\text{sc}}$ ) 15.12  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , значение которого выше чем у устройства, созданного с использованием красителя **LX**, что обусловлено более сильным светопоглощением красителя **LXI**, эффективной инжекцией электронов от молекулы красителя в молекулу  $\text{TiO}_2$  и более низкой скоростью рекомбинации самого красителя, что приводит к росту КПД устройства.

Стоит отметить, что в подавляющем большинстве случаев значения эффективности преобразования поглощённого света в электрический ток в DSSC устройствах на основе  $\text{TiO}_2$  с органическими красителями, содержащими роданинуксусную кислоту в качестве акцептора электронов, являются относительно низкими, что приводит к неудовлетворительным фотоэлектрическим характеристикам, что, скорее всего, связано с недостаточным сопряжением между роданиновым кольцом и карбоксильной якорной группой из-за наличия метиленового звена в структуре этого фрагмента [72]. Таким устройствам свойственны следующие недостатки: 1) нет тесного перекрытия между LUMO органического красителя, содержащего фрагмент роданинуксусной кислоты, и зоны проводимости  $\text{TiO}_2$ , что приводит к инжекции электронов на поверхности  $\text{TiO}_2$  с низкой эффективностью и быстрой рекомбинацией зарядов; 2) метиленовая группа роданинуксусной кислоты приводит к горизонтальному расположению молекулы красителя относительно поверхности  $\text{TiO}_2$ , что приводит к более легкой рекомбинации электронов зоны проводимости с окисленным сенсibilизатором и электролитом [72].

### **1.3 Применение барбитуровой и тиобарбитуровой кислот в качестве акцепторных фрагментов в сенсibilизированных солнечных батареях.**

Среди различных электроноакцепторных якорных фрагментов, применяемых в DSSC, барбитуровая и тиобарбитуровая кислоты являются одними из часто используемых структур, поскольку они содержат активные функциональные NH/OH/SN группы, которые способствуют эффективному связыванию сенсibilизатора с поверхностью  $\text{TiO}_2$  [78]. Кроме того, барбитуровая и тиобарбитуровая кислоты обладают достаточно сильным электроноакцепторным характером, благодаря этим свойствам, данные структуры активно используются при разработке и в синтезе различных хромофоров, применяемых в качестве активных слоев в солнечных батареях сенсibilизированных красителем.

Например, за счет введения в структуру красителя дифениламинового фрагмента в качестве донора электронов, а фрагментов барбитуровой или тиобарбитуровой кислот - в качестве акцептора электронов удалось добиться хорошей эффективности работы DSSC устройства [79]. Для синтеза моно- и би-якорных красителей на первой стадии алкилированием дифениламина авторы получили *N*-октил-дифениламин **LXIII** (Схема 1.7). Далее его моно- или бис-формилированием по Вильсмейеру-Хааку были синтезированы моно и диальдегиды **LXIV** и **LXV**. Конденсацией Кнёвенагеля альдегидов **LXIV** и **LXV** с барбитуровой и тиобарбитуровой кислотами кипячением в абсолютном этаноле в отсутствие катализатора были получены целевые моно- и би-якорные хромофоры **LXVI-LXIX**.



(i) 1-бромоктан, NaOH, ДМСО, 110°C. (ii) POCl<sub>3</sub>, ДМФА, 95°C. (iii) ДМФА, POCl<sub>3</sub>, 95–100°C, 4 h (iv) EtOH, 55°C, 5 h, (v) EtOH, 55°C, 5 h.

Схема 1.7 – Синтез соединений **LXVI-LXIX**

В УФ спектрах поглощения моно-якорных хромофоров **LXVI-LXIX**, содержащих барбитуровую или тиобаритуровую кислоту, присутствует полосы поглощения при 451 (**LXVI**) и 482 (**LXVII**) нм, которые можно отнести к эффективному разделению заряда, возникающему за счет внутримолекулярного переноса заряда. Спектры поглощения красителей **LXVI** и **LXVII** демонстрируют две отчетливые полосы поглощения; относительно слабые полосы поглощения в области 400-435 нм соответствуют электронному  $\pi$ - $\pi^*$  переходу, а сильное поглощение в видимой области при 467 (**LXVIII**) и 506 (**LXIX**) нм соответствует внутримолекулярному переносу заряда от электронодонорной дифениламино группы к акцепторным фрагментам. Введение второй якорной группы приводит к батохромному сдвигу максимума поглощения, что связано с большей делокализацией электронов по всей молекуле, вызванной введением дополнительного электроноакцепторного якорного фрагмента. Влияние характер якорных групп оказал значительное влияние на работу DSSC устройств, построенных на основе красителей этой серии. Значение КПД устройств в зависимости от типа использованного в нем хромофора меняется следующим образом: **LXIX** (0.40%) < **LXVII** (0.44%) < **LXVIII** (1.0%) < **LXVI** (1.53%). Также для **LXVI** наблюдается самое высокое значение  $J_{sc}$  (3.71 мА\*см<sup>2</sup>) и  $V_{oc}$  (0.55 В). Повышенное значение  $J_{sc}$  для устройства, созданного на основе красителя **LXVI**, по сравнению со значениями  $J_{sc}$ , найденными для устройств, созданных на основе других трёх сенсibilизаторов, в основном, обусловлено его относительно лучшей светопоглощающей способностью (широкий спектр поглощения и высокий коэффициент молярного поглощения).

Работа [80] посвящена синтезу и исследованиям карбазол-содержащих D- $\pi$ -A сенсibilизаторов **LXX-LXXIII**, содержащих в качестве акцептора либо барбитуровую кислоту, либо тиазолидин-2,4-дион (Рисунок 1.14). Сенсibilизаторы **LXX-LXXIII** были

получены по стандартным методикам. Сначала *N*-алкилированием карбазола были синтезированы *N*-гексил- и *N*-бутил-карбазолы. Гексильный и бутильный заместители выбраны для уменьшения агрегации, а также для оценки влияния длины алкильного заместителя на эффективность работы DSSC. Далее, полученные *N*-алкилкарбазолы формилировали по Вильсмейеру-Хааку с образованием моно- и дизамещенных карбальдегидов, взаимодействие которых с барбитуровой кислотой и тиазолидин-2,4-дионом приводило к образованию сенсibilизаторов **LXX-LXXIII**.

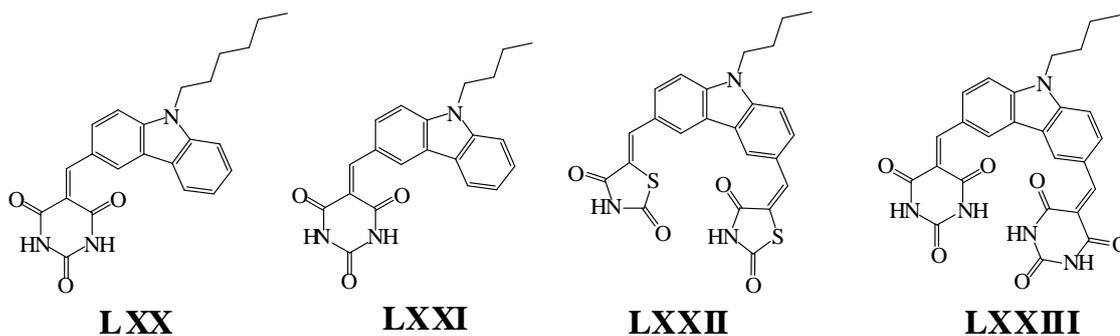
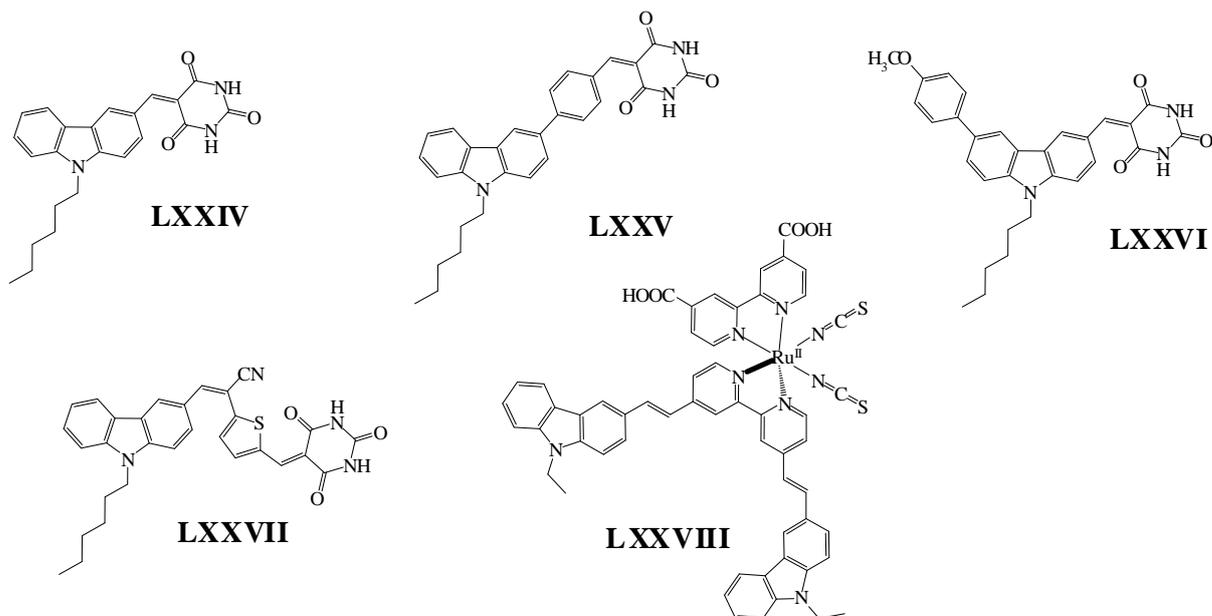


Рисунок 1.14 – Структура соединений **LXX-LXXIII**

Среди устройств, созданных с использованием сенсibilизаторов этой серии, наибольшее КПД удалось получить для DSSC устройства при использовании в нем красителя **LXX**; значение КПД в этом случае составило 1.47% ( $J_{sc} = 3.87 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $V_{oc} = 0.55 \text{ V}$ ,  $FF = 68\%$ ). Также, достаточно высокое КПД = 1.44% продемонстрировало **LXXII** ( $J_{sc} = 4.48 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $V_{oc} = 0.52 \text{ V}$ ,  $FF = 61\%$ ). Более эффективное преобразование света для устройств, использующих сенсibilизаторы **LXX** и **LXXII**, обусловлено более высокими значениями  $J_{sc}$  и  $V_{oc}$ .

Как отмечалось в литературе, высоких значений преобразования энергии можно добиться за счет применения донорно-акцепторных хромофоров в DSSC устройствах в качестве со-сенсibilизаторов. К таким соединениям предъявляются следующие требования: 1) они не должны полностью адсорбироваться основным сенсibilизатором и одновременно эффективно подавлять агрегацию красителя на поверхности мезопористого  $\text{TiO}_2$ , 2) они также должны обладать большим коэффициентом молярного поглощения в ближней ИК области или ниже 450 нм; 3) они должны быть способными образовывать компактный монослой на поверхности  $\text{TiO}_2$ , тем самым уменьшая рекомбинацию электронов на границе раздела  $\text{TiO}_2$ /краситель/электролит. Так, в работе [78] представлены четыре карбазол-содержащих хромофора **LXXIV-LXXVII**, с различной структурной конфигурацией, в состав которых входит барбитуровая кислота и которые были использованы в качестве со-сенсibilизатора для красителя **LXXVIII** (Рисунок 1.15).

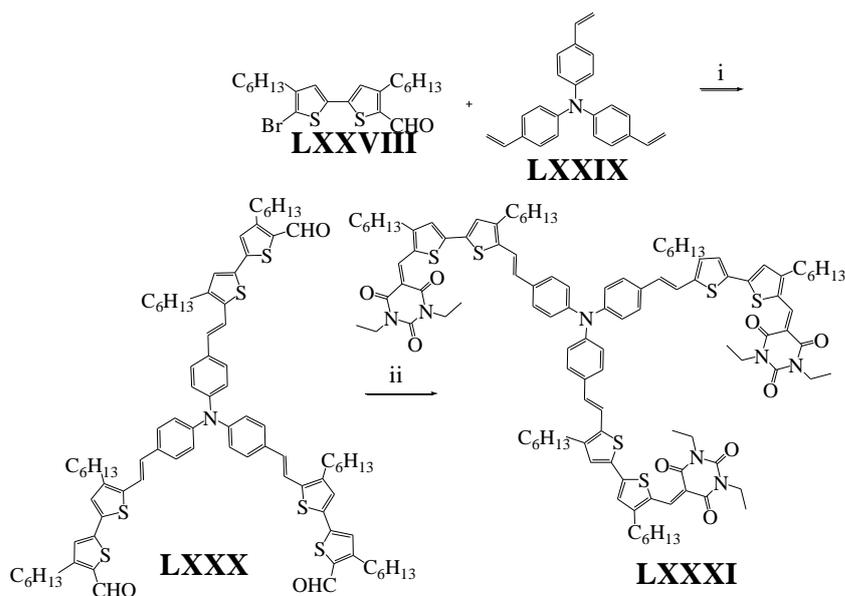
Рисунок 1.15 – Структура соединений **LXXIV-LXXVII**Таблица 1.1 – Фотофизические и электрохимические свойства соединений **LXXIV-LXXVII**

| Соединение                       | <b>LXXIV</b> | <b>LXXV</b> | <b>LXXVI</b> | <b>LXXVII</b> |
|----------------------------------|--------------|-------------|--------------|---------------|
| $\lambda_{\text{abs}}$ (нм)      | 446          | 458         | 463          | 524           |
| $\lambda_{\text{em}}$ (нм)       | 516          | 578         | 569          | 624           |
| Сдвиг Стокса (нм)                | 90           | 120         | 106          | 100           |
| $E_{\text{ox}}$ (В)              | 0.61         | 0.73        | 0.92         | 0.82          |
| $E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ (эВ) | 2.55         | 2.39        | 2.44         | 2.12          |
| НОМО (эВ)                        | -5.31        | -5.43       | -5.62        | -5.52         |
| LUMO (эВ)                        | -2.76        | -3.04       | -3.18        | -3.40         |

Интенсивные максимумы поглощения, соответствующие внутримолекулярному переносу заряда, наблюдались в области 446-524 нм. Интересно, что область поглощения хромофора **LXXVII** с конфигурацией D-A- $\pi$ -A претерпевает красное смещение по сравнению с другими красителями. Найдено, что уровни LUMO для сенсibilizаторов **LXXIV-LXXVII**, полученные из экспериментальных данных, имеют более высокие значения, чем потенциал Нернста системы электролита  $\Gamma/\Gamma^{3-}$ , (-4.9 эВ), в результате окисленный краситель может быть эффективно восстановлен и регенерирован электролитами. Кроме того, было установлено, что значения уровней LUMO, найденных для соединений **LXXIV-LXXVII**, выше, чем потенциал зоны проводимости  $\text{TiO}_2$ , что способствует эффективной инжекции заряда. Исходя из данных, приведенных в таблице 1.1, все красители удовлетворяли предварительным условиям для эффективной инжекции электронов и процесса регенерации красителей в изготовленных на их основе устройствах (Таблица 1.1). В результате, фотоэлектрические устройства, созданные с использованием **LXXIV-LXXVII** в качестве со-сенсibilizаторов, показали отличные фотоэлектрические

характеристики, в частности, устройства, в котором со-сенситизатором было взято соединение **LXXIV**, КПД составил 8.75% с  $J_{sc} = 22.27 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $V_{oc} = 0.670 \text{ В}$  и  $FF = 58.6\%$ . Схожие характеристики устройства удалось получить и при использовании в качестве со-сенситизатора хромофора **LXXV** с архитектурой D- $\pi$ -A, фотофизические параметры этого устройства КПД = 8.75%,  $J_{sc} = 22.22 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $V_{oc} = 0.671 \text{ В}$  и  $FF = 58.6\%$ . Устройства с применением со-сенситизатора **LXXVI** с конфигурацией D-D- $\pi$ -A типа и со-сенситизатора **LXXVII** с конфигурацией D-A- $\pi$ -A типа также показали сравнительно хорошую эффективность.

Кроме того, хромофоры, включающие в свой состав барбитуровую или тиобарбитуровую кислоту, применяются не только в качестве материалов для солнечных батарей, сенситизированных красителем, но и также используются в качестве активного слоя в солнечных батареях с объемным гетеропереходом. Например, в работе [81] представлен синтез звездообразного соединения **LXXXI**, включающего трифениламинный фрагмент в качестве электронодонорного центрального ядра, а фрагменты тиобарбитуровой кислоты - в качестве терминальных акцепторов электронов (Схема 1.8). Для синтеза этого соединения на первой стадии была выполнена реакция Хека между предварительно синтезированным 4-этинил-*N,N*-бис(4-этинилфенил)анилином **LXXIX** и альдегидом **LXXVIII**, содержащим битиенильную основу. В результате был получен альдегид **LXXX**, из которого далее конденсацией Кнёвенагеля с 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровой кислотой получен дендритный хромофор **LXXXI**, обладающий звездообразной структурой.



(i)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{NaOAc}$ ,  $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$ , ДМФА,  $\text{N}_2$ ,  $100^\circ\text{C}$ ; (ii) 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровая кислота,  $\text{CHCl}_3$ , пиперидин,  $\text{N}_2$ , кипячение.

Схема 1.8 – Синтез звездообразного соединения **LXXXI**

Раствор соединения **LXXXI** в хлороформе демонстрирует поглощение в диапазоне длин волн от 400 до 700 нм с одним основным широким пиком при 608 нм, который можно отнести к внутримолекулярному переносу заряда. Из раствора этого соединения получена пленка, область поглощения которой претерпевает красное смещение по сравнению с областью поглощения его раствора, она становится шире на 70 нм, а  $\lambda_{\max} = 612$  нм. Исходя из значения красной границы собственного поглощения ( $\lambda_{\text{onset}} = 751$  нм), вычислено значение оптической ширины запрещенной зоны, которое составило 1.65 эВ. На основе данных, полученных из электрохимических измерений (метод ЦВА) и выполненных для пленки на Pt-электроде, найдено, что уровень НОМО составил -5.11 эВ, а уровень LUMO -3.46 эВ, что является подходящим значением для электронодонорного материала в фотоэлектрических устройствах с PC<sub>71</sub>BM акцептором.

Фотоэлектрическое устройство с объемным гетеропереходом, созданное с использованием PC<sub>71</sub>BM как акцептора и **LXXXI** как донора, показало следующие характеристики  $V_{\text{oc}} = 0.91$  В,  $J_{\text{sc}} = 7.16$  мА\*см<sup>-2</sup> и FF = 42.2%, что соответствует КПД = 2.75%. Последующая термообработка устройства при 110°C в течении двух минут приводила к увеличению значений  $V_{\text{oc}}$ ,  $J_{\text{sc}}$  и FF устройства до 0.92 В и 7.87 мА\*см<sup>-2</sup> и 42.4% соответственно, что соответствует более высокому КПД, равному 3.07%.

#### **1.4 Применение малонитрила как акцепторного фрагмента в материалах, используемых в качестве солнечных батарей с объемным гетеропереходом (BHJ-OSC)**

Как известно, солнечные батареи на основе органических материалов с объемным гетеропереходом (BHJ-OSCs) являются наиболее эффективными устройствами с трехмерной взаимопроникающей структурой, состоящей из материала p-типа (донор) и материала n-типа (акцептор) из-за значительно увеличенной площади поверхности раздела между донором и акцептором. Электронодонорными материалом могут служить малые молекулы [82-83] или полимерные материалы [84-89]. Оба типа материалов, как правило, создаются следуюя принципу конструирования структуры донор-акцептор (D-A), в которой сопряженная цепь строится за счет чередования ряда электрон избыточных и электрон дефицитных групп. Эта стратегия проектирования особенно полезна при настройке соответствующих свойств - поглощение света, энергетические уровни НОМО и LUMO и т.д.

Важным активным слоем в структуре солнечной батареи с объемным гетеропереходом является акцептор. Базовыми акцепторами являются производные на основе фуллеренов, в основном, это метиловый эфир [6,6]-фенил-C<sub>61</sub>-масляной кислоты (PC<sub>61</sub>BM) и метиловый эфир [6,6]-фенил-C<sub>71</sub>-масляной кислоты (PC<sub>71</sub>BM) (Рисунок 1.16).

Ключевыми особенностями этих акцепторов, молекулы которых обладают сферической формой, являются их высокая поляризуемость, относительно высокая диэлектрическая проницаемость, благоприятный уровень энергии LUMO, обратимые окислительно-восстановительные свойства, хорошая способность к переносу электронов [90-91]. Превосходные характеристики этих двух фуллеренов-акцепторов (PC<sub>61</sub>BM и PC<sub>71</sub>BM) в светопоглощающих устройствах делают их в настоящее время наиболее перспективными материалами для большинства разработанных устройств. Следует отметить, что PC<sub>61</sub>BM поглощает минимальное количество света в видимой области, в сравнении с ним PC<sub>71</sub>BM активно поглощает свет в синей и зеленой области спектра, что более эффективно в сочетании с электронодонорным материалом, т.к. усилить расширить светопоглощение [92].

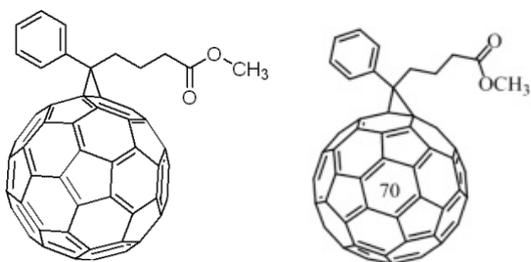


Рисунок 1.16 – Структура акцепторов электронов на основе фуллерена [6,6]-фенил-С<sub>61</sub>-масляной кислоты (PC<sub>61</sub>BM) и метиловый эфир [6,6]-фенил-С<sub>71</sub>-масляной кислоты (PC<sub>71</sub>BM)

Основные принципы работы ВНЖ-OSC заключаются в следующем [89]:

- 1) на первой стадии происходит поглощение света фотоактивным материалом, таким как донор или акцептор;
- 2) на втором этапе электроны на уровне энергии НОМО либо от донора, либо от акцептора будут возбуждены до уровня LUMO красителя в результате процесса поглощения солнечного света образуется возбуждённая частица экситон, представляющий собой электростатически связанные дырку и электрон;
- 3) на третьем этапе экситон диффундирует к границе раздела между донором и акцептором;
- 4) на последнем этапе из-за разницы в потенциале ионизации и сродства к электрону донора и акцептора, экситон диссоциирует на дырку и электрон, что означает разделение зарядов, которые будут двигаться к соответствующим электродам и создавать фототок.

Среди различных электроноакцепторных групп, используемых для настройки энергетических уровней в электронодонорных материалах, наиболее часто используется дициановиниленовый фрагмент - результат конденсации малондинитрила с альдегидной или кетонной группой этого соединения. Данный фрагмент хорошо себя зарекомендовал в устройствах за счет своих сильных акцепторных свойств. Кроме того, исходный

малондинитрил коммерчески доступен и недорог [93-94]. В работе, представленной Y. J. Kim с соавторами [95] описан *push-pull* хромофор DMF-BP-T-MMN (**LXXXV**) созданный с целью дальнейшего использования в солнечных батареях с объемным гетеропереходом. Этот хромофор включает функционализированный флуореновый и бифениламинный фрагменты, а также электроноакцепторный дициановиниленовый фрагмент. Для синтеза хромофора первоначально *N*-ариллированием по Бухвальду-Хартвигу был синтезирован тризамещенный амин **LXXXIII**, из которого далее была получена борная кислота **LXXXIV** (Схема 1.9). Затем реакцией Сузуки с 2-бромзамещенным тиофеном, содержащим дициановиниленовую электроноакцепторную группу, был получен целевой хромофор **LXXXV**.

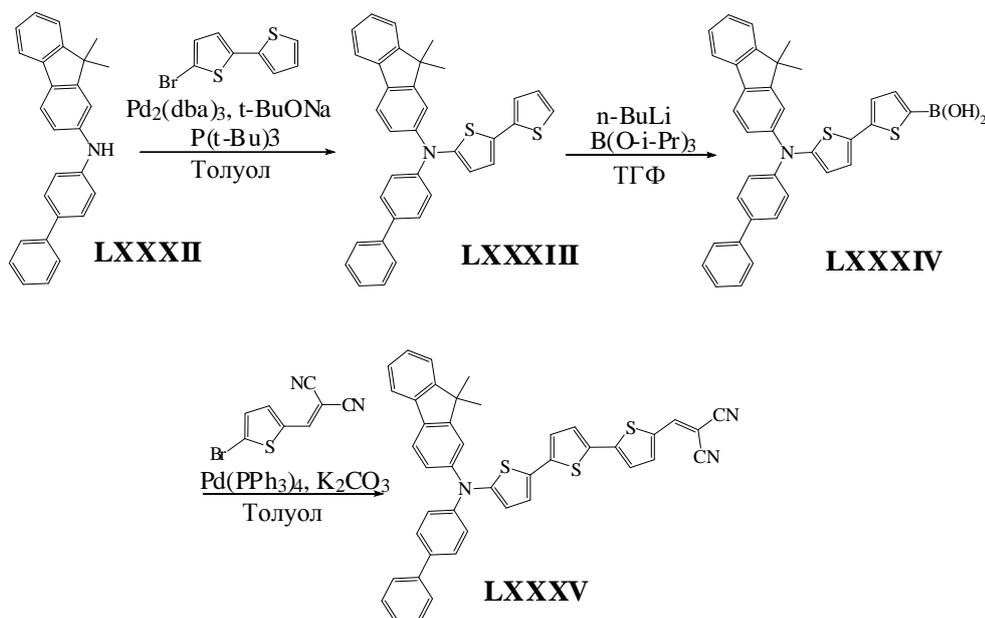


Схема 1.9 – Синтез соединения **LXXXV**

Как и ожидалось, полученное соединение демонстрирует сильное поглощение в широком диапазоне 300-800 нм. Максимум поглощения при 356 нм обусловлен  $\pi\text{-}\pi^*$  переходом, а длинноволновый максимум при 551 нм соответствует внутримолекулярному переносу заряда от функционализированной амино-группы к дициановиниленовой части молекулы через битиенильный мостик. При этом оптическая ширина запрещенной зоны составила 1.74 эВ. Из данных ЦВА (Рисунок 1.17а) было найдено что НОМО и LUMO энергетические уровни равны соответственно -5.81 эВ и -3.62 эВ, что свидетельствует о возможности применения соединения в качестве активного слоя в солнечной батарее с объемным гетеропереходом. Диаграмма энергетических уровней компонентов этого устройства показана на рисунке 1.17б.

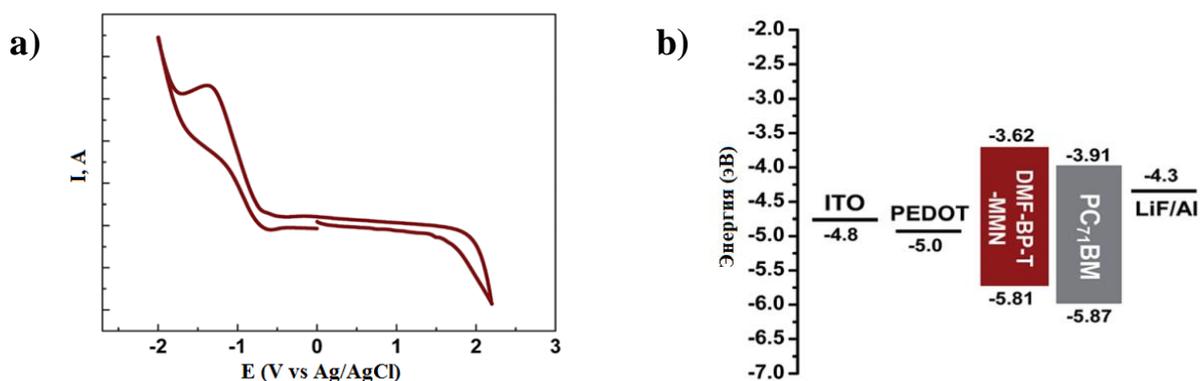


Рисунок 1.17 – Циклическая вольтамперограмма соединения **LXXXV** (a) и диаграмма энергетических уровней компонентов устройств (b)

В связи с этим на основе полученного соединения была сконструирована солнечная батарея с объемным гетеропереходом с использованием PC<sub>71</sub>BM в качестве акцептора. В результате авторы обнаружили, что соединение **LXXXV** демонстрирует превосходные характеристики полупроводника p-типа в оптимизированном органическом солнечном элементе: эффективность преобразования энергии этого устройства 3.40% при высокой плотности фототока  $J_{sc} = 8.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , напряжении холостого хода  $V_{oc} = 0.78 \text{ V}$  и фактором заполнения  $FF = 53.1\%$ .

Относительно недавно в органической электронике начали применяться производные 4*H*-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофена, что связано с их уникальными электронными свойствами, которые заключаются в высокой электропроводности, низкой ширине запрещенной зоны и расширенной системе  $\pi$ -сопряжения. Кроме того, увеличение степени сопряжения вызывает более низкое значение ширины запрещенной зоны, что в свою очередь облегчает процесс внутримолекулярного переноса заряда. Химическая универсальность 4*H*-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофена обеспечивает относительно легкую модификацию  $\alpha$ -положений тиофеновых циклов различными функциональными группами, а также позволяет вводить алкильные заместители у мостикового атома углерода, что важно для улучшения растворимости. Кроме того, тиено[3,2-*b*]тиофен также широко используется в качестве ключевого компонента в различных молекулярных архитектурах из-за своей симметричности, жёсткости конфигурации структуры, плоскостного строения высокой подвижности носителей заряда. Эта особенность объясняется его склонностью к сильным межмолекулярным взаимодействиям, и, как результат, образованию более плотной упаковки. Кроме того, тиено[3,2-*b*]тиофен в процессе переноса заряда образует стабильную хиноидную структуру, что понижает значение запрещенной зоны. В связи с этим, 4*H*-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен и тиено[3,2-*b*]тиофен являются многообещающими структурами для применения в солнечных батареях с объемным гетеропереходом в качестве электронодонорных составляющих.

В работе [96] авторами было синтезировано семейство малых молекул, в составе которых в качестве центральных электронодонорных блоков использовали 4*H*-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен и тиено[3,2-*b*]тиофен. Для синтеза целевого хромофора, включающего 4*H*-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофеновое ядро, взаимодействием диальдегида **LXXXVI** по Хорнеру-Водсворту-Эммонсу с соответствующим фосфонатом были получены соединения, включающие необходимый центральный фрагмент (**XC-XCII**) (Схема 1.10). Их последующее формилирование по Вильсмейеру-Хааку приводило к соответствующим диальдегидам **XCIII-XCV**, взаимодействием которых в условиях реакции Кнёвенагеля с малонитрилом давало целевые соединения **XCVI-XCVIII**. Для синтеза хромофора с тиено[3,2-*b*]тиофеновым центральным ядром применялся аналогичный синтетический путь (Схема 1.10).

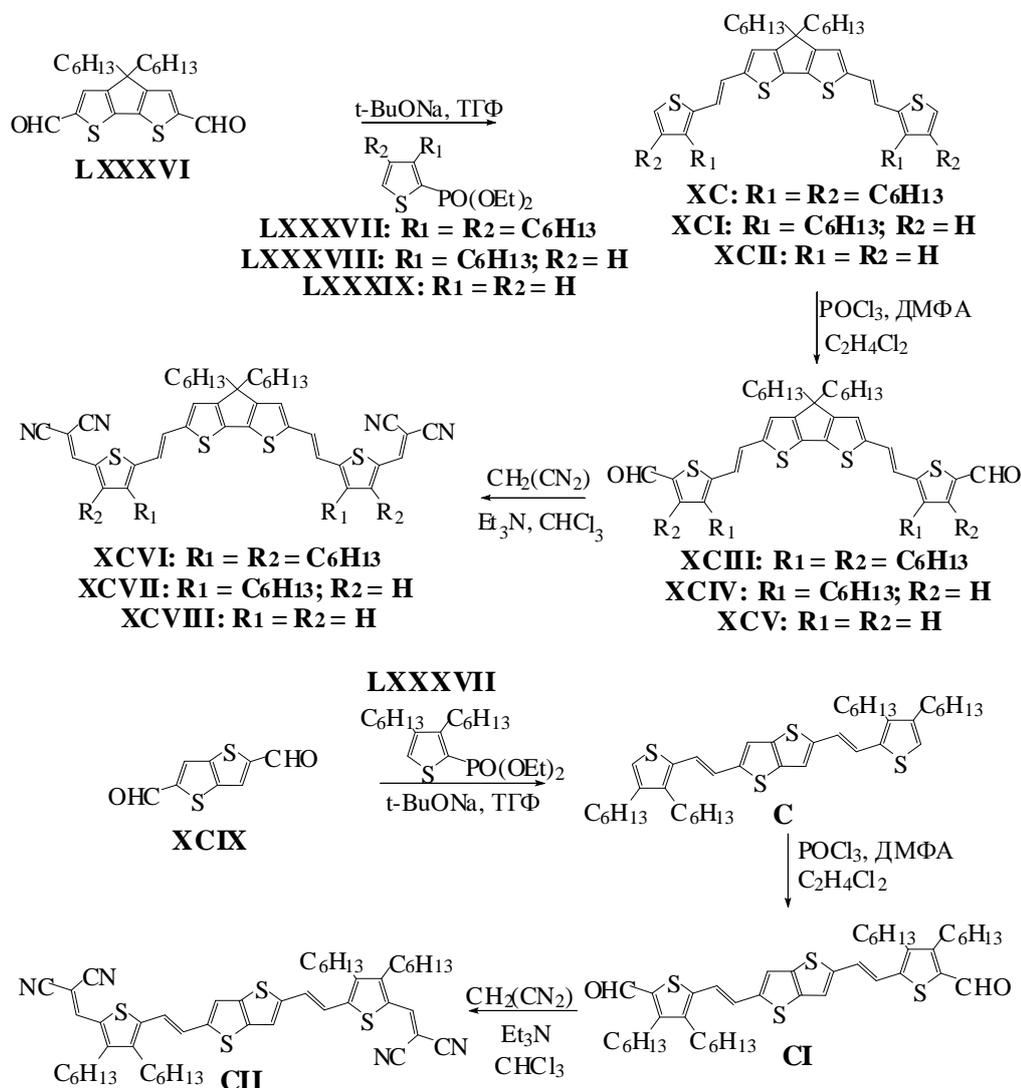


Схема 1.10 – Синтез соединений **CXVIII**, **XCVI-XCVIII** и **CII**

УФ спектры поглощения полученных А-π-D-π-А хромофоров имеют широкую и интенсивную полосу поглощения с максимумами при 645, 642 и 630 нм для соединений

**XCVI-XCVIII** и 566 нм для соединения **СП**. Эти полосы поглощения связаны с внутримолекулярным переносом заряда от центрального ядра к терминальным дициановиниленовым фрагментам. Примечательно, что для соединения **СП**, содержащего тиено[3,2-*b*]тиофен в качестве центрального ядра, наблюдается синий сдвиг максимума поглощения по сравнению с хромофорами обладающие центральным 4*H*-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофеновым ядром **XCVI-XCVIII**, что может быть объяснено уменьшением длины сопряжения.

При исследовании электрохимических свойств полученных хромофоров методом ЦВА было найдено, что производным, включающим остаток 4*H*-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофена **XCVI-XCVIII**, свойственны два обратимых процесса и один необратимый процесс одноэлектронного окисления. Первые два процесса связаны с образованием стабильных катион-радикалов и дикатионов центрального тиено[3,2-*b*]тиофенового ядра. У соединения же **СП** появлялись три необратимые волны окисления-восстановления, которые также относятся к ступенчатому окислению. Замена центрального ядра на тиено[3,2-*b*]тиофен привела к увеличению потенциала окисления с 0.32-0.34 В до 0.58 В, что связано с уменьшением цепи сопряжения. Вычисленные на основе экспериментальных данных значения энергии LUMO для соединений **XCVI-XCVIII** и **СП** составили около -3.8эВ, что делает их перспективными электронодонорными материалами для солнечных батарей. Использование полученных соединений в устройствах с PC<sub>61</sub>BM как акцептора электронов показало относительно высокую эффективность солнечных батарей в диапазоне от 3% до 4%. Наилучший результат был получен для соединения **XCVI** (КПД 4%). Кроме того, устройство на основе соединения **СП** имело самое высокое значение  $V_{oc}$  (1.06 В), низкое значение  $J_{sc}$  (3.01 мА\*см<sup>2</sup>) и КПД = 1.7%, что свидетельствует о лучшей производительности устройств, использующих красители, построенные на основе 4*H*-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофена.

Введение гетероатомов в качестве мостика между двумя тиофеновыми кольцами с образованием конденсированных трициклических систем делает структуру максимально плоской. В результате усиливается перекрытие *p*-орбиталей и обеспечивается более эффективное сопряжение [97]. Планарность таких мостиковых битиофенов приводит к более низким значениям потенциалов окисления по сравнению с таковыми, найденными для немостиковых битиофенов, и, следовательно, к более сильным донорным свойствам, что важно при включении их в структуру D-A материалов [98]. Так, например, дитиено[3,2-*b*:2',3'-*d'*]пиррол, служит сильным электронодонорным блоком для  $\pi$ -сопряженных функциональных систем. Введение в структуру хромофора алкильных цепей, присоединенных по атому азота,

способствуют улучшению растворимости в сочетании с жесткостью ароматических колец, что в свою очередь приводит к лучшей способности к транспортировке дырок [99] (Рисунок 1.18).

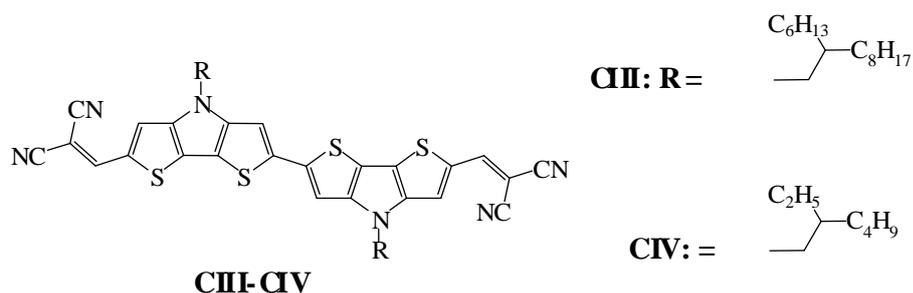


Рисунок 1.18 – D-π-A хромофор на основе дитиенопиррола

В связи с вышеупомянутыми преимуществами, такими как плоская структура, низкий окислительный потенциал и др. I. Ata с соавторами [100] синтезировали новый хромофор **CX**, содержащий дитиено[3,2-*b*:2',3'-*d*]пиррольное ядро (Схема 1.11). Для его синтеза 3,3'-дибром-2,2'-битиофен **CV** подвергали взаимодействию с полученным ранее соответствующим амином **CVI** в условиях реакции Бухвальда-Хартвига, что приводило к образованию *N*-(4-гексилдецил)дитиено[3,2-*b*:2',3'-*d*]пиррола **CVII**. Далее полученное из него двойное Li-производное реагировало с триметилхлорстаннаном, после чего реакцией кросс-сочетания по Стилле с 5'-бром-3,4'-дигексил-2,2'-битиенилом, содержащим дициановиниленовый фрагмент, были получены целевой хромофор **CX**.

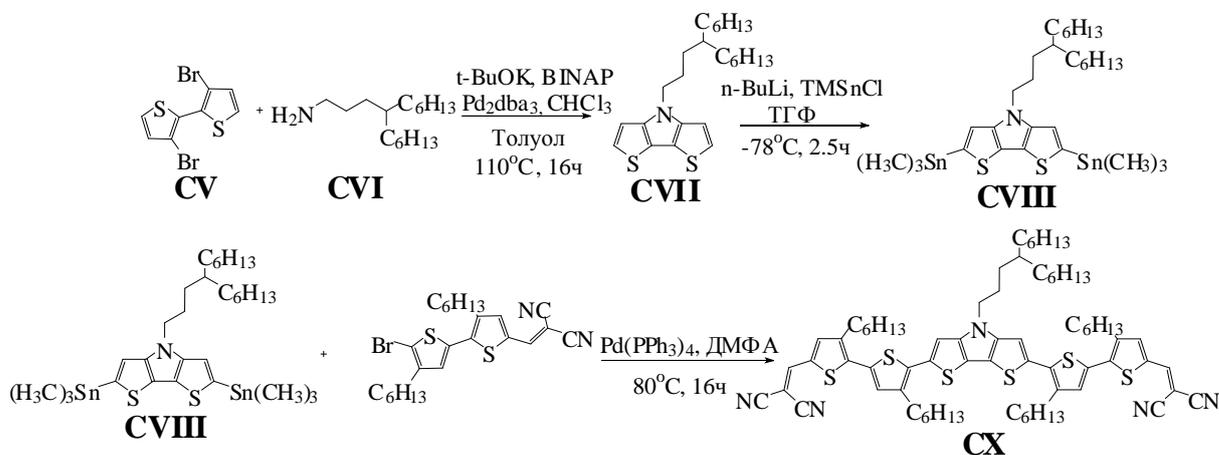


Схема 1.11 – Синтез соединения **CX**

В спектрах поглощения хромофора **CX** найдено две полосы поглощения с максимумами 399 нм и 563 нм. Коротковолновая полоса поглощения соответствует π-π\* переходу в олиготиофеновом блоке, тогда как длинноволновая полоса поглощения вызвана внутримолекулярным переносом заряда. При сравнении спектров поглощения растворов и тонкой пленки этого соединения найдено, что наблюдается красный сдвиг в длинах волн спектра поглощения пленки примерно на 100 нм, что понижает оптическую ширину запрещенной зоны до 1.6 эВ, что, скорее всего, вызвано увеличением планарности

и усилением  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий при формировании укладки олигомеров в процессе образования пленки. Электрохимические исследования полученного хромофора **CX** методом ЦВА показали, что в процессе электрохимического окисления наблюдается возникновение двух пиков окисления (0.25 В и 0.61 В), появление которых связано с последовательным образованием стабильных катион-радикалов и дикатионов за счет окисления дитиено[3,2-*b*:2',3'-*d*]пиррольного ядра. Из полученных значений потенциалов окисления и восстановления вычислены значения энергий НОМО и LUMO, которые составили соответственно -5.25 эВ и -3.70 эВ. Созданное фотоэлектрическое устройство с объемным гетеропереходом на основе А-*D*-А хромофора **CX** и PC<sub>71</sub>BM со структурой ИТО/PEDOT:PSS/А-*D*-А/PC<sub>71</sub>BM/ZnO/Al показало хорошие фотоэлектрические характеристики. Наилучшие значения в оптимизированном устройстве составили:  $J_{sc} = 13.62 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $V_{oc} = 0.79 \text{ В}$ ,  $FF = 75\%$  и  $\text{КПД} = 8.16\%$  удалось получить при использовании соотношения хромофор (А-*D*-А)-фуллерен (PC<sub>71</sub>BM) равном 1:2.

Включение конденсированных гетероциклических систем в качестве  $\pi$ -спейсеров в структуру хромофора позволяет существенно увеличивать светопоглощение устройства и, следовательно, увеличивать коэффициент преобразования ( $> 10\%$ ). Так, например, в работе [101] были получены *D*- $\pi$ -А хромофоры **CXIX-CXX**, содержащие S,N-гетероацены различной длины в качестве  $\pi$ -спейсеров (Схема 1.12). Для их синтеза на первом этапе формилированием гетероциенов **CXI** и **CXII** были получены альдегиды **CXIII** и **CXIV**, которые далее бромировали по свободному  $\alpha$ -положению тиофенового цикла. Далее взаимодействием полученных бром-содержащих альдегидов **CXV** и **CXVI** с эфиром борной кислоты в условиях реакции Сузуки были получены альдегиды **CXVII** и **CXVIII**. Конечное превращение альдегидных групп в дициановинильные (DCV) фрагменты выполнено в условиях конденсации по Кнёвенагелю с малонитрилом в присутствии ацетата аммония; в результате получены хромофоры **CXIX-CXX**.

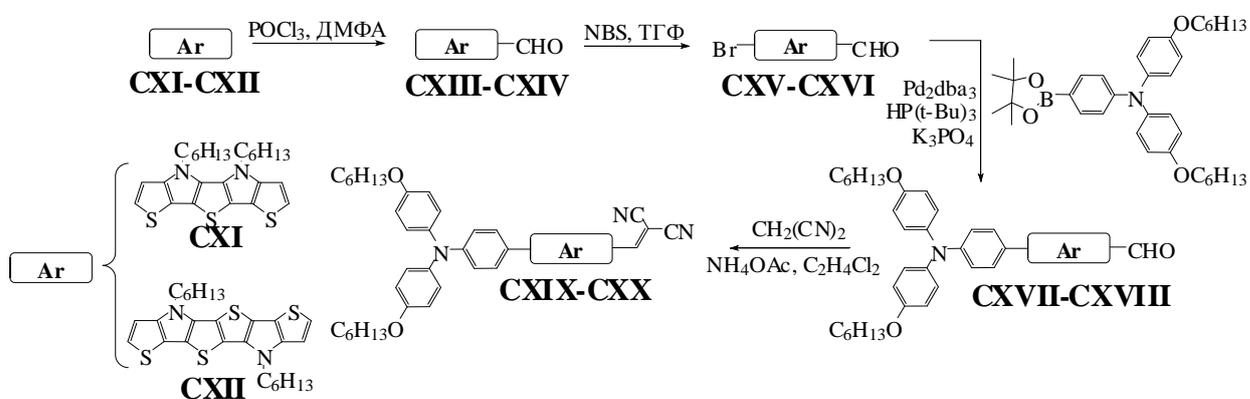


Схема 1.12 – Синтез соединений **CXIX-CXX**

При сравнении УФ спектров хромофоров **CXIX-CXX**, оба соединения имеют три полосы поглощения, которые соответствуют различным переходам. Интенсивные полосы поглощения при 591 нм и 595 нм, характеризующиеся высокими молярными коэффициентами поглощения, можно отнести к внутримолекулярному переносу заряда. Полосы поглощения при 350-450 нм, возможно, являются результатом появления S,N-гетероаценового мостика, который что проявляется в красном смещении от 392 нм (**CXIX**) до 402 нм (**CXX**) из-за удлинения цепи сопряжения на один тиофеновый фрагмент (Рисунок 1.19а). На образование катион-радикалов и дикатионов в процессе электрохимического окисления обоих D-π-A хромофоров указывает наличие двух обратимых одноэлектронных волн окисления (Рисунок 1.19b). Удлинение сопряженного π-мостика вызывало уменьшение первого потенциала окисления на 60 мВ (**CXIX**) и на 40 мВ (**CXX**). Соответственно, уровень НОМО слегка увеличивается на 20 эВ с -5,10 эВ (**CXIX**) до -5,08 эВ (**CXX**) (Рисунок 1.19b).

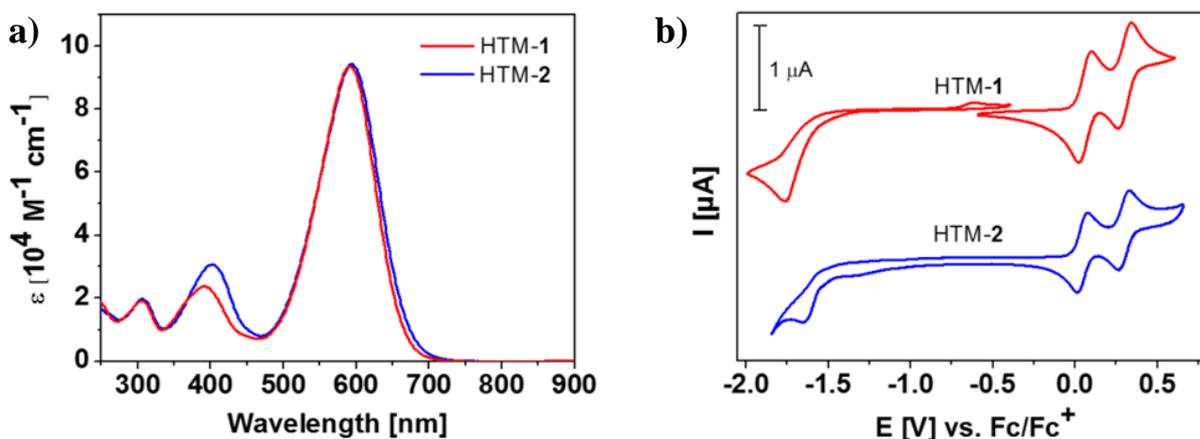


Рисунок 1.19 – Спектры поглощения соединений **CXIX-CXX** в дихлорметане (а) и циклическая вольтамперограмма, измеренная в дихлорметане (b)

Устройство, созданное на основе сочетания соединения **CXIX** и перовскита Cs/FA/MA, продемонстрировало более высокий КПД, равный 17.7%, с плотностью тока короткого замыкания ( $J_{sc}$ ) 22.5  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , напряжением холостого хода ( $V_{oc}$ ) 1043 мВ и коэффициентом заполнения (FF) 72.4% по сравнению с величинами, найденными для устройства, созданного на основе хромофора **CXX**: КПД = 16.1%  $J_{sc}$  = 21.7  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $V_{oc}$  = 1015 мВ и FF = 69.9%. Структура устройства и зависимость плотности тока от приложенного напряжения показаны на Рисунке 1.20. Снижение эффективности устройства, созданного с использованием хромофора **CXX**, скорее всего, вызвано более низкой безызлучательной рекомбинацией носителей заряда.

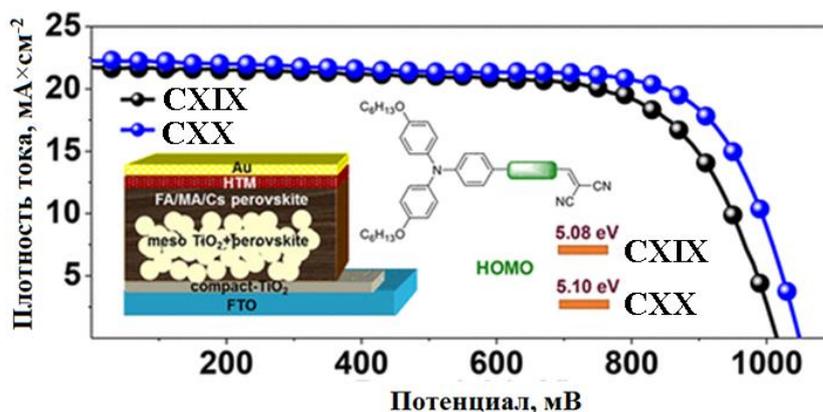
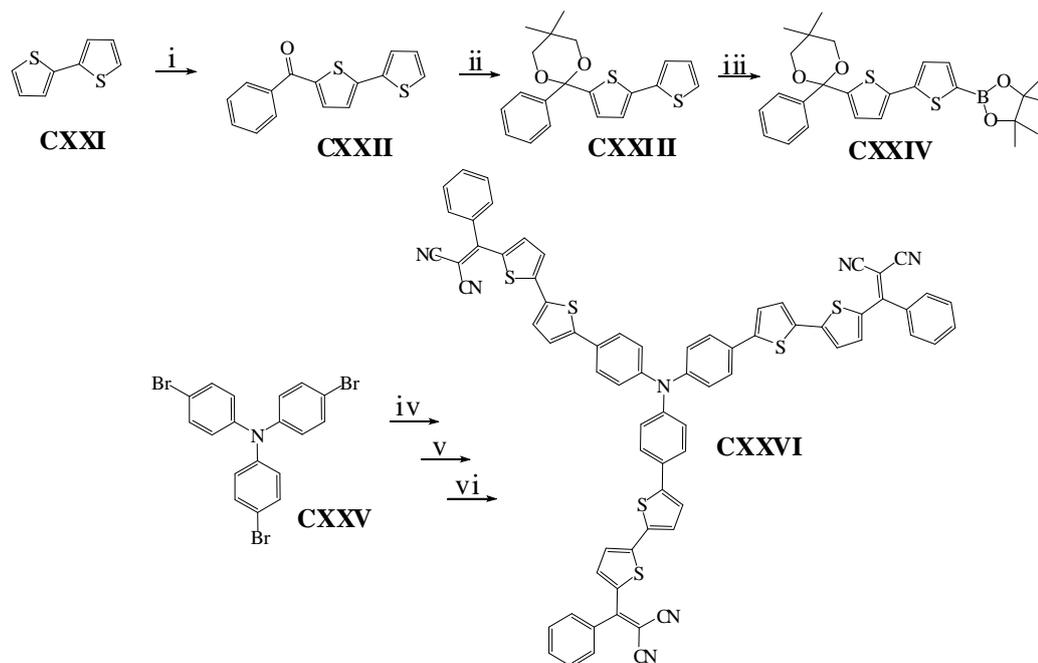


Рисунок 1.20 – График зависимости плотности тока от напряжения для устройств на основе соединений **CXIX-CXX**

Гетероциклические структуры звездообразной формы являются важным классом материалов, применяемых для создания устройств органической электроники, и имеют ряд преимуществ по сравнению как с малыми молекулами другого строения, так и с полимерами. Они обладают большей термической стабильностью, высокой подвижностью дырок, интенсивным поглощением света. Кроме того, их хорошая растворимость дает возможность создавать устройств, используя для получения пленок растворы соединений [102-103].

В работе [104] представлен синтез звездообразного донорно-акцепторного соединения **CXXVIII** с терминальными фенилдициановиниловыми электроноакцепторными звеньями (Схема 1.13). Кроме того, авторы отмечают, что замена активного водорода дициановиниленового фрагмента алкильными заместителями дает ряд преимуществ, таких как повышенная электрохимическая стабильность и растворимость, а также более высокая производительность работы слоя в фотоэлектрическом устройстве. Для получения **CXXVIII** ацилированием 2,2'-битиенила бензоилхлоридом был синтезирован 2,2'-битиен-5-ил(фенил)кетон **CXXII** (Схема 1.13). После защиты его карбонильной группы (соединения **CXXIII**) было выполнено литирование с последующей обработкой 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксабороланом в (соединения **CXXIV**). Полученный таким образом эфир борной кислоты **CXXIV** вводили реакцию кросс-сочетания с трис(4-бромфенил)амином; последующее снятие защитной группы и конденсация с малонитрилом приводили к образованию целевого хромофора **CXXVI**, обладающего звездообразной структурой.



(i):  $C_6H_5COCl$ ,  $SnCl_4$ , толуол, 5 ч,  $0^\circ C$ ; (ii) 2,2-диметилпропан-1,3-диол, *p*-TosH, бензол, кипячение, 20 ч; (iii): *n*-BuLi, IPTMDOV, ТГФ,  $-78^\circ C$ , 2 ч; (iv):  $Pd(PPh)_3$ ,  $Na_2CO_3$ , толуол/EtOH, кипячение, 8 ч; (v): 1M HCl, ТГФ, кипячение, 6 ч; (vi):  $CH_2(CN)_2$ , пиперидин,  $110^\circ C$ , 8 ч.

Схема 1.13 – Синтез соединения **CXXVI**

Несмотря на отсутствие алкильных фрагментов соединение **CXXVI** обладает высокой растворимостью и рекордно-высокой термической устойчивостью. Наличие высокой растворимости можно объяснить искривленной структурой объемного центрального кольца относительно дициановиниленового фрагмента, что изменяет межмолекулярные взаимодействия из-за внутренних стерических препятствий, при этом происходит нарушение  $\pi$ -сопряжения. В УФ-спектрах соединения **CXXVI** наблюдается интенсивный максимум поглощения при 535 нм, относящийся к внутримолекулярному переносу заряда, значение оптической ширины запрещенной зоны ( $E_g^{opt}$ ) составило 1.86 эВ. На ЦВА кривой, полученной в процессе электрохимического окисления хромофора **CXXVI**, присутствует два последовательных обратимых процесса окисления-восстановления. Наличие обратимых пиков можно объяснить стабилизацией фенильного кольца, входящего в состав DCV фрагмента, что приводит к увеличению электрохимической стабильности. Кроме того, полученная на основе этого соединения и фуллерена солнечная батарея с объемным гетеропереходом (**CXXVI**:PC<sub>71</sub>BM) показывает достаточно высокий коэффициент преобразования энергии (КПД = 4.36%) с высоким напряжением холостого хода ( $V_{oc} = 1.01$  В).

В работе [105] описан синтез трех хромофоров **CXXVII**, **CXXVIII** и **CXXIX**, содержащих в качестве центрального ядра спириобифлуорен и одного, двух или четырех нескольких дикетопирролопирролдициановиниленовых блоков (Рисунок 1.21).

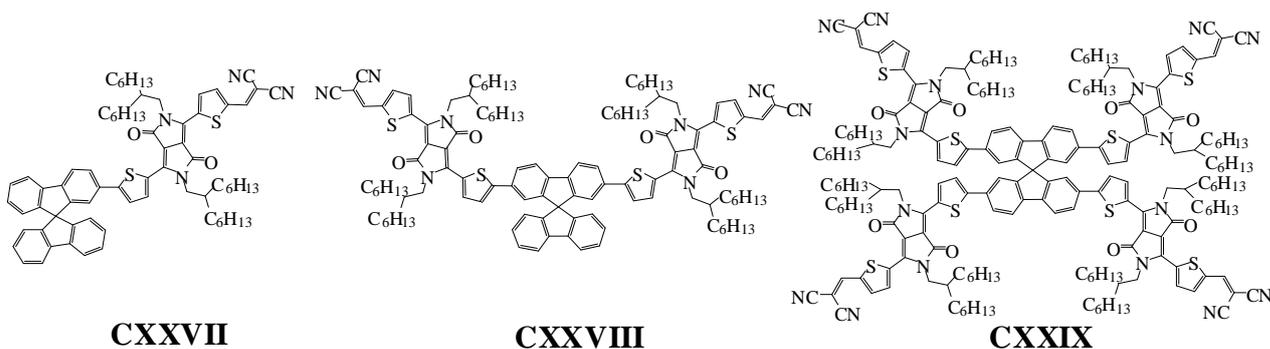


Рисунок 1.21 – Структура соединений **CXXVII-CXXIX**

В спектрах поглощения этих соединений имеются интенсивные полосы поглощения, 675 нм (**CXXVII**), 700 нм (**CXXVIII**), 700 нм (**CXXIX**), которые можно отнести к внутримолекулярному переносу заряда между центральным спиробифлуореновым ядром и терминальными акцепторными блоками. При переходе от **CXXVII** и **CXXVIII** к **CXXIX** наблюдается небольшой батохромный сдвиг, который обусловлен более протяженной  $\pi$ -сопряжённой системой. Также были рассчитаны значения ширины запрещенной зоны, которые составили 1.59 (**CXXVII**), 1.55 (**CXXVIII**) и 1.56 эВ (**CXXIX**).

Из данных ЦВА было установлено значения LUMO, которые составляют 3.89 эВ, 3.85 эВ и 3.86 эВ для **CXXVII**, **CXXVIII** и **CXXIX**, соответственно, значения которых близки к уровню энергии LUMO PC<sub>60</sub>BM, что делает их перспективными материалами для солнечных батарей с объемным гетеропереходом. Кроме того, в случае использования **CXXIX** как материала в солнечной батарее, не содержащей фуллерена, удалось достичь КПД устройства, равного 3.85%. Устройства с хромофорами **CXXVII** и **CXXVIII** показали более низкие КПД - 0.26% (**CXXVII**) и 0.98% (**CXXVIII**). Лучшие характеристики **CXXIX** по сравнению с соединениями **CXXVII-CXXVIII** могут быть объяснены многоэлектронной передачей зарядов, а также лучшей морфологией поверхности тонких пленок, полученных на основе соединений **CXXVII-CXXVIII**, обладающих непрерывной сетчатой структурой.

Хромофоры, содержащие дициановиниленовый фрагмент, применяются не только в качестве активного слоя в солнечных батареях с объемным гетеропереходом, а также и в других областях органической электроники, например, при создании люминесцентных переключателей. Так, в работе [106] были синтезированы два хромофора А- $\pi$ -D- $\pi$ -А типа **CXXXIII** и **CXXXVII**, молекулы, которых содержат в своей структуре *N*-замещенный карбазол в качестве центрального электронодонорного ядра и дициановиниленовый акцептор (Схема 1.14). Ядро карбазола служит отличным донором электронов в D- $\pi$ -А системе из-за своей избыточной электронной плотности, при этом нужно учесть, что

соединения карбазола обладают хорошими фотофизическими свойствами и возможностью легкой функционализации цикла, что важно, например, для дальнейшего расширения цепи.  $\pi$ -Сопряженные молекулы А- $\pi$ -D- $\pi$ -А типа представляют особый интерес из-за их симметричной структуры и сбалансированного дипольного момента, они часто проявляют интенсивную флуоресценцию в результате уменьшения диполь-дипольных взаимодействий. Кроме того, наличие эффективного внутримолекулярного переноса заряда делает такие соединения многообещающими кандидатами для определения параметров полярности растворителя (например,  $E_T^N$ ) с помощью проявлений сольватохромного эффекта, в частности, сольватохромной люминесценции [107-108]. Для получения целевых соединений **CXXXIII** и **CXXXVII** первоначально были синтезированы *N*-гексил- и *N*-(2-этилгексил)-3,6-дибромкарбазолы **CXXXI** и **CXXXV**. Далее их взаимодействием с 4-формилфенилбороновой кислотой в условиях реакции Сузуки были получены диальдегиды **CXXXII** и **CXXXVI**, конденсацией которых с малондинитрилом были синтезированы целевые хромофоры **CXXXIII** и **CXXXVII** (Схема 1.14).

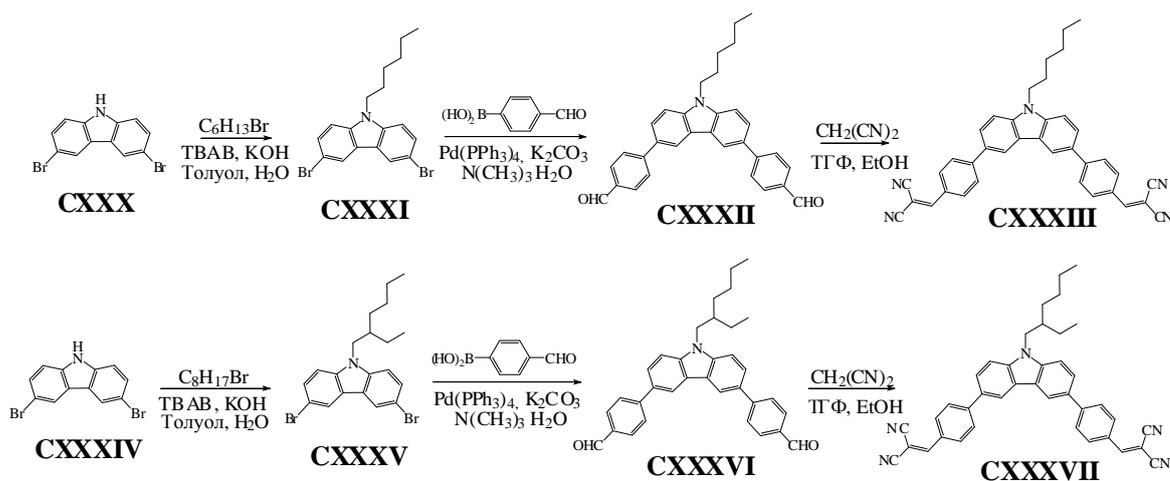


Схема 1.14 – Синтез соединений **CXXXIII** и **CXXXVII**

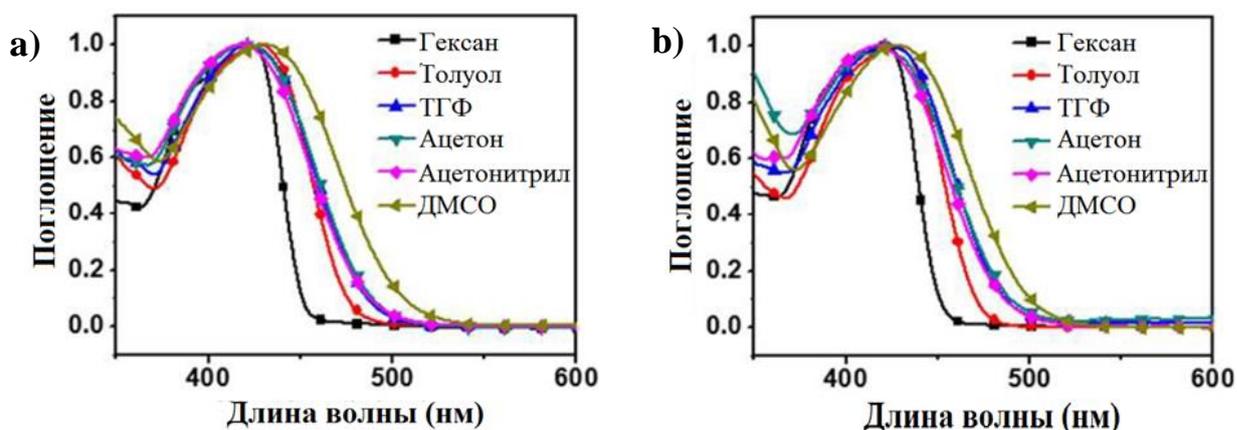


Рисунок 1.22 – Спектры поглощения соединений **CXXXIII** (a) и **CXXXVII** (b) в различных растворителях

С целью определения сольватохромных свойств для полученных хромофоров были записаны спектры поглощения и испускания в растворителях с различной полярностью (Рисунок 1.22). Спектры поглощения обоих соединений в различных растворителях проявляли одну характерную полосу поглощения в области 414-431 нм, при этом оба эти хромофора показали одинаковые максимумы поглощения, что указывает на небольшое изменение дипольного момента в основном состоянии. Напротив, спектры испускания **CXXXIII** и **CXXXVII** показали сильную зависимость от полярности растворителя. Полосы испускания были смещены в красную область спектра по мере увеличения полярности растворителя от неполярного гексана до полярного ДМСО, соответственно, что является типичным проявлением внутримолекулярного переноса заряда.

Таблица 1.2 – Фотофизические свойства соединений **CXXXIII** и **CXXXVII** в различных растворителях.

| Соединение     | Растворитель | $\lambda_{\text{abs}}$ (нм) | $\lambda_{\text{em}}$ (нм) | Сдвиг Стокса ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|----------------|--------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------------|
| <b>CXXXIII</b> | Гексан       | 415                         | 457                        | 2215                              |
|                | Толуол       | 427                         | 504                        | 3578                              |
|                | ТГФ          | 423                         | 550                        | 5459                              |
|                | Ацетон       | 420                         | 598                        | 7087                              |
|                | Ацетонитрил  | 418                         | 602                        | 7312                              |
|                | ДМСО         | 430                         | 606                        | 6754                              |
| <b>CXXXVII</b> | Гексан       | 423                         | 451                        | 1468                              |
|                | Толуол       | 428                         | 493                        | 3080                              |
|                | ТГФ          | 422                         | 556                        | 5711                              |
|                | Ацетон       | 416                         | 599                        | 7344                              |
|                | Ацетонитрил  | 417                         | 617                        | 7773                              |
|                | ДМСО         | 427                         | 619                        | 7264                              |

Также, было отмечено, что такие большие сольватохромные сдвиги приводят к различным флуоресцентным цветам, охватывающим широкий диапазон от синего цвета до красно-оранжевого, которые могут быть четко различимы даже невооруженным глазом.

### 1.5 Применение малых молекул, содержащих электроноакцепторные фрагменты в устройствах нелинейной оптики.

На сегодняшний день перспективной областью, направленной на создание устройств с нелинейно-оптическими свойствами является включение дициановинилового фрагмента в хромофоры D- $\pi$ -A типа, имеющих полиеновую структуру. Например, в работе [109] были получены две серии изомерных хромофоров на основе индолизина, включающие изофороновые циклы в качестве  $\pi$ -мостика; дициановиниловый фрагмент и остаток тиобарбитуровой кислоты использовались как электроноакцепторные фрагменты. Как показали исследования, эти соединения перспективных с точки зрения их возможного использования в качестве нелинейно-

оптических материалов (NLO). Для их синтеза была выполнена конденсация Кнёвенагеля 1-метил-2-фенилиндолизин-3-карбальдегида **CXL** и 3-метил-2-фенилиндолизин-1-карбальдегида **CXLI** с модифицированными изофоронами **CXXXVIII-CXXXIX** (Схема 1.15).

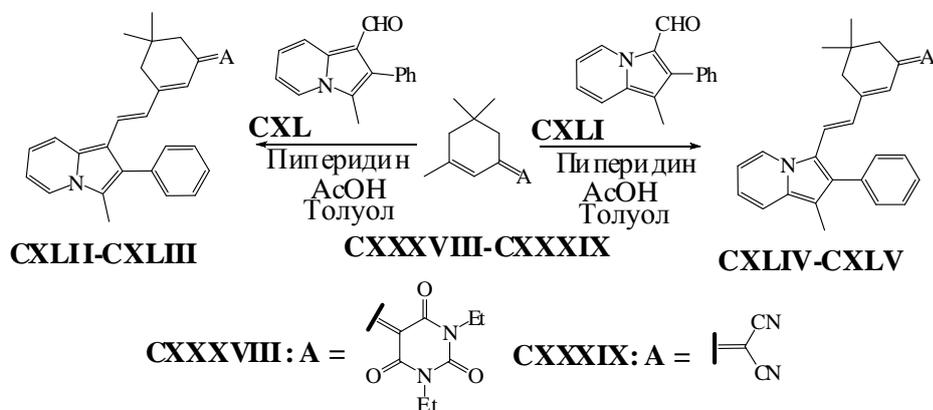


Схема 1.15 – Синтез соединений **CXLII-CXLV**

Полученные хромофоры обладают высокой термической устойчивостью, их температуры разложения находятся выше 238°C. Для изомеров с 1-метил-2-фенилиндолизин-3-ил (**CXLII-CXLIII**) донорной группой прогнозируются более высокие значения гиперполяризуемости  $\beta$  по сравнению с теми, которые включают 3-метил-2-фенилиндолизин-1-ил донорную группу (**CXLIV-CXLV**). Это хорошо согласуется с экспериментально определёнными и теоретически вычисленными значениями энергетической щели между HOMO-LUMO уровнями. Основанные на индолизине хромофоры с барбитуровым акцепторами и изофороновым фрагментом в  $\pi$ -мостике демонстрируют сочетание хороших нелинейно-оптических характеристик, что делает их многообещающими структурами при конструировании NLO устройств. Подавляющее большинство известных органических NLO соединений используют олефиновые или ароматические линкеры для создания  $\pi$ -сопряженных мостиков [110-111]. Известно достаточно много примеров таких сопряженных мостиков, структура которых варьируется от полиэфиров с открытой цепью или кольцом до различных ароматических и гетероциклических систем. Уже указывалось, что большой интерес вызывают материалы, содержащие в своём составе в качестве донора различные триариламинные фрагменты [112], так как данные материалы показали себя как очень активные и стабильные диполярные электрооптические хромофоры с широким массивом заместителей, некоторые из которых могут быть пристыкованы к атому азота амино-группы. Структуры электронодонорных фрагментов таких хромофоров показаны на рисунке 1.23.

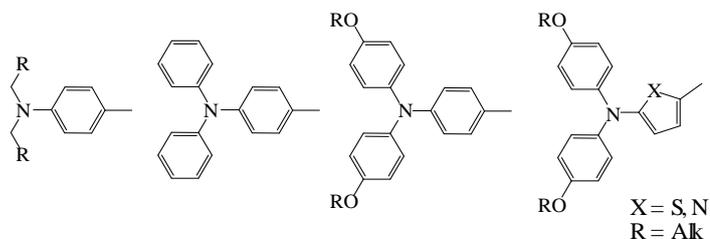


Рисунок 1.23 – Электродонорные фрагменты хромофоров на основе замещённых ариламинов

Азо-сопряженные *push-pull* хромофоры с электроакцепторным 4-нитрофенильным и электродонорным *N,N*-диалкиламинофенильным фрагментами обладают большим дипольным моментом за счет большой разницы зарядов между донорным и акцепторным фрагментами, кроме того им свойственна высокая гиперполяризуемость, хорошая термическая и фотохимическая стабильность, что делает их привлекательными в качестве нелинейно-оптических материалов [113-114]. Для азохромофоров **DR1** типа (Рисунок 1.24) увеличение дипольного момента молекулы и гиперполяризуемости путем введения в их состав нескольких нитро-групп приводит к нестабильности и даже взрывоопасности соединений. Подходящей альтернативой является введение циано-групп в акцепторную часть азо-хромофора. Во-первых, циано-группа, также как и нитро-группа, являются сильной электроакцепторной группой, во-вторых, органические нитрилы термически и химически стойкие, что важно для возможного практического применения.

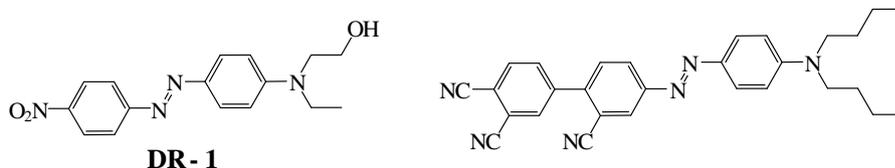


Рисунок 1.24 – Молекулярная структура азокрасителей **DR1** типа

По этим причинам многие исследователи сосредоточились на разработке электрооптических материалов на основе полинитрилов. [114] В последнее время, большинство исследований было сосредоточено на 2-(3-циано-4,5,5-триметил-5*H*-фуран-2-илиден)малононитриле (TCF) как эффективной акцепторной группе. Этот акцептор сочетает в себе такие свойства как высокая химическая, термическая и фото-стабильности с сильным сродством к электрону. После успеха материалов, содержащих нефункционализированный TCF акцептор, значительные усилия были направлены на модификацию этого фрагмента с целью дальнейшего увеличения его сродства к электрону. На рисунке 1.25 показано несколько модифицированных TCF структур [115].

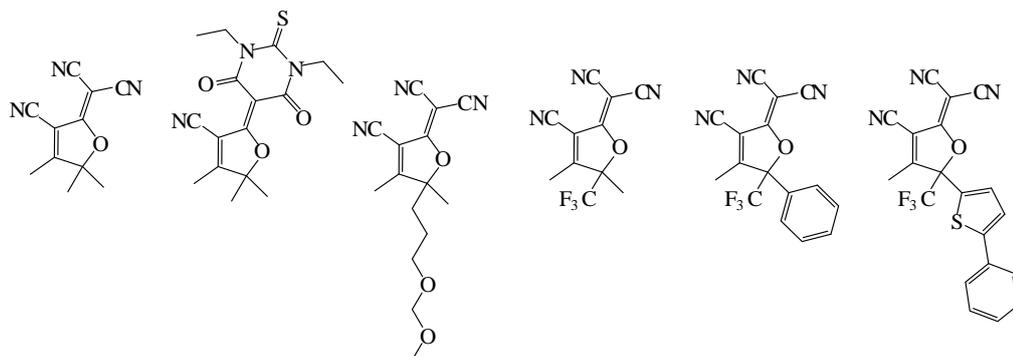


Рисунок 1.25 – Химические структуры электронных акцепторов, принадлежащих к общему классу TCF

Применение гетероциклических систем с сильными электронодонорными и электроноакцепторными свойствами в качестве терминальных фрагментов привело к важным результатам, касающимся соотношения структура-свойство как на молекулярном, так и на уровне материалов. В хромофоры были введены такие гетероциклы, как тиофен [116] и пиррол [117] в составе соответствующих диалкиламино- или диариламино-донорных единиц, а также пиран [118]. Так, в работе [119] выполнен синтез и исследование свойств новых полиеновых хромофоров. Синтез серосодержащих полиеновых хромофоров **CLXI-CLXIII** начинался с получения эпоксифорона **CXLVI** с последующим взаимодействием с бутилмеркаптаном с образованием бутилтио-замещенного изофорона **CXLVII** с почти количественным выходом (Схема 1.16). Каталитическая конденсация изофорона **CLVIII** по Кляйзену-Шмидту с электронодонорными альдегидами **CXLIX-CL** приводила к образованию электронодонорных  $\pi$ -спейсеров **CLI-CLIII**. Взаимодействием соединения **CLIII** с *tert*-бутилдиметилхлорсиланом (TBDMSCl) в среде ДМФА и присутствии каталитических количеств имидазола было синтезировано соединение **CLIV**.

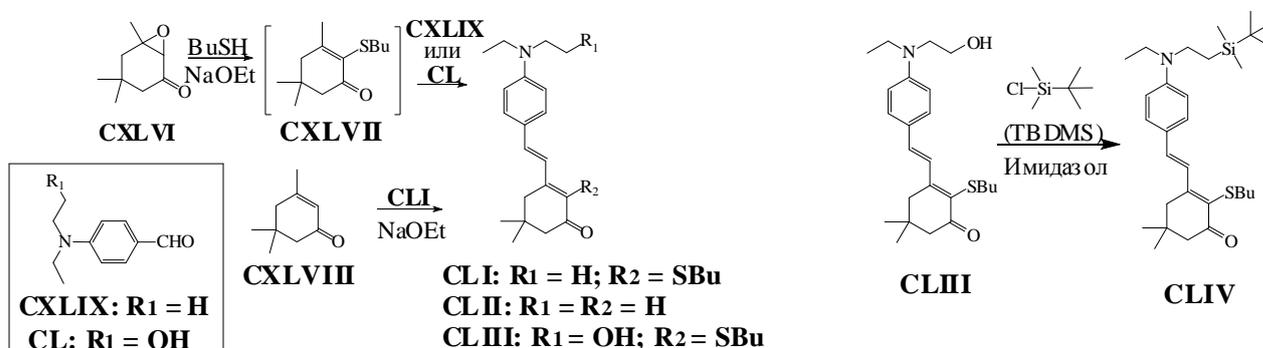


Схема 1.16 – Синтез соединений **CLI**, **CLII** и **CLIV**

Конденсация соединений **CLI-CLII** и **CLIV** по Хорнеру-Эммонсу с последующим восстановлением полученных промежуточных соединений **CLV-CLVII** с помощью

гидрида диизобутилалюминия и введением электроноакцепторной группы привела к получению целевых продуктов **CLXI-CLXIII** с выходом 33% (Схема 1.17).

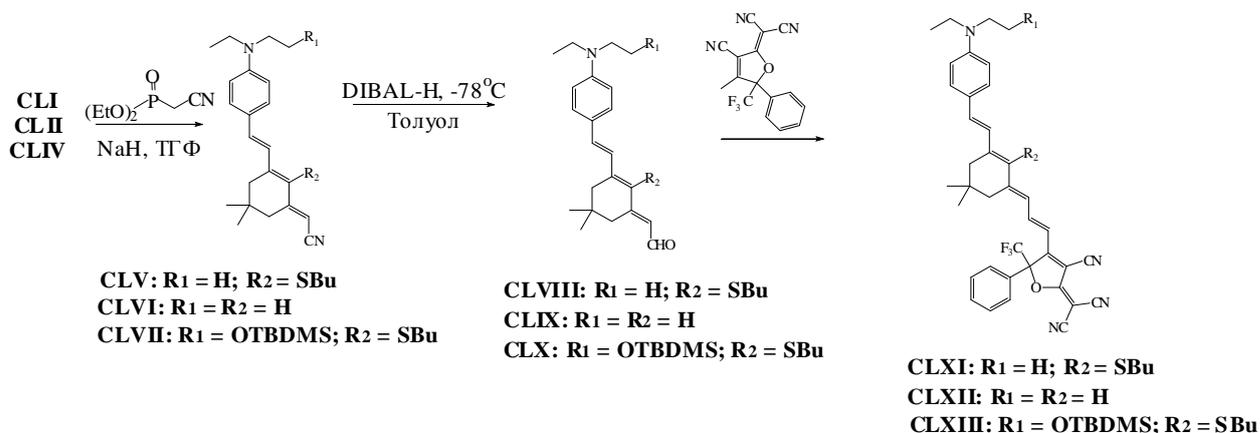


Схема 1.17 – Синтез серусодержащих полиеновых хромофоров **CLXI-CLXIII**

Использование химии эпокисфоронового кольца позволяет эффективно вводить бутилтио-группу в структуру будущего  $\pi$ -спейсера. По сравнению с незамещенным аналогом **CLXII** хромофор **CLXI** обладает более высоким значением гиперполяризуемости  $\beta$  (на 34%), и повышенным электрооптическим коэффициентом (на 38%), а также лучшей фотохимической стабильностью.

В работе [120] синтезированы три хромофора, содержащие тиофеновый спейсер с заместителем в тиофеновом цикле. В качестве таких заместителей авторы использовали гидроксильную группу, объемную трет.-бутилдифенилсилильную группу (**TBDPS**, **R<sub>1</sub>**) и группу **DR1** (**R<sub>2</sub>**) (Рисунок 1.26). Введение группы **DR1** в структуру соединения в качестве боковой цепи способствует повышению пленкообразующих свойств, термической стабильности, а также увеличению показателя преломления ( $n_{1310} = 1,79$ ,  $n_{1550} = 1,77$ ).

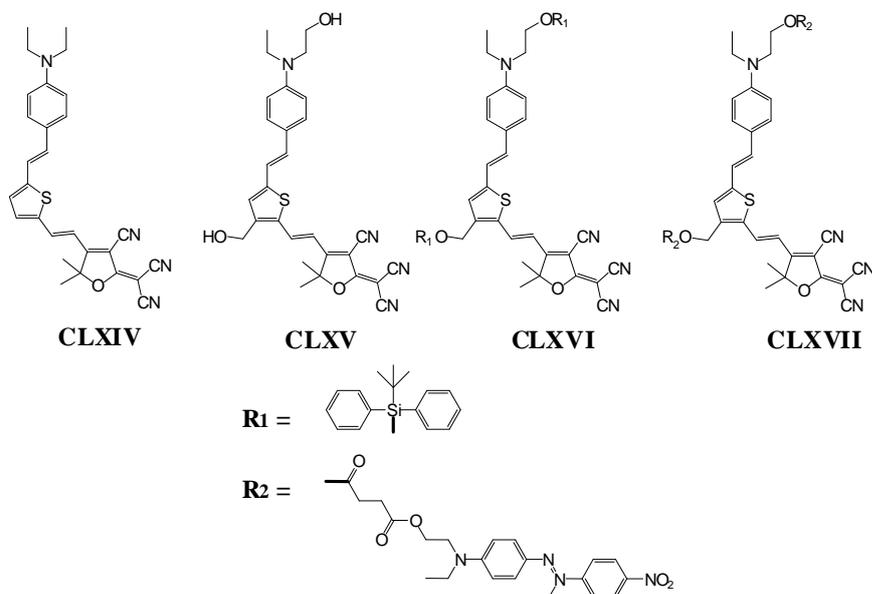


Рисунок 1.26 – Структура хромофоров **CLXIV-CLXVII**

Природа внутримолекулярного переноса заряда (ICT) и сольватохромного поведения хромофоров **CLXIV-CLVII** исследована с применением УФ спектроскопии в апротонных растворителях различной полярности. Хромофоры показали близкое сольватохромное поведение в растворителях с различным дипольным моментом. При замене растворителей в ряду ацетон - хлороформ значение  $\lambda_{\max}$  в соединении **CLXVI** сдвигается от 632 нм к 645 нм, что является наименьшим красным смещением по сравнению с соединениями **CLXIV**, **CLXV** и **CLXVII**. В УФ спектрах тонких пленок характерная длинноволновая полоса поглощения пленки более широкая, чем в растворе, что связано с неоднородностью материала и наличием межмолекулярных взаимодействий молекул хромофора в процессе формирования пленки.

Найдено, что тонкая пленка, полученная из раствора хромофора **CLXIV**, обладает большим значением электрооптического коэффициента  $r_{33}$ , которое в два раза больше, чем такое значение, найденное для хромофора **CLXIV** в системе гость-хозяин. Вместе с более высоким показателем преломления значение  $n_3r_{33}$  поляризованного **CLXVII** составляет около 464 мкм/В, что намного больше, чем таковой, найденный для пленки **CLXV/PMMA**. Эти результаты полезны для проектирования новых монолитных материалов с высокой электрооптической активностью и более высоким показателем преломления  $n_3r_{33}$  для улучшения характеристик устройства.

Донорно-акцепторные системы, содержащие азо-группу, достаточно широко исследованы, многие из них демонстрируют улучшенные оптические нелинейности и термическую стабильность по сравнению с их олефиновыми аналогами. Известны органические NLO-хромофоры, содержащие азо-линкер и донор на основе *N,N*-диалкиланилина и обладающие высоким значением молекулярной гиперполяризуемости  $\beta$ .

Некоторые конденсированные гетероциклы такие, как карбазол, фенотиазин [121], феноксазин [122], тетрагидрохинолин [123] и юлолидин [124] также использовались в качестве донорных единиц нелинейных оптических (NLO) хромофоров. Последний (юлолидин) обладает наиболее ярко-выраженными электронодонорными свойствами по сравнению с диалкиаминами или диариламинами. Успешно подобранная комбинация донорной,  $\pi$ -мостиковой, акцепторной и изолирующей групп всегда приводит к значительной электрооптической активности материалов. Авторы работы [125] синтезировали серию высокоэффективных хромофоров **CLXVIII-CLXX**, содержащие сильный акцептор электронов  $CF_3$ -TCF, и различные доноры электронов, включая *N*-(4-дибутиламинофенил)тетрагидрохинолинил и юлолидиновые группы, в качестве  $\pi$ -мостиков использовали тиофеновый и виниленовый  $\pi$ -спейсеры (Рисунок 1.27).

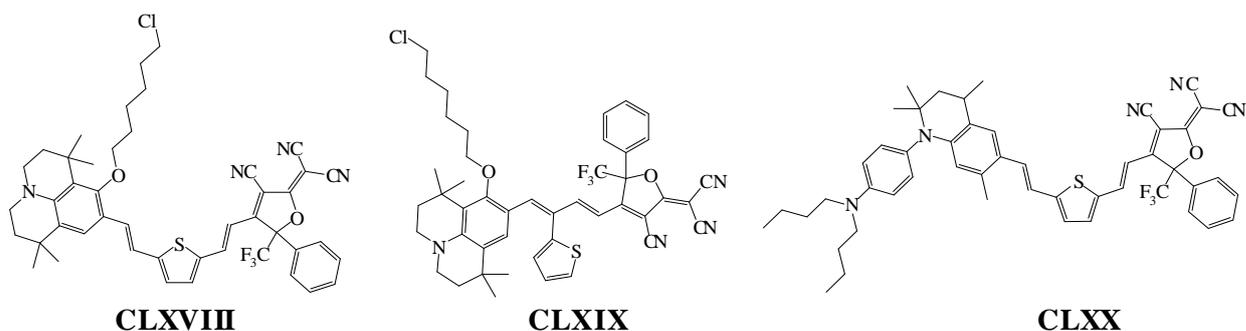


Рисунок 1.27 – Хромофоры **CLXVIII-CLXX**, содержащие электронодонорные юлолидин и тетрагидрохиолин

Конденсированные кольца аминифенильных структур в донорных тетрагидрохиолиновом и юлолидиновом фрагментах облегчают перекрытие  $\pi$ -орбиталей атомов аминной группы с фенильным кольцом, обеспечивая возможность повышения электронодонорных свойств. Донорные фрагменты, входящие в состав **CLXVIII-CLXX**, содержат два богатых электронами гетероатома (азот или кислород), и таким образом, обладают выраженными электронодонорными свойствами. Стерическое препятствие и напряжение жесткой структуры, возникающие при использовании юлолидина приводит к уменьшению агрегации, а это в свою очередь способствует росту такого показателя как гиперполяризуемость  $\beta$ , а также уменьшению диполь-дипольных взаимодействий.

Сообщалось, что соединения, созданные на основе индолина, являются эффективными донорами электронов. Это связано с тем, что  $p$ -электроны атома азота могут быть непосредственно перенесены в сопряженную систему, поэтому хромофоры, использующие индолин в качестве донора электронов, могут иметь очень большие значения коэффициента гиперполяризуемости  $\beta$ . Кроме того, индолин обладает хорошей термической и фотохимической стабильностью благодаря своей жесткой структуре. В связи с этим в работе [126] описано получение и свойства двух новых нелинейно-оптических хромофоров, созданных на основе индолина и 5,5-диметилтрицианофурана (TCF) как акцептора, сопряженных между собой через полиеновый мостик (Схема 1.18). Для получения хромофоров **CLXXIV** и **CLXXX** был синтезирован непредельный альдегид **CLXXV** формилированием предварительно синтезированного соединения **CLXXIV** (Схема 1.18). После формилирования этиленового  $\pi$ -мостика с помощью реакции Виттига были получены соединения **CLXXVI** и **CLXXVII**, после чего соединение **CLXXVII** снова формилировали для получения альдегида **CLXXVIII**. Затем, его конденсацией TCF были получены целевые хромофоры.

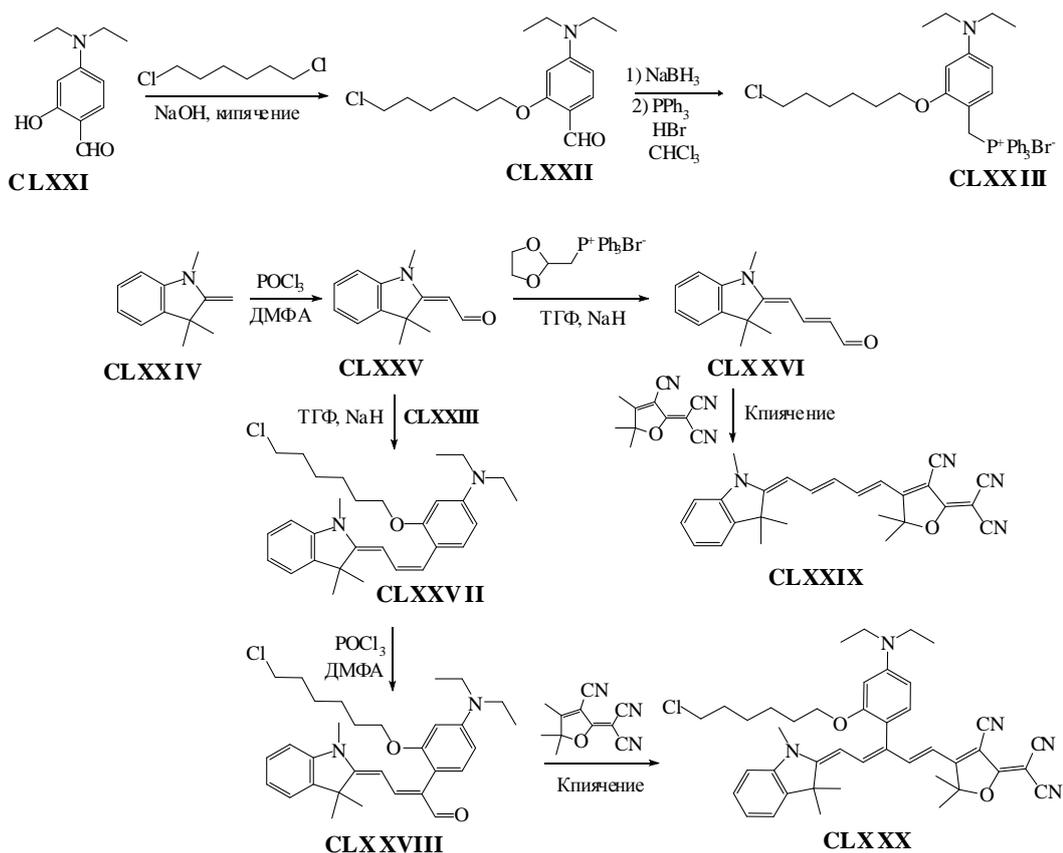


Схема 1.18 – Синтез соединений **CLXXIX** – **CLXXX**

Независимо от различия в структурах синтезированные NLO хромофоры обладают близким значением максимумов полос длинноволнового поглощения, относящихся к внутримолекулярному переносу заряда в видимой области, их значения составили 696 нм (**CLXXIX**) и 703 нм (**CLXXX**). Причина небольшого батохромного сдвига (~7 нм), наблюдаемого в УФ спектре поглощения соединения **CLXXX**, скорее всего состоит в том, что введенная 3-[(хлоргексил)окси-*N,N*]-диэтилфениламиновая изолирующая группа обладает в определенной степени электронодонорными свойствами и играет роль вспомогательного донора электронов. Для полученных хромофоров характерны сольватохромные свойства: при изменении полярности растворителя от хлороформа до диоксана наблюдался батохромный сдвиг на 28 нм в случае хромофора **CLXXIX** и 24 нм – в случае хромофора **CLXXX**. Что касается электрооптической активности, то введение алкильного фрагмента в молекулу хромофора (**CLXXX**) приводит к большей плотности загрузки в полимерной матрице, что приводит к большему значению электрооптического коэффициента  $r_{33}$ , равному  $102 \text{ pmV}^{-1}$ . Для полимерной матрицы, содержащей хромофор **CLXXX**, максимальное значение электрооптического коэффициента  $r_{33}$  составило всего лишь  $63 \text{ pmV}^{-1}$ . Полученные результаты указывают на то, что введение в структуру хромофора стерически затрудненных заместителей, например, 3-[(хлоргексил)окси]-*N,N*-диэтиламинофенильного фрагмента, может эффективно снижать диполь-дипольные

взаимодействия, что может приводить к наибольшим значениям значения гиперполяризуемости.

### 1.6 Применение 1,3-индандиона и его производных в качестве акцепторных фрагментов в структуре хромофора.

Как известно, объединение сильных доноров электронов и сильных акцепторов электронов в единой сопряженной цепи приводит к поглощению в длинноволновой области, к более эффективному переносу заряда и к увеличению коэффициента молярного поглощения [127]. Одним из наиболее сильных акцепторов, обладающих хорошей транспортной способностью является 1,3-индандион. Введение в структуру молекулы хромофора 1,3-индандиона, обладающего плоским строением, способствует эффективному разделению зарядов в активном слое [128], а также ведет к сильному понижению ширины запрещенной зоны [129].

В работе [130] синтезировано новое семейство сопряженных малых молекул А-π-D-π-A типа на основе бензо[1,2-*b*:4,5-*b'*]дитиофена как центрального электроно-донорного ядра и 1,3-индандиона как акцепторного фрагмента, сопряженных с центральным донорным ядром за счет олиготиофенового мостика (Схема 1.19).

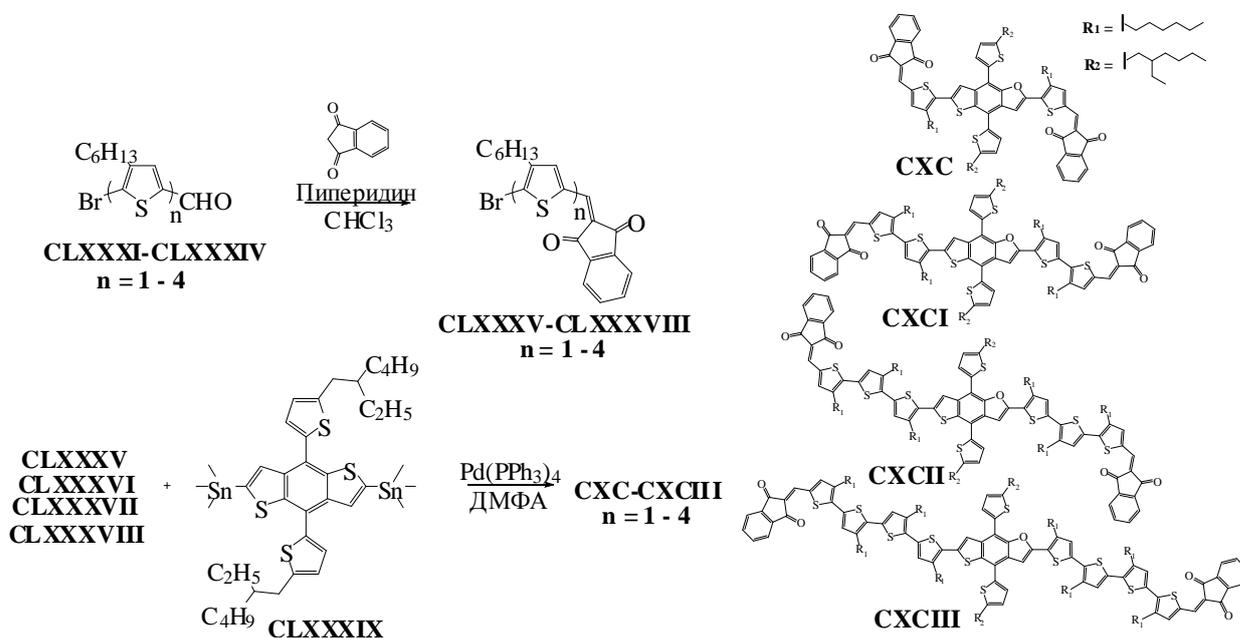


Схема 1.19 – Синтез соединений CLC-CLCIII

Для синтеза хромофоров этой серии были получены промежуточные соединения **CLXXXI-CLXXXIV** с помощью региоселективного бромирования и формилирования по Вильсмейеру-Хааку. Последующая конденсация Кневенагеля соединений **CLXXXI-CLXXXIV** с 1,3-индандионом позволила получить ключевые хромофоры-предшественники **CLXXXV-CLXXXVIII**. Затем реакцией кросс-сочетания по Стилле

между **CLXXXV-CLXXXVIII** и 2,6-бис(триметилстаннил)-4,8-бис[5-(2-этилгексил)тиофен-2-ил]бензо[1,2-*b*:4,5-*b'*]дитиофеном **CLXXXIX** в присутствии катализатора  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  синтезированы с хорошими выходами конечные продукты – хромофоры **CLC-CLCIII** (Схема 1.19). Для всех хромофоров этой серии характерно широкое и интенсивное светопоглощение в интервале 400-700 нм, соответствующее внутримолекулярному переносу заряда, которое практически не зависит от длины  $\pi$ -сопряжения. Тем не менее, значения молярного коэффициента поглощения увеличивается, в том случае, когда длина  $\pi$ -мостиковых олиготиофеновых звеньев увеличивается от одного тиофенового фрагмента ( $\epsilon = 104000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) до четырех ( $\epsilon = 1.21 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Кроме того, увеличение количества тиофеновых фрагментов в цепи также приводит к повышению значений энергии НОМО от -5.23 эВ (**CLC**) до -4.98 эВ (**CLCIII**), соответственно. Наибольшая эффективность работы устройства, созданного с использованием  $\text{PC}_{71}\text{BM}$  в качестве акцептора, была получена в случае введения в структуру материала, использованного в устройстве, хромофора **CLCI**, что связано его высокой способностью к самоорганизации и с более крупными размерами доменов, находящихся в фотоактивном слое.

В работе [131] получены два олигомера А-Д-А типа, содержащие дитиено[3,2-*b*:2,3-*d'*]пиррольный фрагмент в качестве центрального электронодонорного ядра и дициановиниленовый (DCV) или 1,3-индандионовый фрагмент в качестве терминальных акцепторных групп. Эти соединения были синтезированы для их дальнейшего использования в качестве донора в солнечной батарее с объемным гетеропереходом в сочетании с  $\text{PC}_{71}\text{BM}$ , взятым в качестве акцептора (Схема 1.20).

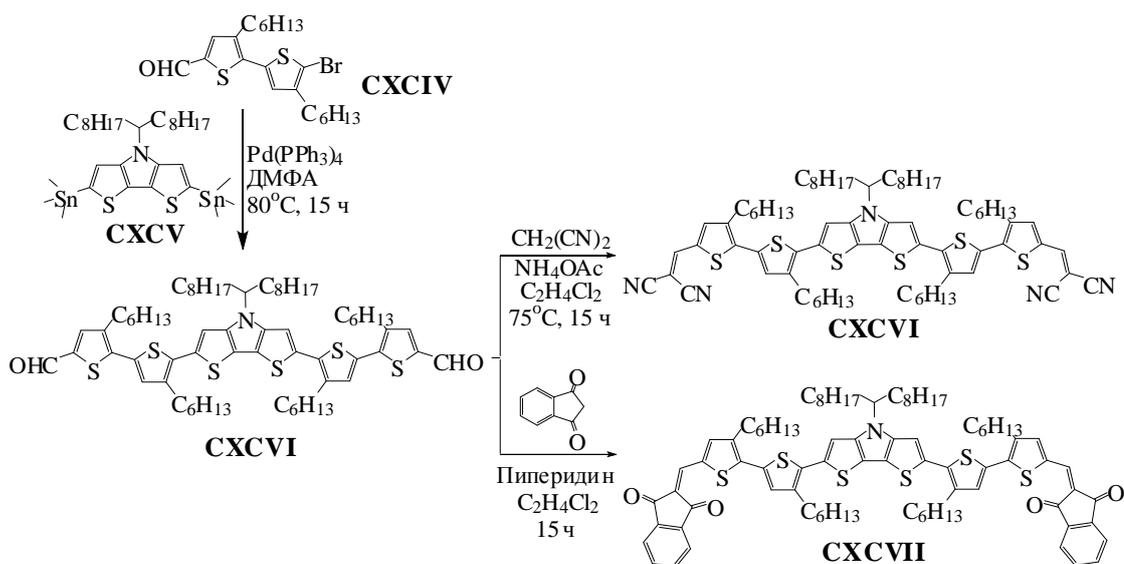


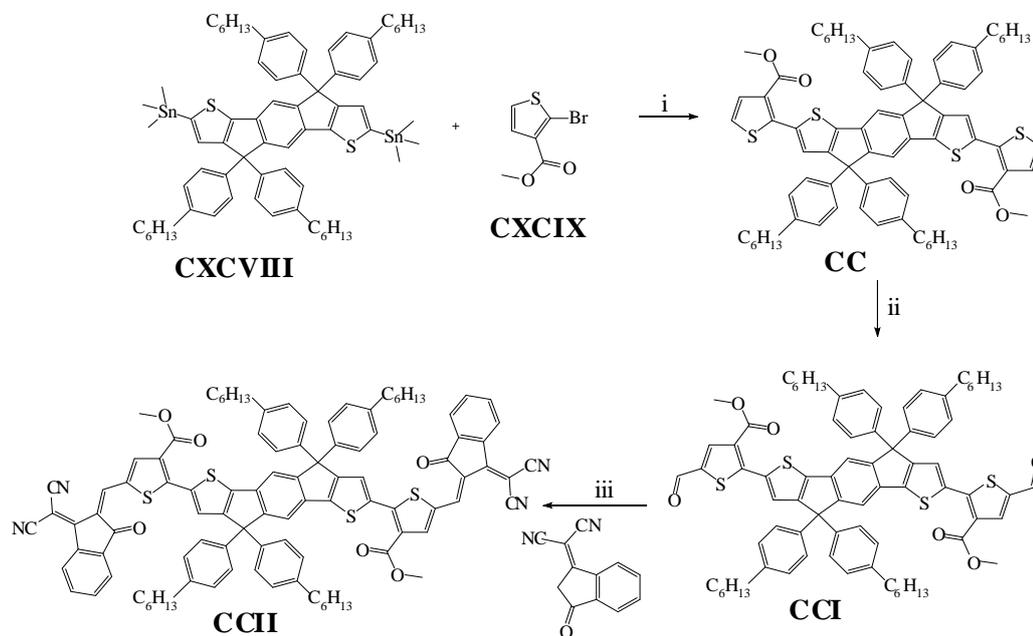
Схема 1.20 – Синтез соединений **CXCVI-CXCVII**

Их получение заключается в первоначальном использовании реакции кросс-сочетания по Стилле 5-бром-3,4-дигексил-2,2'-битиофен-5-карбальдегида **CXCIV** с бис-станнилированным дитиенопирролом **CXCV** и последующей конденсации полученного промежуточного диальдегида **CXCVI** с малонитрилом или 1,3-индандионом. В УФ-спектрах синтезированных соединений, как и ожидалось, наблюдается батохромный сдвиг максимума поглощения для соединения **CXCVII** на 22 нм, а также увеличение молярного коэффициента поглощения ( $66100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), что обусловлено более электроноакцепторным характером 1,3-индандиона по сравнению с DCN группой. Энергии HOMO и LUMO уровней, определённые для соединения **CXCVI**, составили -5.31 эВ и -3.75 эВ, а для соединения **CXCVII** - 5.25 эВ и -3.78, при значении ширины запрещенной зоны соответственно 1.56 эВ и 1.47 эВ. Уровни энергии LUMO обоих олигомеров значительно выше, чем LUMO PC<sub>71</sub>BM (-4,1 эВ), что делает возможным диссоциацию экситонов, и, как следствие, возможность применения в солнечных батареях с объемным гетеропереходом.

Эффективность солнечных элементов ВНЖ, сконструированных на основе **CXCVI:PC<sub>71</sub>BM** и **CXCVII:PC<sub>71</sub>BM**, составила 3.72% и 4.18%, соответственно. Более высокое значение КПД для соединения **CXCVII** объясняется повышением способности его активных слоев к поглощению света и с более сбалансированной транспортировкой заряда в устройстве. Кроме того, при оптимизации устройств удалось повысить их КПД до 7.63% и 8.22% за счет использования прозрачного слоя CuSCN в качестве дырочно-транспортного слоя вместо PEDOT:PSS.

Несмотря на большое количество исследований, направленных на создание эффективных солнечных батарей с объемным гетеропереходом на основе фуллереновых акцепторов, устройства такого типа не лишены недостатков. Среди них – малый коэффициент оптического поглощения и плохая настраиваемость запрещенной зоны, что ограничивает дальнейшее повышение эффективности преобразования энергии. В связи с этим, активно развиваются безфуллереновые полупроводниковые акцепторы, за счет широкого диапазона перестраиваемых уровней энергии, высокого коэффициента поглощения и легкой синтетической доступности. Среди них широкое распространение получили низкомолекулярные акцепторы n-типа, обладающие структурой акцептор-донор-акцептор (A-D-A) [132]. Для разработки высокоэффективных A-D-A хромофоров активно применяется 2-(3-оксо-2,3-дигидроинден-1-илиден)малонитрил, обладающий сильными электроноакцепторными свойствами, а также конденсированные ароматические соединения благодаря улучшенной делокализации  $\pi$ -электронов и улучшенными возможностями переноса заряда. [133].

S. Park и соавторы [133] синтезировали новую малую молекулу А-D-А типа **CXCIX**, в целом проявляющую электроноакцепторные свойства. Это соединение содержит тиофен-3-карбоксилатный мостик между электронодонорным индацено[1,2-*b*:5,6-*b*]дитиофеном и акцепторным 2-(3-оксо-2,3-дигидроинден-1-илиденом)малононитрилом (Схема 1.21).



(i):  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ,  $\text{P}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$ , толуол,  $\text{N}_2$ ,  $90^\circ\text{C}$ , 16 h; (ii): LDA, ТГФ,  $\text{N}_2$ ,  $-78^\circ\text{C}$ , 1 h, ДМФА,  $-78^\circ\text{C}$ , 2 h; (iii): пиридин,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{N}_2$ ,  $65^\circ\text{C}$ .

Схема 1.21 – Синтез хромофора **CСII**

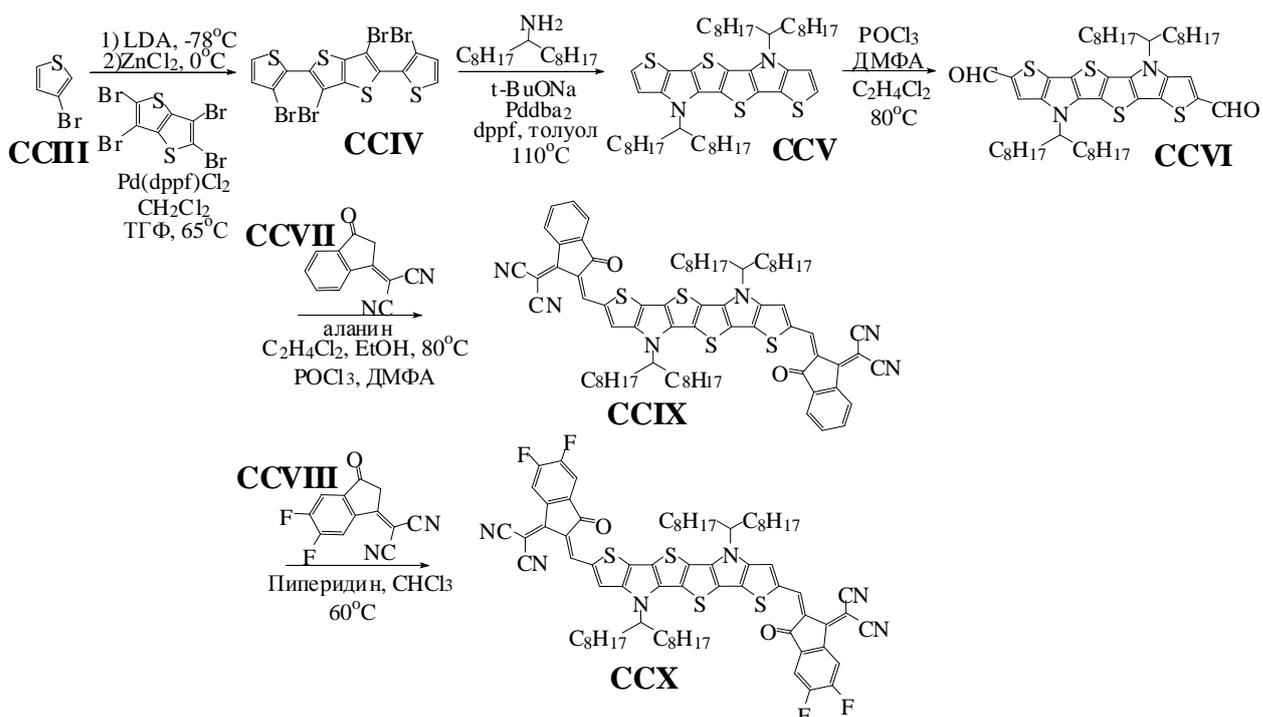
Целевое соединение **CXCIX** было получено в три стадии. Первоначально кросс-сочетанием по Стилле между предварительно синтезированным(4,4,9,9-тетракис(4-гексилфенил)-4,9-дигидро-*s*-индацено[1,2-*b*:5,6-*b*]-дитиофен-2,7-диил)бис-(триметилстаннаном) **CXCVIII** и метил-2-бромтиофен-3-карбоксилатом **CXCIX** с было получено соединение **CC** (Схема 1.21). Затем соединение **CC** обрабатывали диизопропиламидом лития (LDA) при  $-78^\circ\text{C}$  с последующим добавлением ДМФА, что приводило к получению диальдегида **CCI**, конденсацией которого с 2-(3-оксо-2,3-дигидроинден-1-илиденом)-малононитрилом был получен конечный продукт – хромофор **CСII** А-D-А типа хорошо растворим при комнатной температуре в большинстве обычных растворителей – хлористом метиле, хлороформе, хлорбензоле.

Синтезированное таким образом соединение **CСII** поглощает в длинноволновой области в интервале 550 - 780 нм с максимумом поглощения при 683 нм и коэффициентом молярного поглощения  $1.33 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Рассчитанные из потенциалов начала окисления и восстановления значения НОМО и LUMO уровней составили -5.68 и -4.16 эВ.

Фотоэлектрическое устройство на основе пленки PBDB-T:**CСII** продемонстрировало наивысшее КПД, равный 8.4%, с высоким  $V_{\text{oc}} = 0.95 \text{ В}$  и  $J_{\text{sc}} = 14.43$

мА\*см<sup>-2</sup> из-за более выраженной ориентации 4-гексилфенильных заместителей, выходящих из плоскости его молекулы и хорошей внутренней морфологии смешанной пленки, что было вызвано простой структурной модификацией за счет введения в молекулу хромофора сложноэфирной группы.

Найдено, что введение атомов фтора в молекулу 2-(3-оксо-2,3-дигидроинден-1-илиден)малонитрила дополнительно улучшало способность переноса заряда и понижало уровни LUMO, не оказывая существенного влияния на уровни HOMO и приводя к батохромному сдвигу полосы поглощения, а также к улучшенному межмолекулярному взаимодействию и повышению подвижности электронов [134]. В работе [135] были разработаны методы синтеза двух акцепторов **CCVIX-CCX**, содержащих S,N-гетероаценовый остов. Введение атома азота в структуру гетероаценового ядра приводит к удлинению π-электронной системы и, как следствие, возникает искажение основной цепи в возбужденном состоянии, что способствует уменьшению энергии реорганизации молекулы. Кроме того, наличие атома азота делает возможным модификацию боковых цепей молекулы. Синтез основной цепи молекулы **CCVIX-CCX** был выполнен два этапа с использованием кросс-сочетания по Негиши и аминирования по Бухвальду-Хартвику, в результате чего было получено соединение **CCIII** (Схема 1.22). Затем реакцией Вильсмейера-Хаака был получен диальдегид **CCVI**, конденсация которого с 2-(3-оксо-2,3-дигидроинден-1-илиден)малонитрилом **CCVII** или с 2-(5,6-дифтор-3-оксо-2,3-дигидроинден-1-илиден)малонитрилом **CCVIII** приводила к получению конечных продуктов **CCIX** и **CCX**.



Оба соединения поглощают в широком длинноволновом интервале 600-800 нм, при этом для раствора соединения **ССХ** наблюдается батохромный сдвиг на 10 нм, относительно  $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$  соединения **ССVIX**, видимо, за счет более сильного внутримолекулярного переноса заряда. Однако, для его пленки наблюдался более значительный красный сдвиг и расширение области поглощения, что указывает на то, что наличие атома фтора вносит весомый вклад в упаковку молекул. Как следствие, солнечная батарея, созданная на основе фторсодержащего соединения **ССХ**, показала большую эффективность (КПД = 13.2%) при относительно небольшой потере энергии.

Еще один пример исследования, связанного с разработкой синтеза четырех новых электроноакцепторных молекул с концевыми 2-(3-оксо-2,3-дигидроинден-1-илиден)-малонитрильными фрагментами и с дополнительно введенными атомами фтора, а также с конденсированным ароматическим ядром, размер которого меняется от 5 до 11 колец (соединения **ССVIII-ССXI**), описан в работе [136] (Рисунок 1.28).

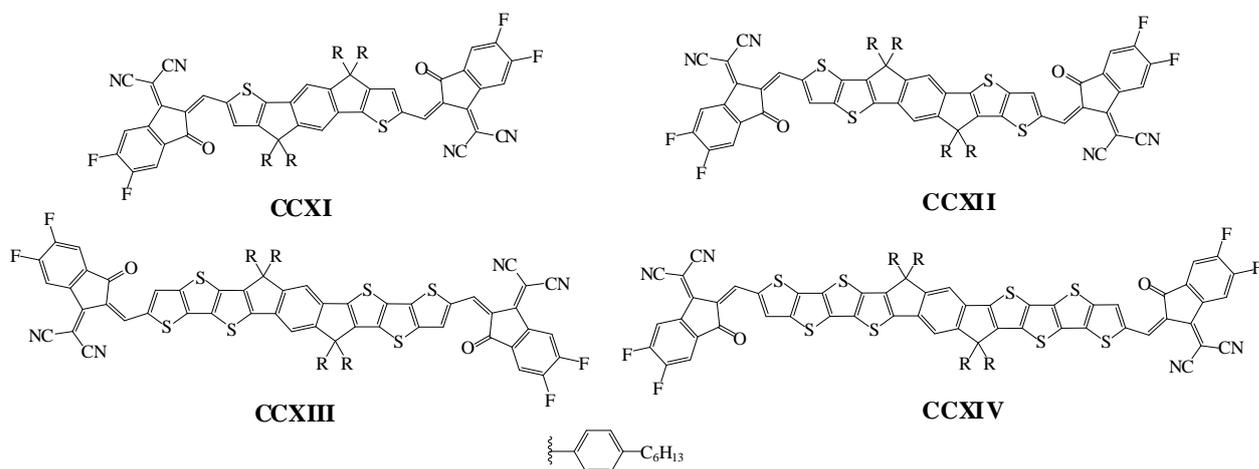


Рисунок 1.28 – Структура соединений **ССХI-ССХIV**

УФ спектры поглощения растворов соединений **ССХI-ССХIV** показывают постепенный красный сдвиг максимума поглощения от 666 (**ССХI**) до 716 нм (**ССХIV**). УФ спектры поглощения тонких пленок, полученных на основе всех четырех соединений, демонстрируют батохромное смещение всей области поглощения (694-746 нм), а также её расширение. Область поглощения соединения **ССХIV** охватывает интервал 550-840 нм, то есть находится в более длинноволновой области спектра по сравнению с диапазоном поглощения соединения **ССХIII** (550-800 нм). Такое батохромное смещение, скорее всего, связано с более протяженной системой сопряжения за счет появления двух дополнительных тиофеновых фрагментов. Однако оба соединения **ССХIV** и **ССХIII** показывают одинаковое значение максимума поглощения и красной границы собственного поглощения. То есть дальнейшее расширение донорного ядра не приведёт к дополнительному красному смещению области поглощения. Также, в зависимости от

увеличения числа тиофеновых колец, наблюдалось увеличение LUMO уровня от -4.05 до -3.94 эВ, а уровень НОМО повышался от -5.82 до -5.44 эВ (Рисунок 1.29).

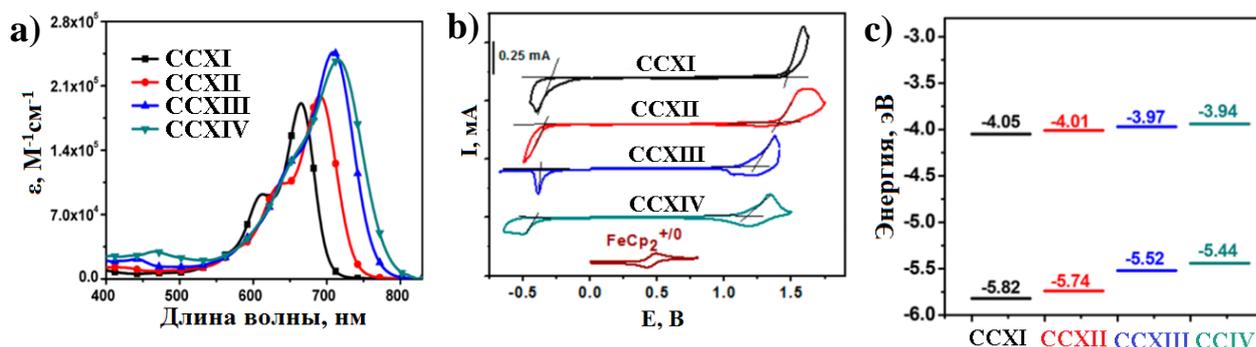


Рисунок 1.29 – спектры поглощения соединения **CCXI-CCIV** в хлороформе (a) циклические вольтамперограммы (b) и уровни энергии НОМО и LUMO (c)

Поскольку размер ядра акцептора определяется наличием от 5 до 11 конденсированных колец, молекулярная упаковка становится плотнее, в результате подвижность электронов увеличивается от  $8.1 \cdot 10^{-5}$  до  $1.4 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  в пленках. В устройствах лучшее КПД 11.7% удалось достичь в устройстве, созданном на основе **CCXIV**. За счет повышения уровня LUMO наблюдалось повышение  $V_{oc}$  до 0.873 В, а благодаря батохромному сдвигу и более эффективной диссоциации происходит увеличение  $J_{sc}$  с 14.88 до 20.20  $\text{мА} \cdot \text{см}^{-2}$ .

В большинстве случаев в безфуллереновых солнечных батареях используют гетероциклы на основе тиофена, тогда как селенофену до настоящего времени уделялось гораздо меньше внимания. Как аналог тиофена, селенофен обладает рядом преимуществ: селенофен обладает более сильными электронодонорными свойствами по сравнению с тиофеном, а акцепторы на основе селенофена образуют более плоские структуры, увеличивая эффективную длину сопряжения и уменьшая ширину запрещенной зоны. Так, в работе [137] были синтезированы и исследованы два акцептора на основе селенофена **CCXX** и **CCXXIV** (Схема 1.23). Для их синтеза первоначально реакцией кросс-сочетания Стилле между диэтил-2,5-дибромтерефталатом **CCXV** и трибутил(селенофен-2-ил)станнаном было получено соединение **CCXVI**, взаимодействие которого с трибутил(тиено[3,2-*b*]тиофен-2-ил)станнаном по реакции Стилле приводило к образованию соединения **CCXVII**. Затем, взаимодействием соединения **CCXVII** с (4-гексилфенил)литоием на первой стадии и последующей реакцией Фриделя-Крафтса в присутствии эфира трехфтористого бора был получено соединение **CCXVIII** – включающее селенофен-содержащее асимметричное ядро. Литированием и последующим взаимодействием соединения **CCXVIII** с ДМФА был получен соответствующий

диальдегид **ССХХХ**. Конденсация Кнёвенагеля диальдегида **ССХХХ** с 2-(6-фтор-3-оксо-2,3-дигидро-1*H*-инден-1-илиден)малононитрилом приводила к образованию конечного продукта **ССХХ**. Соединение **ССХХХ**, содержащие более расширенную цепь сопряжения, было синтезировано аналогично, за исключением того, что в реакции Стилле вместо трибутил(тиено[3,2]-*b*)тиофен-2-ил)станнана использовался трибутилтиено[3,2-*b*]тиенилстаннан.

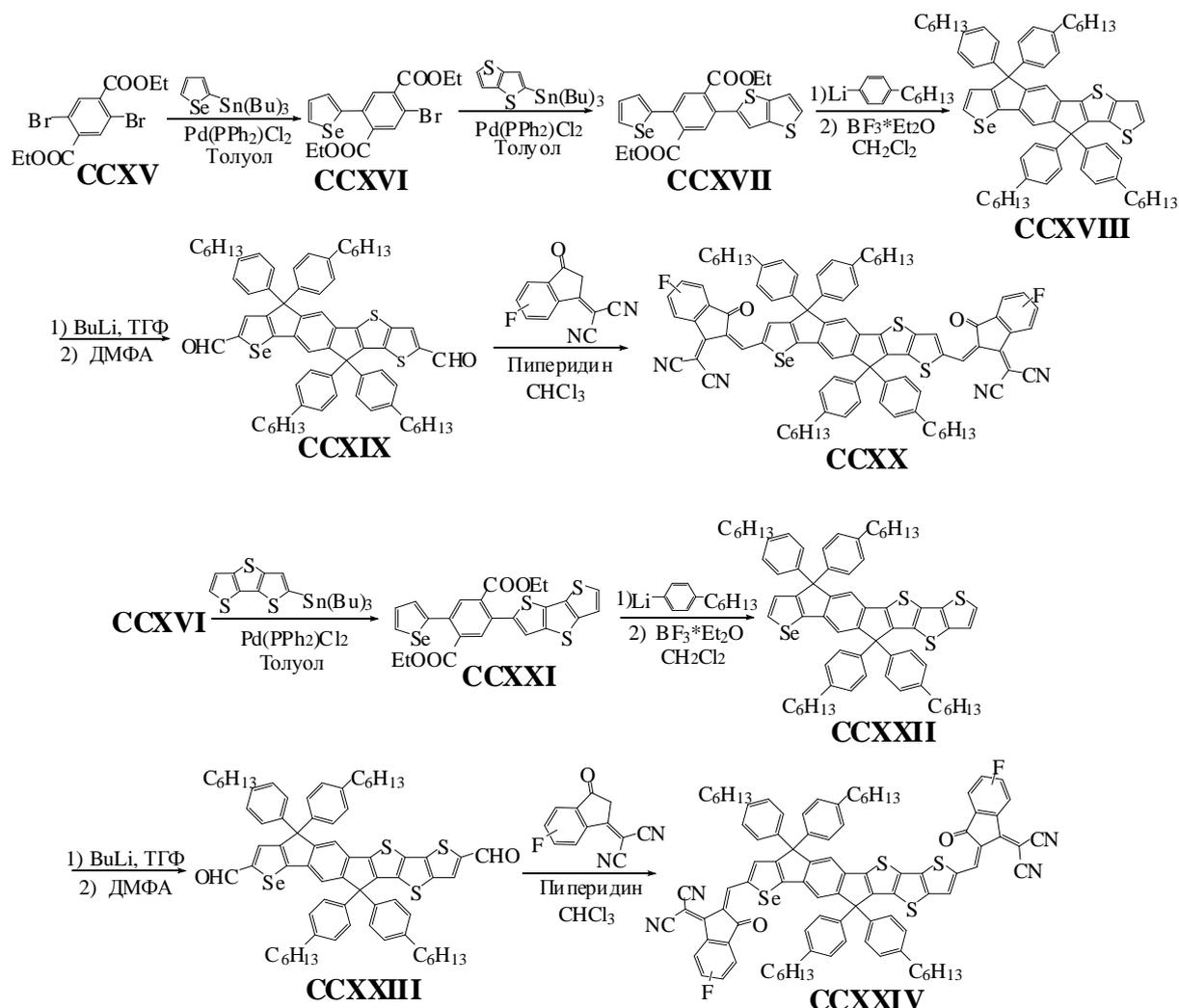


Схема 1.23 – Синтез соединений **ССХХ** и **ССХХХХ**

В спектрах полученных хромофоров длинноволновые максимумы поглощения наблюдается при 686 (**ССХХ**) нм и 697 нм (**ССХХХХ**). Красный сдвиг максимума поглощения при переходе от соединения **ССХХ** к соединению **ССХХХХ** связан с более протяженной цепью сопряжения в соединении **ССХХХХ**. Спектры поглощения пленок, полученных на основе этих соединений, демонстрируют красный сдвиг максимумов поглощения относительно значений максимумов поглощения растворов, что свидетельствует о выраженных  $\pi$ - $\pi$  межмолекулярных взаимодействиях, происходящих в пленках. Кроме того, в спектрах пленок наблюдается значительное расширение области

поглощения до 550-850 нм, с максимумом поглощения при 743 нм для обоих соединений. Исходя из этих данных, значение ширины запрещенной зоны составило 1.50 эВ. На основе проведенных электрохимических измерений вычислены значения энергии НОМО и LUMO уровней, которые составили -5.71 и -4.00 эВ для **ССХХ** и -5.66 и -3.97 эВ для соединения **ССХХIV**. Соединение **ССХХIV** имеет более высокий уровень НОМО из-за своей более электроноизбыточной природы по сравнению с соединением **ССХХ**.

Оптимизированное устройство, созданное на основе **ССХХ**, показало КПД 10.9% с  $V_{oc} = 0.83$  В,  $J_{sc} = 17.51$  мА\*см<sup>-2</sup> и FF = 75%. Для оптимизированного устройства, созданного на основе **ССХХIV**, был зарегистрирован впечатляюще высокий коэффициент преобразования 12.24% с  $V_{oc} = 0.895$  В,  $J_{sc} = 18.02$  мА\*см<sup>-2</sup> и FF = 75.9%. Более высокий КПД устройства, выполненного на основе **ССХХIV**, авторы объяснили одновременным улучшением в  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$  и FF по сравнению с таковыми в устройстве, созданном на основе **ССХХ**. Относительно более высокий  $V_{oc}$  устройства на основе **ССХХIV** соотносится с повышением уровня энергии LUMO **ССХХIV** относительно уровня **ССХХ**. Стоит подчеркнуть, что устройство на основе **ССХХ** продемонстрировало впечатляюще высокий фактор заполнения FF (75%).

Из приведенного обзора видно, что за последние годы синтезировано большое количество *push-pull* хромофоров различной структуры, содержащие различные электроноакцепторные фрагменты. Полученные структуры хорошо себя зарекомендовали в оптоэлектронных устройствах различного типа, например солнечных батареях с объемным гетеропереходом, сенсibilизированных солнечных батареях, нелинейно-оптических устройствах и т.д. Поэтому разработка структур с заданными электронными характеристиками, а также исследование физико-химических свойств полученных структур является актуальной задачей для химии материалов.

## ГЛАВА 2. Обсуждение полученных результатов

Как следует из представленного обзора D- $\pi$ -A хромофоров нашли широкое применение в солнечных батареях, сенсibilизированных красителями (DSSC), солнечных батареях с объёмным гетеропереходом (BHSC), безфуллереновых солнечных батареях, нелинейной оптике (NLO), сенсорах и т.д.. Введение в структуру сопряженных соединений различных электронодонорных и электроноакцепторных заместителей позволяет настраивать уровни HOMO и LUMO, менять значение ширины запрещенной зоны и смещать спектр поглощения в сторону больших длин волн за счет более эффективного внутримолекулярного переноса заряда. Немаловажное значение играет также природа и тип  $\pi$ -спейсера, соединяющего донорные и акцепторные части в единую  $\pi$ -сопряженную систему. В структуре  $\pi$ -сопряженных соединений, синтез и свойства которых описаны в обзоре, широкое применение нашли производные малоновой кислоты, особенно производные малонитрила, как эффективные электроноакцепторные фрагменты, это связано с тем, что их введение в структуру молекулы способствует эффективному поглощению света в широкой области спектра, уменьшению ширины запрещенной зоны за счет внутримолекулярного переноса заряда.  $\pi$ -Сопряженные системы на основе карбазола играют важную роль в химии материалов благодаря тем свойствам, которые присущи этому азот-содержащему гетероциклу; среди таких достоинств низкая стоимость карбазола, часто используемого в качестве исходного материала, его легкая химическая функционализация, высокая термическая и окислительная стабильность, высокая фотопроводимость, тенденция к дырочной проводимости и относительно высокая подвижность носителей заряда. Сочетание в структуре электронодонорного карбазольного фрагмента с электроноакцепторным дицианометилиденовым фрагментом, через участие различных ароматических и гетероциклических  $\pi$ -спейсеров, представляет несомненный интерес благодаря возможности настройки оптоэлектронных параметров молекулы.

### 2.1 Синтез *push-pull* хромофоров D- $\pi$ -A типа, включающих различные гетероциклические фрагменты

#### 2.1.1 Синтез карбазол-содержащих D- $\pi$ -A хромофоров, включающих тиофеновый или 3,4-этилендиокситиофеновый $\pi$ -спейсер

Одним из широко применяемых методов расширения системы сопряжения является введение дополнительных ароматических гетеро- и карбоциклических фрагментов как заместителей в карбазольном цикле, для чего нами была использована реакция Сузуки-Мияуры, состоящая в сшивании галогензамещенных ароматических

соединений с борными кислотами или эфирами борных кислот. Основными преимуществами реакции Сузуки являются мягкие условия реакции и коммерческая доступность разнообразных борных кислот и их эфиров, которые являются экологически более безопасными, чем другие элементоорганические реагенты. Кроме того, реакция Сузуки оставляет неизменными большинство функциональных групп, присутствующих в исходных соединениях. Механизм реакции Сузуки показан на Схеме 2.1 [138].

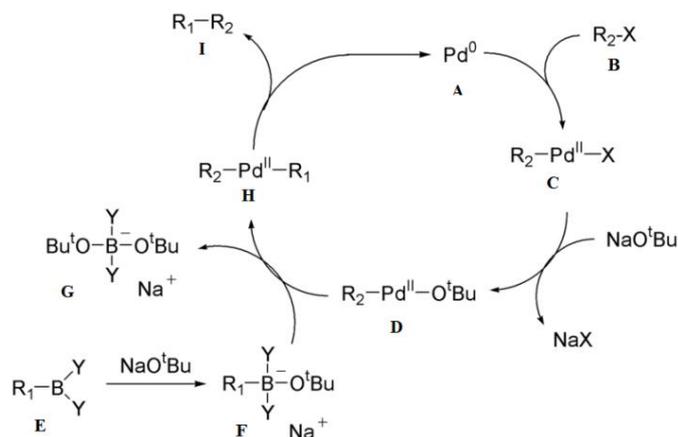


Схема 2.1 – Механизм протекания реакции кросс-сочетания Сузуки

Механизм реакции Сузуки включает превращения, характерные для каталитических процессов с участием комплексов Pd(0). Начальной стадией этого процесса является окислительное присоединение палладия к галогенсодержащему соединению **B**, приводящее к образованию металлоорганического интермедиата **C**, взаимодействием которого с основанием (например, *t*-BuONa) образуется интермедиат **D**, который трансметаллированием с боратным комплексом **F** образует палладий-органическое соединение **H**. Завершающей стадией каталитического цикла является восстановительное элиминирование, приводящее к образованию целевого продукта **I** и регенерации катализатора **A**.

*N*-Арилированием карбазола с помощью 1,4-дибромбензола в среде *N*-метил-2-пирролидона в присутствии CuI, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и дбензо-18-краун-6 как катализатора межфазного переноса нами был получен *N*-(4-бромфенил)карбазол **2** [139]. Литированием полученного карбазола **2** (*n*-BuLi в ТГФ при -78°C) с последующим взаимодействием промежуточного 3-Li-9-(4-бромфенил)-9*H*-карбазола с триметилборатом и далее гидролизом образовавшейся реакционной массы действием 2*N* раствором HCl с была получена 4-(9*H*-карбазол-9-ил)фенилборная кислота **3**, очищенная перекристаллизацией из гексана (Схема 2.2) [140].

Сшиванием борной кислоты **3** и соответствующих бромсодержащих карбальдегидов **4-5**, выполненном в условиях реакции Сузуки с участием и борной

кислоты **3** в присутствии тетраakis(трифенилфосфин)палладия и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  как основания, были синтезированы соединения **6-7** [141] (Схема 2.2). Реакция проводилась в инертной атмосфере в среде бензола, полученные соединения очищены колоночной хроматографией (элюент - дихлорметан).

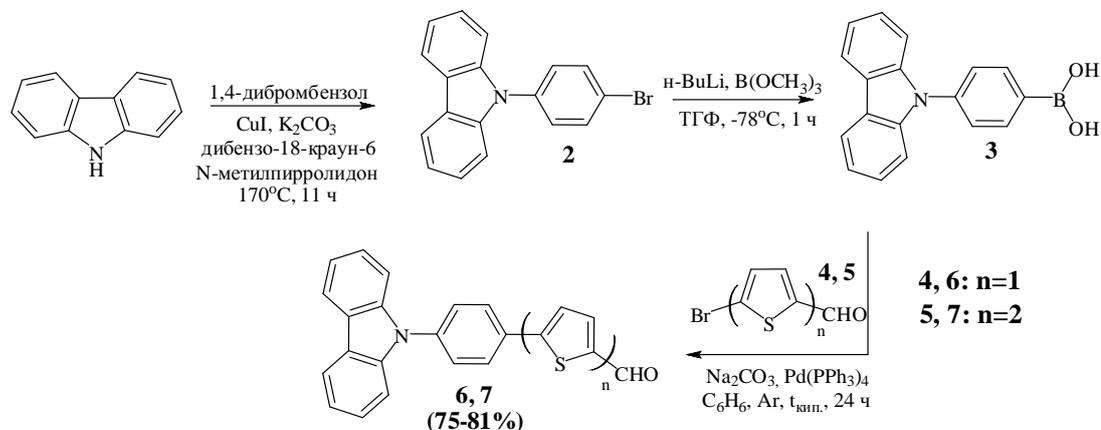


Схема 2.2 – Синтез альдегидов **6-7**, содержащих тиофеновый  $\pi$ -спейсер

Введение в структуру молекулы хромофора электроноизбыточного тиофена обычно способствует усилению таких свойств, как оптическое поглощение, кроме того, это приводит к изменению величины окислительно-восстановительных потенциалов в сторону их уменьшения, а также способствует инжекции электронов. В основном, необходимые олигодиофены получают палладий/никель катализируемым сшиванием соответствующих галогенидов с гетероциклическими борными кислотами, либо с металлоорганическими соединениями. Для синтеза будущего тиофенового  $\pi$ -спейсера, первоначально формилированием 2-бромтиофена по Вильсмейеру-Хааку был получен альдегид **4** [142]. Для синтеза альдегида **5** битиенил **9**, полученный взаимодействием 2-тиенилмагнийбромида с 2-бромтиофеном, формилировали по Вильсмейеру-Хааку с образованием альдегида **10** [142]. Бромированием альдегида **10** с помощью *N*-бромсукцинимидом был получен альдегид **5** (Схема 2.3) [143].

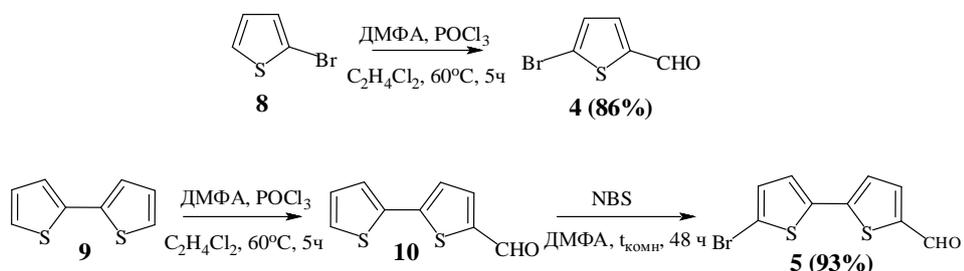


Схема 2.3 – Синтез альдегидов **4** и **5** для создания  $\pi$ -спейсера в молекулах хромофоров

Известно, что такой электрононасыщенный гетероцикл, как 3,4-этилендиокситиофен (EDOT) часто используется при формировании  $\pi$ -сопряженных систем, которые обладают электрохромными свойствами, кроме того, введение EDOT-

фрагмента способствует уменьшению ширины запрещенной зоны [144], что приводит к улучшению транспортных и фотоэлектрических свойств за счет эффективного внутримолекулярного переноса заряда. Для введения EDOT-фрагмента в молекулу хромофора нами использовано сшивание борной кислоты **3** с 5-бром-3,4-этилендиокситиофен-2-карбальдегидом **13** и 5'-бром-[2,2'-бис(3,4-этилендиокси)тиофен]-5-ил]-2-карбальдегидом **15**. Для этого первоначально был получен 3,4-этилендиокситиофен-2-карбальдегид **12** (Схема 2.4) [145], бромированием которого с помощью *N*-бромсукцинимидом в среде ТГФ при комнатной температуре в течение 2-3 суток был синтезирован 5-бром-3,4-этилендиокситиофен-2-карбальдегид **13** (Схема 2.4). Обязательным условием успешного получения альдегида **13** было отсутствие воздействия света на реакционную смесь [146].

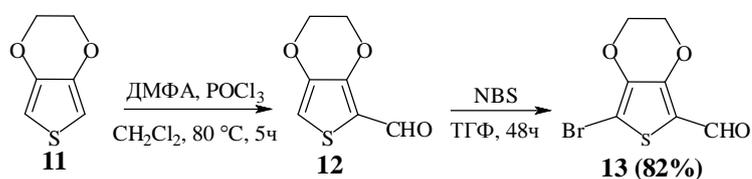


Схема 2.4 – Синтез 5-бром-3,4-этилендиокситиофен-2-карбальдегида для создания  $\pi$ -спейсера **13** в соединении **16**

Полученный 5-бром-3,4-этилендиокситиофен-2-карбальдегид **13** вводили в реакцию кросс-сочетания с 3,4-этилендиокситиофеном, в качестве катализатора использовали Pd[PPh<sub>3</sub>]<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - как основание [144]. Такое кросс-сочетание приводило к образованию альдегида **14**, который далее бромировали в условиях, аналогичных бромированию 3,4-этилендиокситиофен-2-карбальдегида **13** (Схема 2.5) [146].

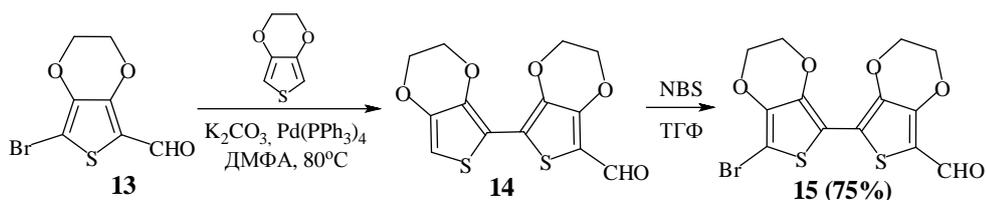


Схема 2.5 – Синтез EDOT-содержащих альдегидов **14** и **15** для создания  $\pi$ -спейсера

Далее, взаимодействием борной кислоты **3** и альдегидов **13** и **15** по реакции Сузуки были получены альдегиды **16-17**, для очистки которых использовалась колоночная хроматография на силикагеле (элюент – дихлорметан) (Схема 2.6) [141].

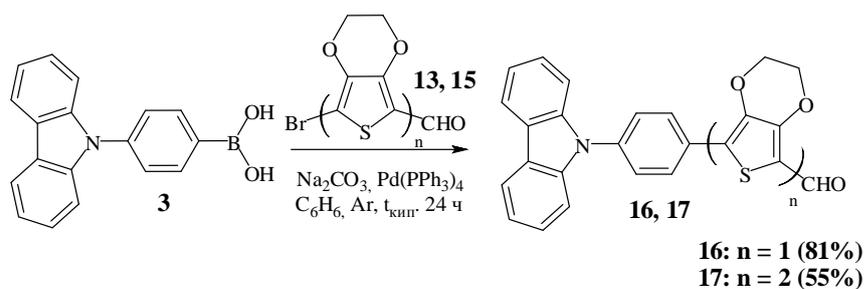


Схема 2.6 – Синтез альдегидов **15-16**, содержащих 3,4-этилендиокситиофеновый  $\pi$ -спейсер

Реакцией Кнёвенагеля альдегидов **6-7** и **16-17** с малонитрилом или циануксусным эфиром, выполненной в бензоле в присутствии каталитических количеств ацетата аммония и уксусной кислоты по методике, описанной в [147], приводило к получению соответствующих 2-(арилметилен)малонитрилов **18, 20, 22-23** и эфиров цианоакриловой кислоты **19-21** (выход 50-65%) (Схема 2.7).

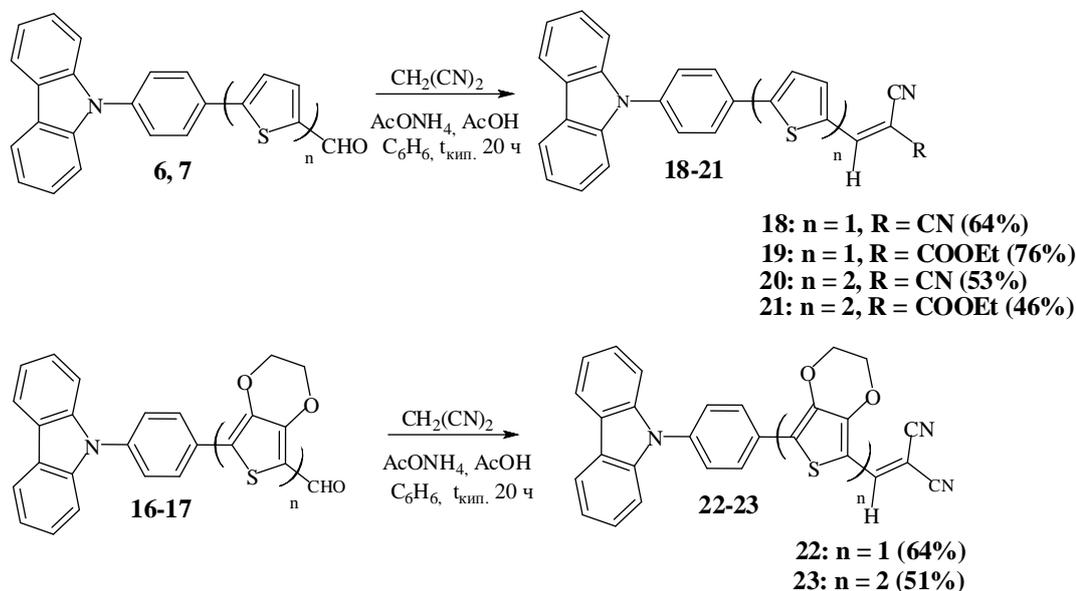


Схема 2.7 – Синтез D- $\pi$ -A хромофоров **18-23**

### 2.1.2 Синтез карбазол-содержащих D- $\pi$ -A хромофоров с различным положением электроноакцепторного заместителя и разной природой $\pi$ -спейсера

Палладий-катализируемая реакция Хека широко используется в синтезе лекарственных препаратов и препаратов тонкой химии, в синтезе природных веществ как лабораторных, так и промышленных масштабов [148]. Реакция, открытая Т. Мизороки и Р. Хеком независимо друг от друга более четырех десятилетий назад (1971 г.), привлекла значительный интерес благодаря её высокой эффективности и простоте исполнения [149-150]. Реакция перекрестного взаимодействия арилгалогенидов с алкенами, содержащими терминальную двойную связь, катализируемая палладием, является мощным инструментом образования арилалкенов обладающих труднодоступной для обычного

синтеза структурой; кроме того реакция Хека привлекательна с синтетической точки зрения из-за её высокой хемоселективности и мягких условий наряду с низкой токсичностью и невысокой стоимостью реагентов [151-152]. Реакция Хека протекает чаще всего в присутствии гомогенных, а также гетерогенных палладиевых катализаторов, генерируемых из соединений палладия (0) или ацетата или хлоридов палладия (II). Несколько лигандов, таких как фосфины, фосфиты, карбены, тиоэфиры успешно применяются для выполнения этой реакции [152].

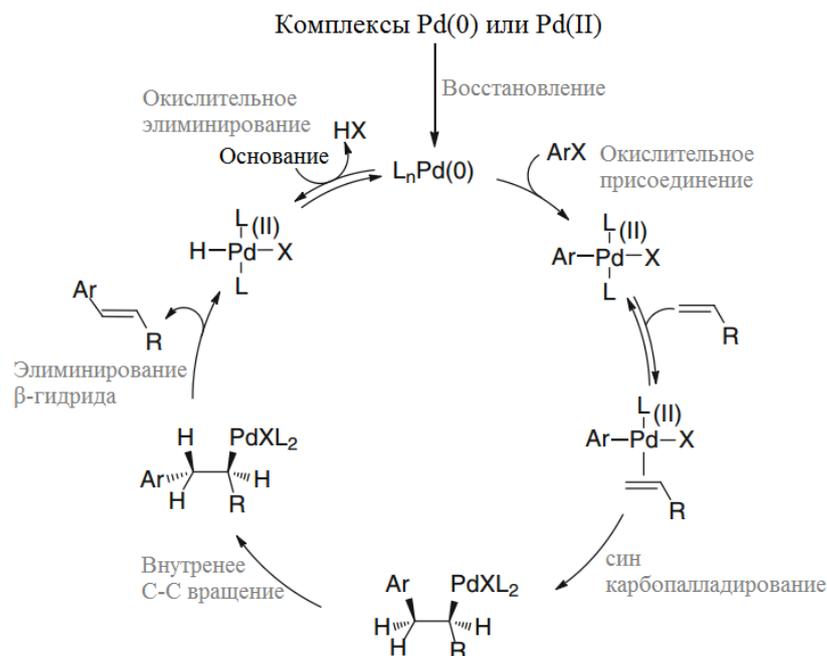


Схема 2.8 – Механизм протекания реакции кросс-сочетания Хека

Первым этапом этого каталитического цикла, называемого окислительным присоединением, является введение Pd(0) в связь Ar–X. Скорость окислительного присоединения арилгалогенидов зависит от природы галогена:  $\text{ArI} > \text{ArBr} \gg \text{ArCl}$ . Последующее сшивание с алкеном может происходить через диссоциацию лиганда (L) с последующей син-вставкой (также называемой син-карбопалладированием), которая приводит к образованию  $\sigma$ -алкилпалладий (II) галогенида. Природа замещения алкена или региоселективность определяется этой стадией. Внутреннее вращение связи C–C приводит к связыванию  $\text{sp}^3$ -связанного  $\beta$ -водорода с атомом палладия, который затем подвергается реакции элиминирования  $\beta$ -гидрида. Этот процесс может быть обратимым, что может привести к изомеризации алкена первоначально образовавшихся продуктов реакции Хека. Диссоциация алкена с последующим восстановлением за счет основания восстанавливает активный комплекс палладия (0) (Схема 2.8) [153].

Реакция Хека активно используется в синтезе  $\pi$ -сопряженных соединений, применяемых в качестве материалов органической электроники. Так, например, получены

соединения, которые могут быть использованы в качестве переключателей в устройствах памяти (Схема 2.9) [154].

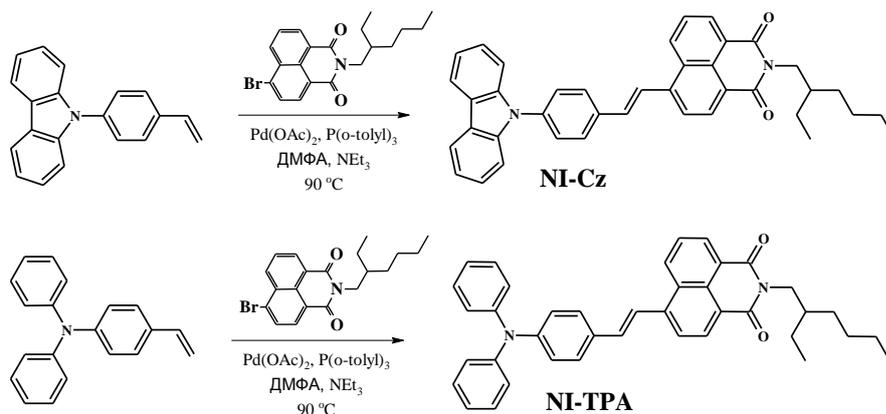


Схема 2.9 – Синтез D-A молекул NI-Cz и NI-TPA

Применение реакции Хека позволило нам получить серию карбазол- и 3,4-этилендиокситиофен-содержащих D-π-A хромофоров **31-32** в мягких условиях и с неплохими выходами (54-57%). Для получения целевых D-π-A хромофоров **31-32** алкилированием карбазола с помощью 1-гексилбромида в среде ДМСО при комнатной температуре в присутствии гидроксида натрия как основания был получен 9-гексил-9*H*-карбазол **24**, который в дальнейшем использовался без дополнительной очистки (Схема 2.10) [155]. Далее формилированием 9-гексил-9*H*-карбазола **24** по реакции Вильсмейера-Хаака, был получен альдегид **25**; реакция протекала в среде 1,2-дихлорэтана при 60°C в течение 5-6 часов. [156]. Последующее превращение альдегида **25** в 9-гексил-3-винил-9*H*-карбазол **26** выполнено с использованием реакции Виттига (Схема 2.10) [157].

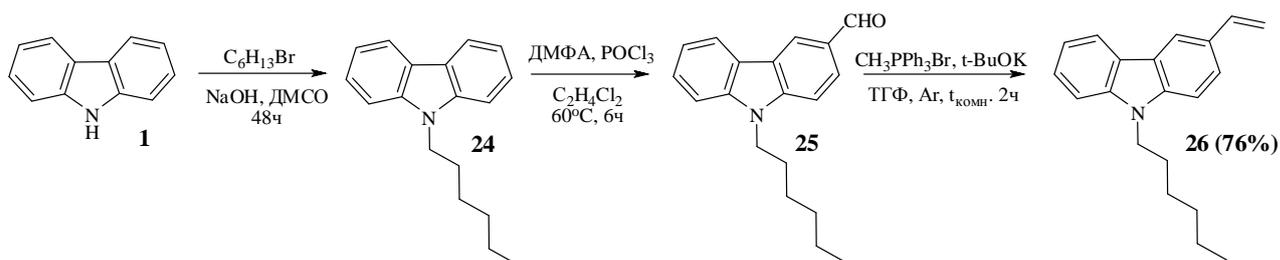


Схема 2.10 – Синтез 3-винил-9*H*-9-гексилкарбазола **26**

N-Арилирование карбазола 4-фторбензальдегидом в среде ДМФА в присутствии трет.-бутилата калия при нагревании при 110°C в течение 36 ч приводило к получению 4-(9*H*-карбазол-9-ил)бензальдегида **27** (Схема 2.11) [158], далее взаимодействием которого с триметилфенилфосфоний бромидом в условиях реакции Виттига в результате был получен 9-(4-стирил)-9*H*-карбазол **28** (Схема 2.11) [154].

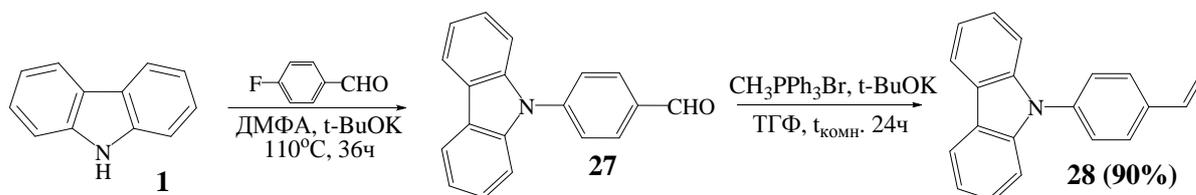


Схема 2.11 – Синтез 9-(4-стирил)-9*H*-карбазола **28**

С целью расширения цепи сопряжения полученные 9-гексил-3-винил-9*H*-карбазол **26** и 9-(4-стирил)-9*H*-карбазол **28** были использованы в реакции Хека с полученным ранее 5-бром-3,4-этилендиокситиофен-2-карбальдегидом **13**, что приводило к образованию альдегидов **29** и **30** (Схема 2.12). Для получения соединений **29** и **30** использованы методики, описанные в работе [159]. Реакция протекала в среде ДМФА при 100°C, в качестве катализатора применялся ацетат палладия, ацетат натрия был использован как основание. Реакцией Кнёвенагеля с малонитрилом альдегиды **29**, **30** были превращены в целевые хромофоры D-π-A типа **31** и **32** (Схема 2.12) [147].

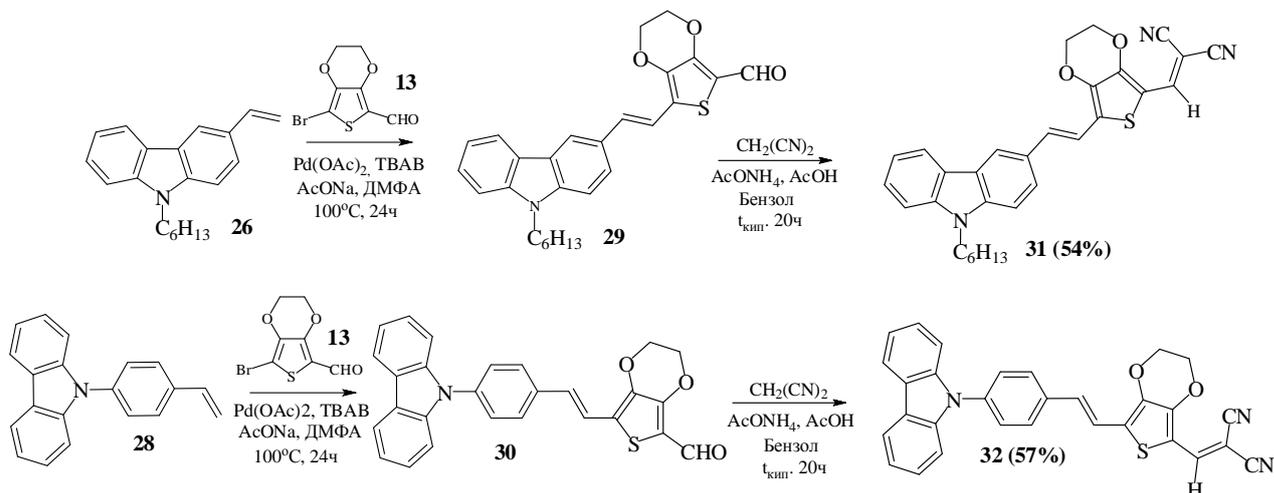


Схема 2.12 – Синтез D-π-A хромофоров **31** и **32**, содержащих этиленовый π-спейсер

Реакция Соногаширы между арилгалогенидами и алкинами, содержащими концевую тройную связь, остается одним из наиболее важных методов для образования углерод-углеродных связей  $-C(sp^2)-C(sp)$ . Традиционно палладиевые комплексы (очень часто в сочетании с солями меди (I)) являются предпочтительными катализаторами для таких реакций, несмотря на то, что в последние годы найдено подтверждение тому, что многие другие металлы также эффективны в этих превращениях. Близкие по природе синтетические методы, ведущие к образованию продуктов, включают реакции алкинилгалогенидов и аренов (обратная реакция Соногаширы) или взаимодействие ацетиленов и гетероциклов (прямое алкинилирование), или реакции арилборных кислот с ацетиленом [160]. С момента открытия эта реакция нашла широкое применение в различных областях, таких как создание молекулярных проводов, материалов нелинейной оптики, органических светоизлучающих устройств, и др. Каталитический процесс

протекает в соответствии со схемой 2.13, согласно которой первоначально происходит активация палладиевого предкатализатора с образованием реакционно-способного катализатора Pd(0). Активированный катализатор Pd(0) участвует в стадии окислительного присоединения, при этом получается комплекс **B**, содержащий Pd(II), его структура зависит от используемых лигандов. Предполагают, что эта стадия является лимитирующей стадией во всей реакции. Комплекс **B** далее реагирует с ацетиленидом меди (комплекс **F**), образуя комплекс **C** и регенерируя медный катализатор (стадия трансметаллирования). Далее в процессе восстановительного элиминирования целевой продукт выводится из комплекса, а активированные каталитические частицы  $L_nPd^0$  регенерируются (Схема 2.13) [161].

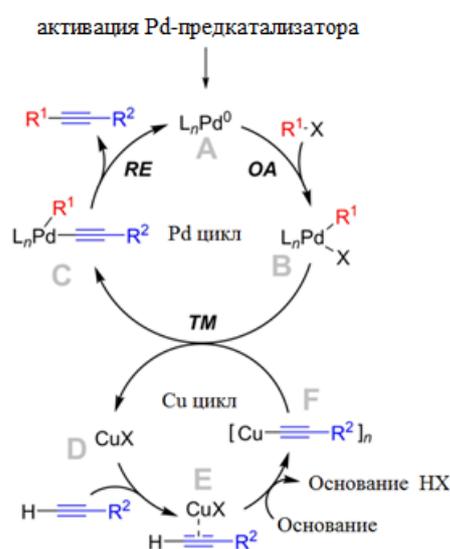
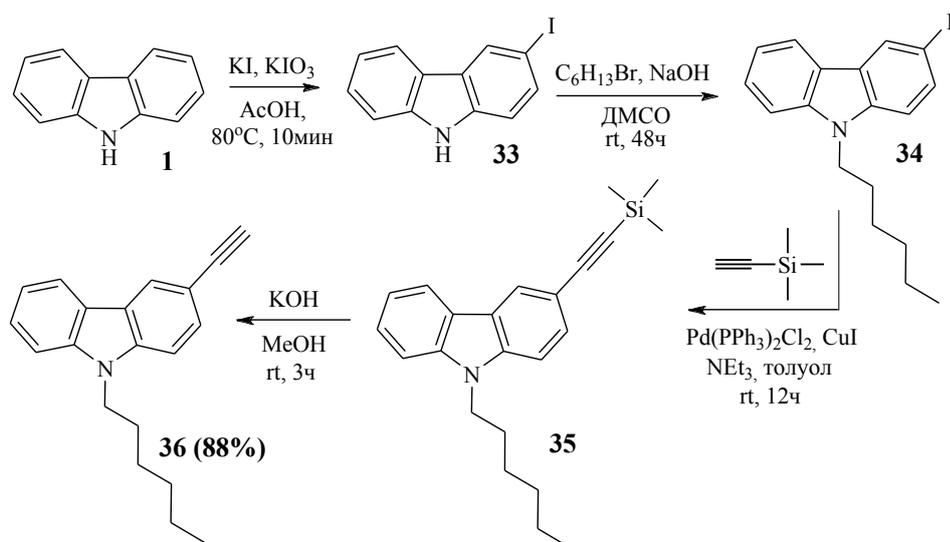
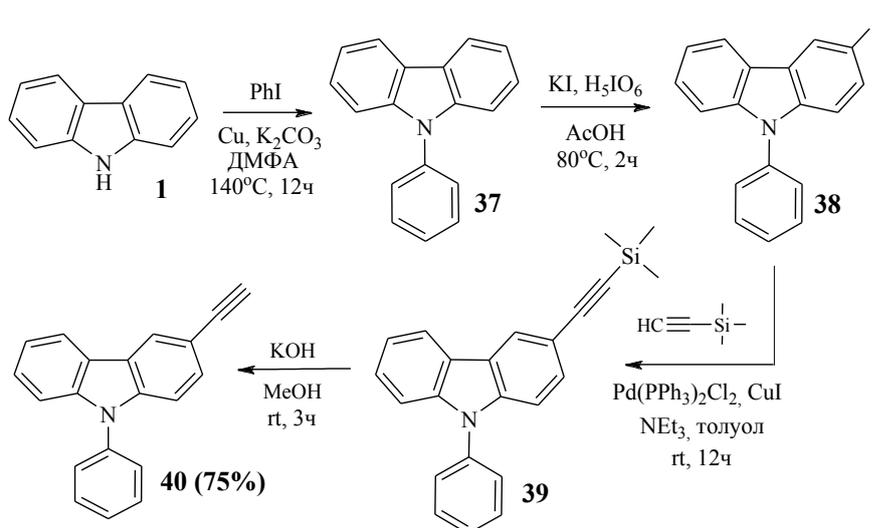


Схема 2.13 – Механизм протекания реакции кросс-сочетания Соногаширы

Для синтеза D-π-A хромофоров с использованием реакции Соногаширы нами первоначально было выполнено иодирование карбазола в уксусной кислоте действием смеси KI/KIO<sub>3</sub> (Схема 2.14). Полученный 3-йод-9H-карбазол **33** очищали перекристаллизацией из уксусной кислоты или этилового спирта [162]. Далее 3-йодгексилкарбазол **33** алкилировали по атому азота с помощью бромистого гексила с образованием 3-йод-9-гексил-9H-карбазола **34** [155] (Схема 2.14). Взаимодействием соединения **34** с триметилсилилацетиленом в присутствии катализатора Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и NEt<sub>3</sub> как основания получено силильное производное **35**. Реакция выполнена в среде толуола в инертной атмосфере [163]. Для снятия защитной триметилсилильной группы полученный карбазол **35** обрабатывали KOH в метаноле при комнатной температуре в течение трех часов с образованием соответствующего 3-этинил-9-гексил-9H-карбазола **36**, содержащего терминальную ацетиленовую группу [164].

Схема 2.14 – Синтез исходного ацетилена **36**

Для синтеза D-π-A хромофора, содержащего фенильный заместитель при атоме азота, первоначально арилирования карбазола с помощью йодбензола в среде ДМФА в присутствии CuI и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> был получен *N*-фенил-9*H*-карбазол **37** [165] (Схема 2.15). Полученный *N*-фенил-9*H*-карбазол **37** иодировали с помощью системы I<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>COOH (80%) в присутствии каталитических количеств йодной кислоты [166]. Далее кросс-сочетанием 3-йод-9-фенил-9*H*-карбазола **38** с тиметилсилилацетиленом по реакции Соногаширы в присутствии Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и NEt<sub>3</sub> как основания был получен карбазол **39** [163]. Снятие защитной триметилсилильной группы выполненное действием раствора KOH в метаноле приводило к образованию 9-фенил-3-энинил-9*H*-карбазола **40** [164].

Схема 2.15 – Синтез 9-фенил-3-энинил-9*H*-карбазола **40**

Для синтеза D-π-A хромофора, содержащего ацетиленовый π-спейсер в пара-положении фенильного фрагмента, находящегося при атоме азота карбазольного цикла, первоначально *N*-арилированием карбазола действием 4-фтор-нитробензола в условиях,

аналогичных получению 4-(9*H*-карбазол-9-ил)бензальдегида (**27**) был получен 9-(4-нитрофенил)-9*H*-карбазол **41** [167], который восстанавливали системой  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с образованием соответствующего 9-(4-аминофенил)-9*H*-карбазола **42**. Для очистки соединения **42** использована колоночная хроматография на силикагеле (элюент-дихлорметан) [168]. Далее диазотированием аминогруппы соединения **42** и последующим взаимодействием промежуточной соли диазония с KI был получен 9-(4-йодфенил)-9*H*-карбазол **43** [169]. Кросс-сочетанием 9-(4-йодфенил)-9*H*-карбазола **43** и триметилсилилацетилена в условиях реакции Соногаширы в присутствии  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  и  $\text{NEt}_3$  как основания было получено соединение **44**, содержащее этинилтриметилсилильную группу [163]. Снятие защитной группы выполнено аналогично методике, используемой при получении соединений **36** и **40** с помощью KOH в метаноле [164]. (Схема 2.16).

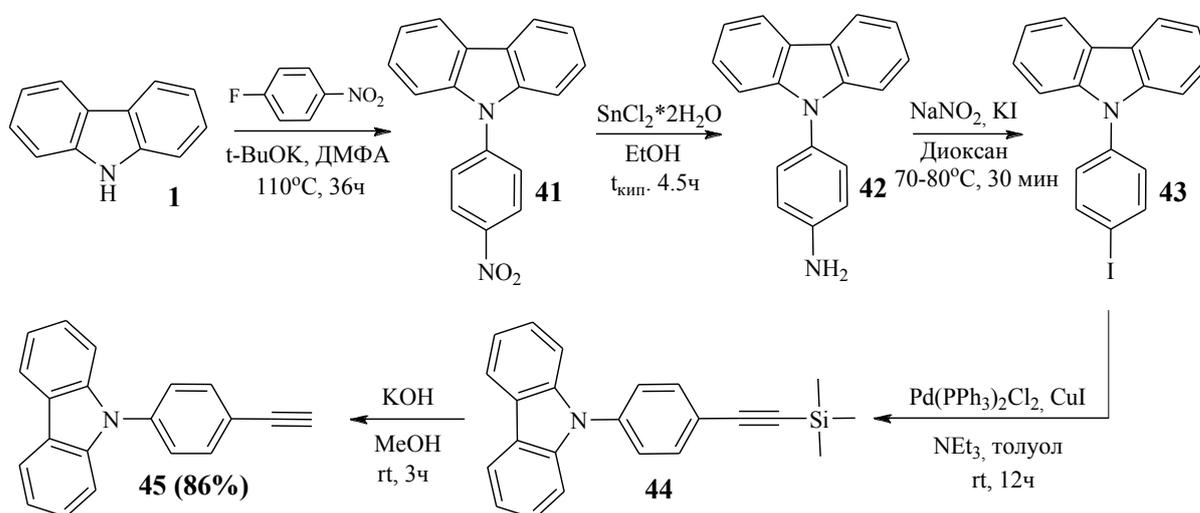


Схема 2.16 – Синтез 9-(4-этинилфенил)-9*H*-карбазола **45**

Для синтеза целевых D-π-A хромофоров **49-51** взаимодействием карбазолов **36**, **40** и **45**, содержащих терминальную ацетиленовую  $-\text{C}\equiv\text{N}$  группу, с 5-бром-3,4-этилендиокситиофен-2-карбальдегидом **13** в условиях реакции Соногаширы были получены альдегиды **46-48**. Синтез выполнен в смеси ТГФ и триэтиламина, взятых в соотношении 1:2, в качестве катализатора использован  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ , кроме того в реакционной массе присутствовали  $\text{CuI}$  и  $\text{PPh}_3$  [170]. Дальнейшее взаимодействие альдегидов **46-48** с малондинитрилом в бензоле в присутствии каталитических количеств ацетата аммония и уксусной кислоты приводило к образованию соответствующих метилиденмалонитрилов **49-51**, полученных по методике, описанной в [147] (Схема 2.17).

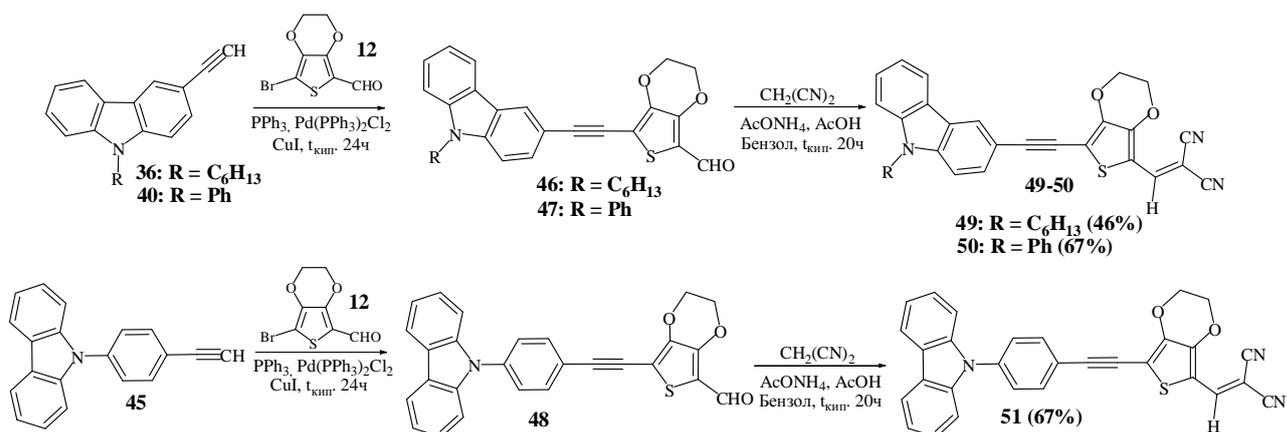


Схема 2.17 – Синтез D-π-A хромофоров **49-51**, содержащих ацетиленовый π-спейсер

### 2.1.3 Синтез D-π-A хромофоров, содержащих тиено[2,3-*b*]индольный фрагмент, сопряженный с различными электроноакцепторными группами

Как известно, тиеноиндолы, гетероциклы со структурой изоэлектронной структуре карбазола, относятся к очень важным электронодонорным гетероциклическим системам в силу весьма широкой области их возможного применения. В первую очередь, интерес к этой группе гетероциклов связан с присущей им разнообразной биологической активностью, которая определяет их использование в области агро- и фармхимии [171-172]. Кроме того, тиено[2,3-*b*]индольный фрагмент является желательным фрагментом сопряженных структур, используемых как материалы для создания светоизлучающих устройств, элементов солнечных батарей [173-174]. В настоящее время уделяется значительное внимание органическим красителям, не содержащим в своей структуре металл и представляющим собой комбинацию донорных и акцепторных фрагментов, соединенных собой π-мостиками разной природы (*push-pull* структуры). Это связано с несложными методами синтеза, с «манёвренностью» при создании таких структур, что в свою очередь, позволяет за счет варьирования сочетания электронодонорных и электроноакцепторных фрагментов настраивать энергии НОМО/LUMO уровней, и, как результат, изменять ширину энергетической щели. Одним из часто используемых π-мостиков (линкеров) в *push-pull* системах является тиофен. Нами были синтезированы гетероциклы, структура которых включает 8*H*-тиено[2,3-*b*]индольный фрагмент в качестве донора электронов, тиофеновый цикл как π-спейсер, разветвленный заместитель при атоме азота, и дигидроинден-1-илиден)метиленовый фрагменты как акцепторные группы. Для этого алкилированием изатина с помощью 2-этилгексилбромида был получен 1-(2-этилгексил)изатин **52**, для чего была использована методика, описанная в работе [175] (Схема 2.18). Конденсацией изатина **52** с 2-ацетилтиофеном в присутствии диэтиламина в этаноле в

течение 24 часов был получен промежуточный аддукт **53**, последующая дегидратация которого в кислой среде приводила к образованию халкона **54**.

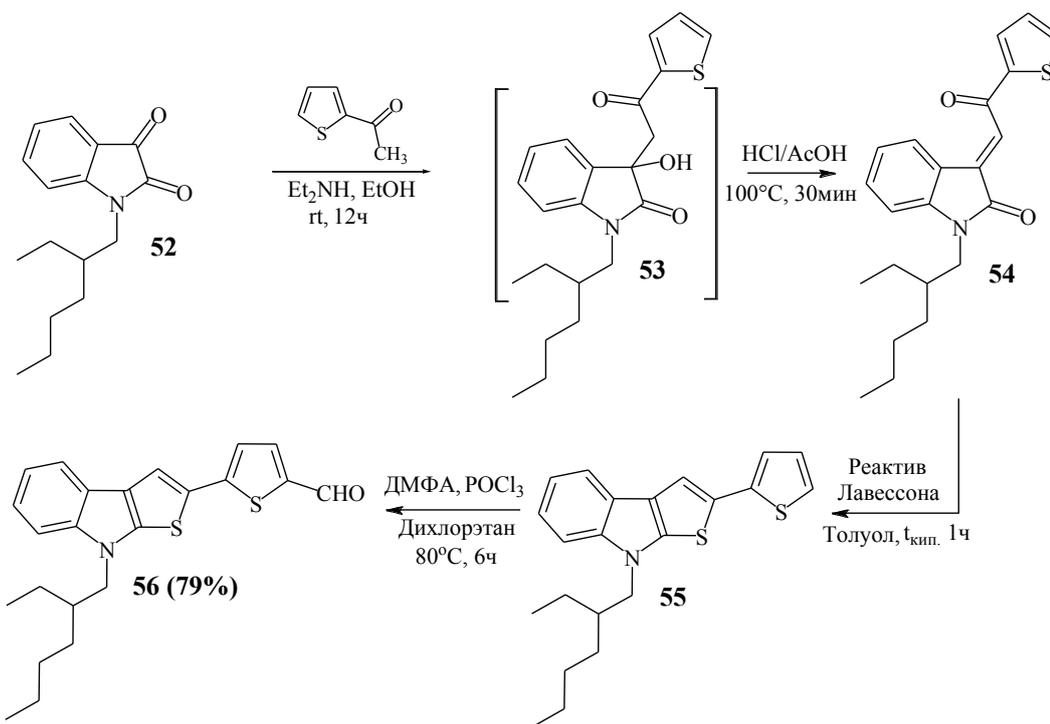


Схема 2.18 – Синтез 5-{8-(2-этилгексил)-8*H*-тиено[2,3-*b*]индол-2-ил}тиофен-2-карбальдегида **56**

Нагревание халкона **54** с реактивом Лавессона в толуоле приводило к циклизации 1,4-дикарбонильного фрагмента с образованием тиено[2,3-*b*]индола **55**. Следует отметить, что реактив Лавессона действует в первую очередь как источник сероводорода для восстановления двойной связи  $\text{C}=\text{C}$  в соединении **54**, и, во-вторых, как агент тиолирования для образования тиено[2,3-*b*]индола **55** (Схема 2.18) [172]. Последующим формилированием тиено[2,3-*b*]индола **55** с по Вильсмейеру-Хааку получен альдегид **56**; реакция выполнена в условиях, описанных в работе [156]. Альдегид **56** далее был введен в конденсацию с малонодинитрилом, результатом которой стало образование хромофора **57** (Схема 2.19) [147], полученного в виде твердого порошкообразного вещества малинового цвета. Конденсацию альдегида **56** с индан-1,3-дионом проводили в среде кипящего бутанола-1; в результате получен хромофор **58** в виде твердого порошкообразного вещества фиолетового цвета [176]. Конденсацию альдегида **56** с 2-(3-оксо-2,3-дигидроинден-1-илиден)малонитрилом проводили в этаноле при температуре  $60^\circ\text{C}$ , в результате чего получен хромофор **59** в виде порошкообразного вещества темно-синего цвета [174] (Схема 2.19).

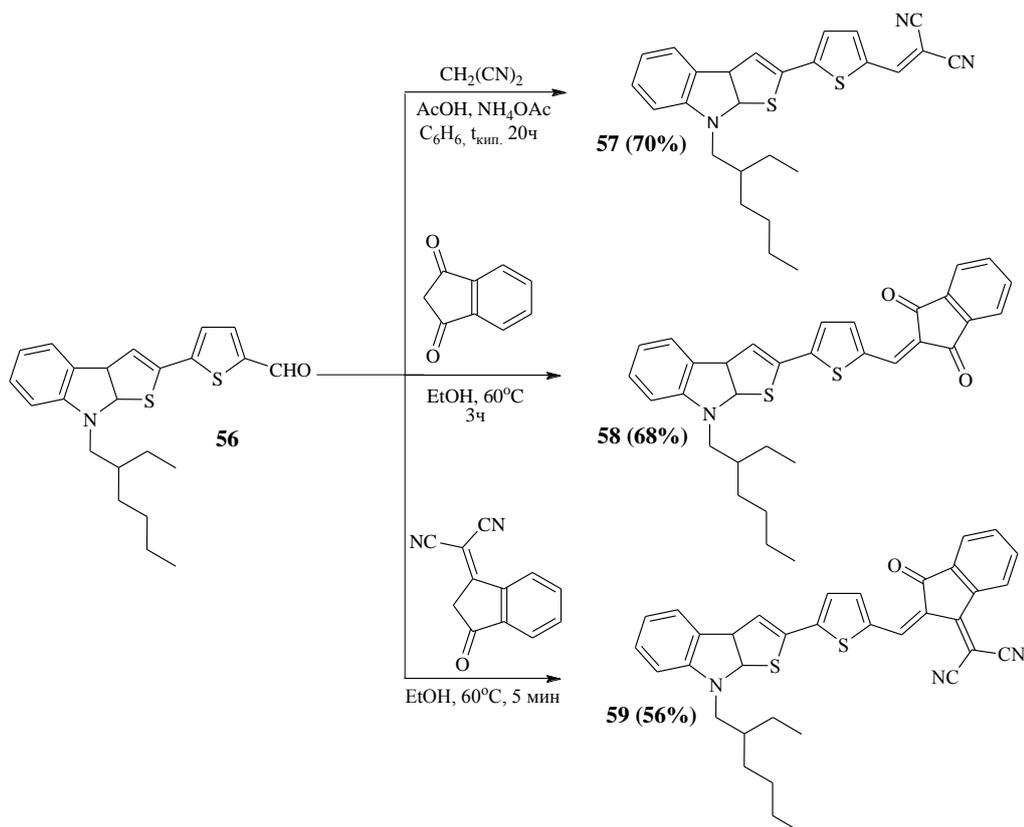


Схема 2.19 – Синтез тиено[2,3-*b*]индолов **57-59**, содержащих различные электроноакцепторные фрагменты

#### 2.1.4 Синтез D- $\pi$ -A хромофоров, содержащих азо линкер и электронодонорный *N,N*-диметиланилиновый фрагмент

Разработка новых нелинейно-оптических (NLO) материалов, применяемых в фотонике и оптоэлектронике, имеет важное значение для современного материаловедения [177]. По сравнению с традиционными неорганическими и полупроводниковыми материалами органические электрооптические материалы имеют более быстрое время отклика и более низкие диэлектрические постоянные, чем используемый в настоящее время ниобат лития, это приводит к большей пропускной способности и эффективности модуляции [14]. Органические NLO хромофоры обычно содержат электронодонорные и электроноакцепторные группы на противоположных концах  $\pi$ -сопряженного спейсера, а подавляющее большинство известных органических NLO соединений используют олефиновые или ароматические линкеры как часть  $\pi$ -сопряженного мостика [110-111]. Основные усилия исследовательских групп направлены на изучение нелинейно-оптических свойств второго порядка тонкопленочных материалов, созданных на основе хромофоров D- $\pi$ -A типа и имеющих полосы поглощения в видимой и ближней инфракрасной спектральных областях [178]. Привлекательными для этой цели являются  $\pi$ -сопряженные *push-pull* азо хромофоры с электроноакцепторным 4-нитрофенильным

фрагментом и электронодонорным 4-(*N,N*-диалкиламино)фенильным фрагментом; такие соединения обладают большим дипольным моментом, гиперполяризуемостью и хорошей термической и фотохимической стабильностью, что делает их привлекательными для использования в качестве возможных нелинейно-оптических материалов [113, 114]. Однако увеличение дипольного момента молекулы и гиперполяризуемости азо хромофоров за счет введения их состав нескольких нитрогрупп приводит к нестабильности и даже взрывоопасности соединений. Подходящей альтернативой является введение цианогрупп в акцепторную часть азо хромофора. Во-первых, циано-группа, также как и нитрогруппа, обладает свойствами акцептора электронов, во-вторых, органические нитрилы обладают хорошей технологичностью, термической и химической стабильностью, что важно для практического применения. В связи с этим, представляет интерес синтез D-π-A хромофоров, содержащих в своем составе азо линкер и нитрильные группы. Первоначально для синтеза азо хромофоров был получен 4-аминобензальдегид **61** восстановлением 4-нитробензальдегида **60** с помощью хлорида олова (II), 4-аминобензальдегид **61** далее использовался без дополнительной очистки [168]. Диазотированием 4-аминобензальдегида **61** была получена соответствующая соль диазония, азосочетание которой с *N,N*-диметиланилином был получен альдегид **62** в виде красно-оранжевого твердого вещества, для чего была использована методика, описанная в работе [179] (Схема 2.20). Диазотированием 4-аминоацетофенона **63** и последующим азосочетанием полученной соли диазония с *N,N*-диметиланилином был синтезирован кетон **64** (Схема 2.20).

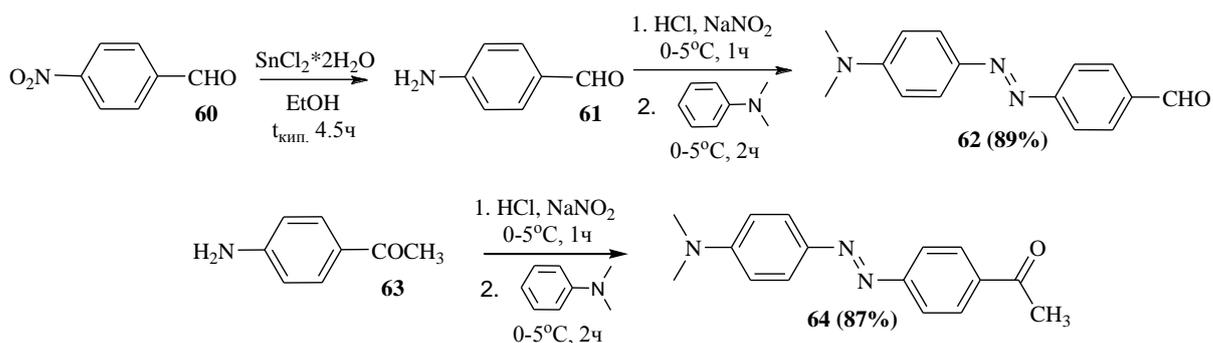


Схема 2.20 – Синтез исходных соединений **62** и **64** для получения азо хромофоров

Далее, из альдегида **62** и кетона **64** конденсацией Кнёвенагеля получены два азо хромофора **65-66**, содержащих дициановиниленовую группу в качестве акцептора [180] (Схема 2.21). Структура полученных соединений доказана методами ЯМР, ИК и рентгеноструктурного анализа.

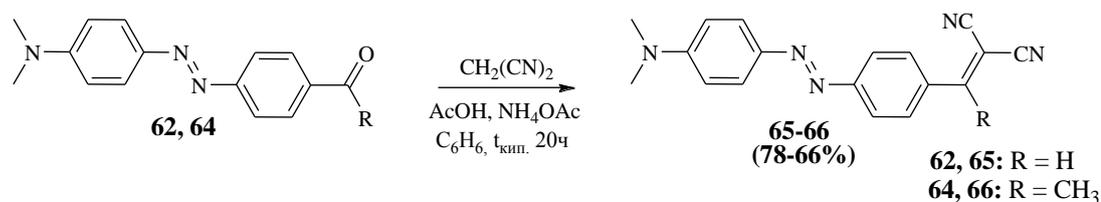


Схема 2.21 – Синтез D-π-A азо хромофоров **65-66**

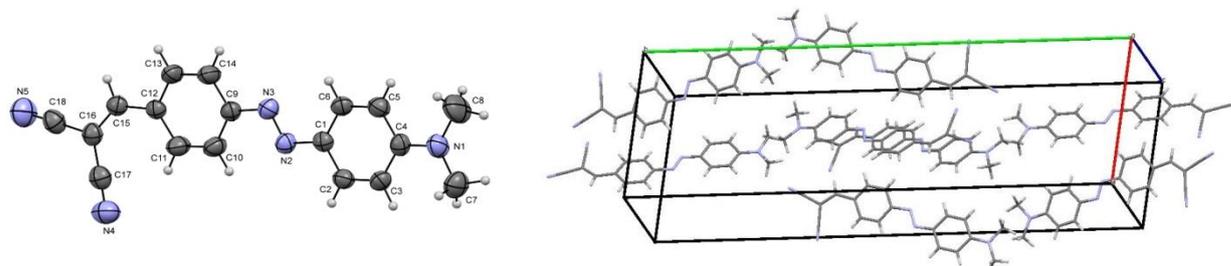


Рисунок 2.1 – Молекулярная структура и кристаллическая упаковка соединения **65**

Согласно данным РСА, соединение **65** кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе ромбической сингонии. Значения углов и длин связей в молекуле близки к стандартным значениям. Заместители при азогруппе находятся в *транс*-положении. Диэдральный угол, образованный плоскостями бензольных колец, составляет  $4.6^\circ$ . В кристалле молекулы связаны МВС  $\text{C}^7\text{--H}^{7b}\cdots\text{N}^5$  [ $d(\text{C}^7\cdots\text{N}^5)$  3.571(4) Å,  $d(\text{C}^7\cdots\text{H}^{7b})$  0.960 Å,  $d(\text{H}^{7b}\cdots\text{N}^5)$  2.697 Å];  $\text{C}^3\text{--H}^3\cdots\text{N}^4$  [ $d(\text{C}^3\cdots\text{N}^4)$  3.584(5) Å,  $d(\text{C}^3\cdots\text{H}^3)$  0.930 Å,  $d(\text{H}^3\cdots\text{N}^4)$  2.713 Å];  $\text{C}^7\text{--H}^{7c}\cdots\text{N}^4$  [ $d(\text{C}^7\cdots\text{N}^4)$  3.597(5) Å,  $d(\text{C}^7\cdots\text{H}^{7c})$  0.960 Å,  $d(\text{H}^{7c}\cdots\text{N}^4)$  2.705 Å]. Посредством МВС  $\text{C}^7\text{--H}^{7b}\cdots\text{N}^5$  и  $\text{C}^3\text{--H}^3\cdots\text{N}^4$  молекулы соединения образуют цепочки, соответственно, вдоль осей *b* и *c* кристаллической упаковки.

Для рентгеноструктурного анализа соединения **65** ( $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_5$ ,  $M$  301.35) использован прозрачный коричневато-оранжевый призматический кристалл с размерами  $0.36 \times 0.12 \times 0.09$  мм, принадлежащий к ромбической сингонии, пространственная группа  $Pbca$ , при 295.0(2) К:  $a$  11.811(6),  $b$  37.211(8),  $c$  7.324(2) Å;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ;  $V$  3218.9(19) Å<sup>3</sup>;  $Z$  8;  $d_{\text{выч}}$  1.244 г/см<sup>3</sup>;  $F(000)$  1264;  $\mu$  0.078 мм<sup>-1</sup>. В интервале углов  $2.99 < \theta < 29.31^\circ$  собрано 12145 отражений (3905 независимых отражений,  $R_{\text{int}}$  0.0553, 1985 с  $I > 2\sigma(I)$ ). Полнота сбора данных для  $\theta < 26.00^\circ$  99.7%. Окончательные факторы расходимости:  $R_1$  0.0886,  $wR_2$  0.1622 для отражений с  $I > 2\sigma(I)$ ,  $R_1$  0.1799,  $wR_2$  0.1980 (для всех отражений),  $S$  1.114. Максимальное и минимальное значения пиков остаточной электронной плотности равны соответственно 0.163 и  $-0.183$   $\bar{e}/\text{Å}^3$ .

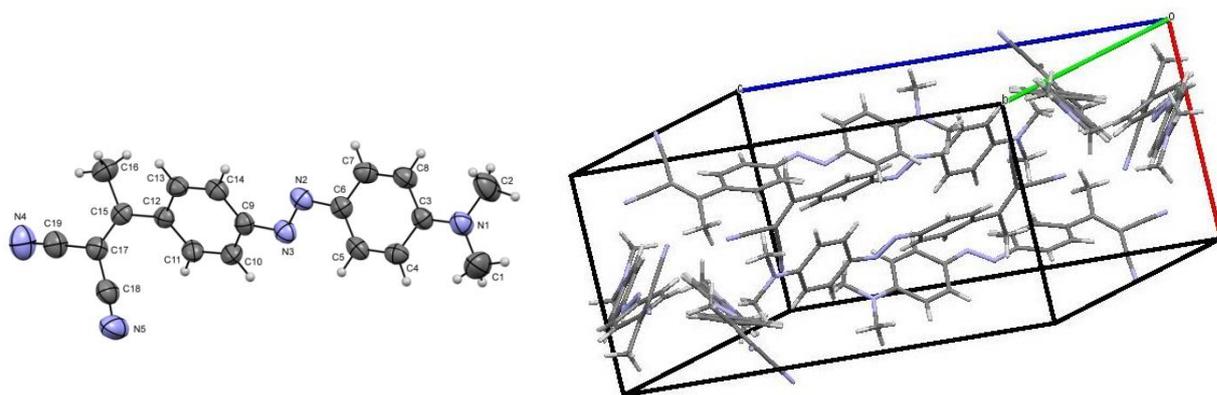


Рисунок 2.2 – Молекулярная структура и кристаллическая упаковка соединения **66**

Согласно данным РСА, соединение **66** кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе ромбической сингонии. Значения углов и длин связей в молекуле близки к стандартным значениям. Заместители при азогруппе находятся в *транс*-положении. Диэдральный угол, образованный плоскостями бензольных колец больше, чем таковой для молекулы **70**, и составляет 32.9°. В кристалле молекулы связаны МВС C<sup>2</sup>–H<sup>2b</sup>...N<sup>5</sup> [d(C<sup>2</sup>...N<sup>5</sup>) 3.296(3) Å, d(C<sup>2</sup>...H<sup>2b</sup>) 0.960 Å, d(H<sup>2b</sup>...N<sup>5</sup>) 2.614 Å]; C<sup>8</sup>–H<sup>8</sup>...N<sup>4</sup> [d(C<sup>8</sup>...N<sup>4</sup>) 3.640(3) Å, d(C<sup>8</sup>...H<sup>8</sup>) 0.931 Å, d(H<sup>8</sup>...N<sup>4</sup>) 2.731 Å]; C<sup>16</sup>–H<sup>16c</sup>...N<sup>3</sup> [d(C<sup>16</sup>...N<sup>3</sup>) 3.327(3) Å, d(C<sup>16</sup>...H<sup>16c</sup>) 0.961 Å, d(H<sup>16c</sup>...N<sup>3</sup>) 2.701 Å].

Для рентгеноструктурного анализа соединения **66** (C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>N<sub>5</sub>, *M* 315.38) использован темно-красный призматический кристалл с размерами 0.7×0.5×0.25 мм, принадлежащий к ромбической сингонии, пространственная группа *Pbca*, при 295.0(2) К: *a* 9.787(3), *b* 16.572(4), *c* 21.169(5) Å; α=β=γ=90°; *V* 3433.4(15) Å<sup>3</sup>; *Z* 8; *d*<sub>выч</sub> 1.22 г/см<sup>3</sup>; *F*(000) 1328; μ 0.076 мм<sup>-1</sup>. В интервале углов 3.09 < θ < 29.35° измерено 12966 отражений (4051 независимое отражение, *R*<sub>int</sub> 0.0408, 2411 с *I* > 2σ(*I*)). Полнота сбора данных для θ < 26.00° 99.9%. Окончательные факторы расходимости: *R*<sub>1</sub> 0.0611, *wR*<sub>2</sub> 0.1332 для отражений с *I* > 2σ(*I*), *R*<sub>1</sub> 0.1133, *wR*<sub>2</sub> 0.1577 (для всех отражений), *S* 1.029. Максимальное и минимальное значения пиков остаточной электронной плотности равны 0.148 и – 0.162 e<sup>-</sup>/Å<sup>3</sup> соответственно.

С целью увеличения цепи сопряжения и создания полиленовой структуры хромофора нами была проведена альдольно-кетоновая конденсация полученного ранее альдегида **62** с различными метилкетонами, такими как ацетон, ацетилтиофен и изофорон (Схема 2.22). Конденсация альдегида **62** с ацетоном в качестве метиленовой компоненты протекала в следующих условиях: к раствору альдегида **62** в 40 кратном избытке ацетона медленно прикапывали 10% раствор NaOH и перемешивали при комнатной температуре 2

часа [181]. Метилкетон **67** выделен в виде оранжевого кристаллического соединения с выходом 77%.

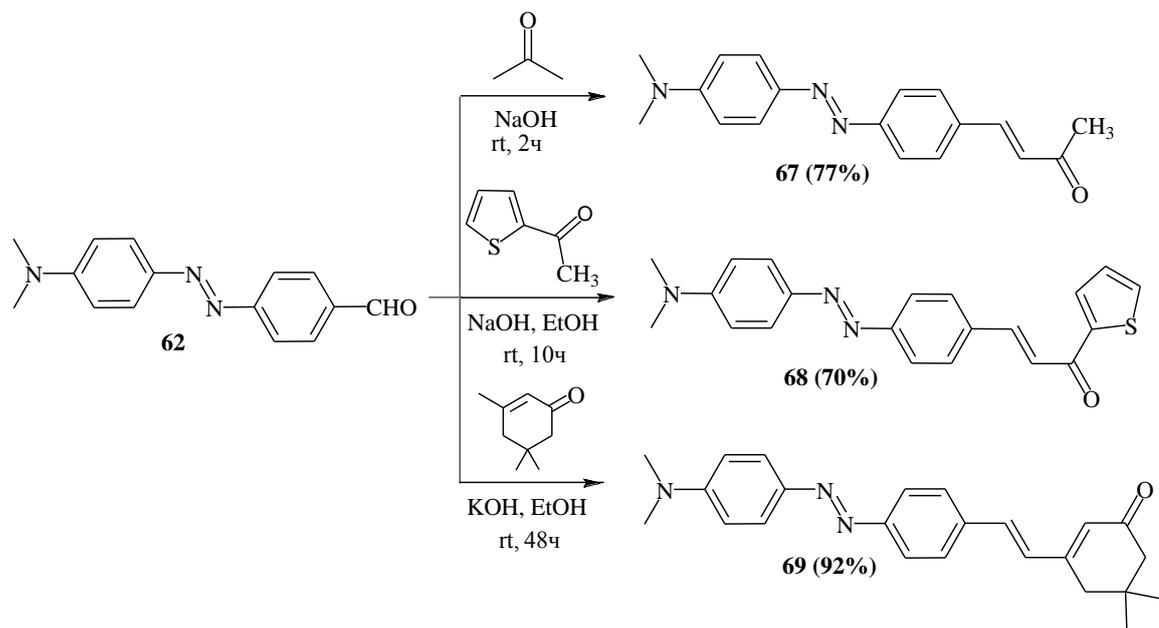


Схема 2.22 – Синтез азо хромофоров **67-69**

Далее, взаимодействием альдегида **62** с ацетилтиофеном, в спиртово-щелочной среде был получен метилкетон **68** по методике, описанной в работе [182]. Метилкетон **68** выделен в виде темно-красных игольчатых кристаллов. Реакция протекала в среде этанола в качестве основания использовали 10% раствор NaOH (Схема 2.22). Кроме того, структура полученного халкона была доказана с помощью метода РСА (Рисунок 2.3).

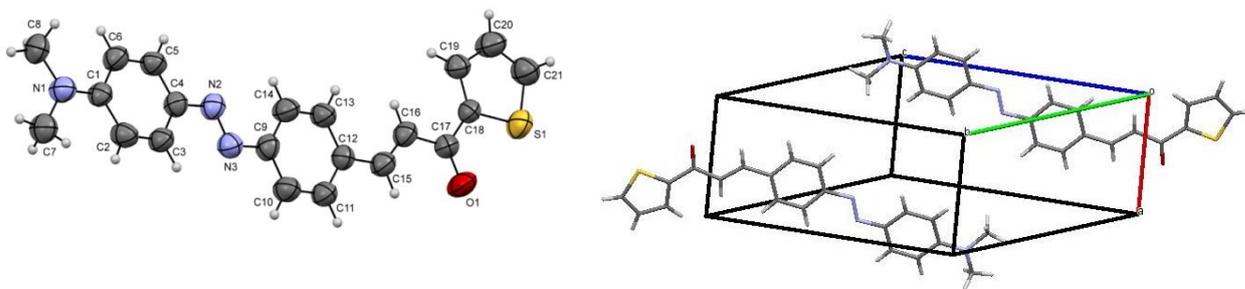


Рисунок 2.3 – Молекулярная структура и кристаллическая упаковка проп-2-ен-1-она **68**

Согласно данным РСА, соединение **68** кристаллизуется в центросимметричной пространственной группе триклинной сингонии. Значения углов и длин связей в молекуле близки к стандартным. Заместители при азогруппе и кратной связи  $C^{15}=C^{16}$  находятся в *транс*-положении. Бензольные и тиофеновый циклы плоские. Диэдральный угол, образованный плоскостями бензольных колец составляет  $8.3^\circ$ . В кристалле молекулы связаны МВС  $C^{19}-H^{19}\cdots O^1$  с параметрами:  $d(C^{19}\cdots O^1)$  3.152(4) Å,  $d(C^{19}\cdots H^{19})$  0.930 Å,  $d(H^{19}\cdots O^1)$  2.554 Å. Посредством межмолекулярных водородных связей молекулы соединения образуют цепочку вдоль оси *a* кристаллической упаковки.

Для рентгеноструктурного анализа соединения был использован прозрачный коричневато-оранжевый пластинчатый кристалл соединения **68** ( $C_{21}H_{19}N_3OS$ ,  $M$  361.45) размером  $0.57 \times 0.19 \times 0.02$  мм, принадлежит к триклинной сингонии, пространственная группа  $P-1$ , при 295.0(2) К:  $a$  6.3970(15),  $b$  11.542(3),  $c$  13.674(3) Å;  $\alpha$  65.49(3)°,  $\beta$  84.53(2)°,  $\gamma$  88.67(2)°;  $V$  914.3(5) Å<sup>3</sup>;  $Z$  2;  $d_{\text{выч}}$  1.313 г/см<sup>3</sup>;  $F(000)$  380;  $\mu$  0.192 мм<sup>-1</sup>. В интервале углов  $3.02 < \theta < 29.8^\circ$  измерено 8507 отражений (4289 независимых отражений,  $R_{\text{int}}$  0.0698, 1536 с  $I > 2\sigma(I)$ ). Полнота сбора данных для  $\theta < 26.00^\circ$  99.8%. Окончательные параметры уточнения:  $R_1$  0.0680,  $wR_2$  0.1593 для отражений с  $I > 2\sigma(I)$ ,  $R_1$  0.1922,  $wR_2$  0.2251 (для всех отражений),  $S$  0.924. Максимальное и минимальное значения пиков остаточной электронной плотности равны 0.235 и  $-0.234$   $\bar{e}/\text{Å}^3$  соответственно.

Конденсацию альдегида **62** с изофороном также проводили в среде этанола, однако при использовании NaOH в качестве основания реакция не протекала, а в случае нагревания реакционной массы происходило осмоление, поэтому далее реакцию проводили в присутствии более сильного основания KOH, реакция протекала по методике, описанной в работе [183]. Реакция протекала при комнатной температуре в течение 48 часов, а продукт реакции **69** выделен в виде темно красного кристаллического соединения, очищенного колоночной хроматографией (Схема 2.22). Его структура также была подтверждена с помощью данных рентгеноструктурного анализа (Рисунок 2.4).

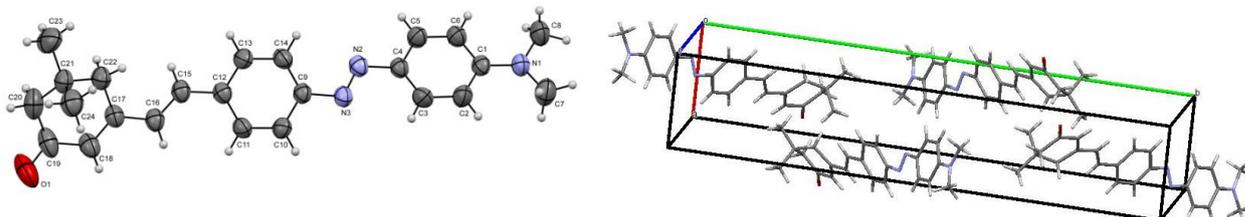


Рисунок 2.4 – Молекулярная структура и кристаллическая упаковка соединения **69**

Структура соединения **69** была подтверждена методом рентгеноструктурного анализа, согласно данным этот хромофор **69** кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе моноклинной сингонии. Значения углов и длин связей в молекуле близки к стандартным. Заместители при азогруппе и кратной связи  $C^{15}=C^{16}$  находятся в *транс*-положении. Циклогексановое кольцо принимает конформацию *конверт*, атом  $C^{21}$  отклоняется от плоскости  $C^{17}C^{18}C^{19}C^{20}C^{22}$  на 0.63 Å. Диэдральный угол, образованный плоскостями бензольных колец, составляет 30.6°. Специфические укороченные контакты в кристалле отсутствуют.

Для рентгеноструктурного анализа соединения был использован прозрачный тёмно-красный игольчатый кристалл, принадлежащий к моноклинной сингонии, пространственная группа  $P2_1/n$ , при 295.0(2) К:  $a$  6.1474(15),  $b$  30.483(7),  $c$  11.111(2) Å,  $\beta$

99.28(2)°;  $V$  2054.8(8) Å<sup>3</sup>;  $Z$  4;  $d_{\text{выч}}$  1.207 г/см<sup>3</sup>;  $F(000)$  800;  $\mu$  0.075 мм<sup>-1</sup>. В интервале углов  $3.26 < \theta < 29.5^\circ$  измерено 15791 отражение (5029 независимых отражений,  $R_{\text{int}}$  0.0716, 2469 с  $I > 2\sigma(I)$ ). Полнота сбора данных для  $\theta < 26.00^\circ$  99.8%. Окончательные параметры уточнения:  $R_1$  0.0897,  $wR_2$  0.2262 для отражений с  $I > 2\sigma(I)$ ,  $R_1$  0.1668,  $wR_2$  0.2838 (для всех отражений),  $S$  1.014. Максимальное и минимальное значения пиков остаточной электронной плотности равны 0.245 и  $-0.250 \text{ \AA}^{-3}$  соответственно.

Также, был синтезирован хромофор **71** конденсацией альдегида **62** с 1,3-бензотиадиазол-2-ил-ацетонитрилом **70**, полученный взаимодействием малонитрила с о-аминотиофенолом по методике, описанной в [184]. Реакция протекала в среде безводного этанола в присутствии каталитических количеств пиперидина (Схема 2.23). Полученный хромофор **71** выделен в виде твердого соединения пурпурного цвета, с выходом 44%.

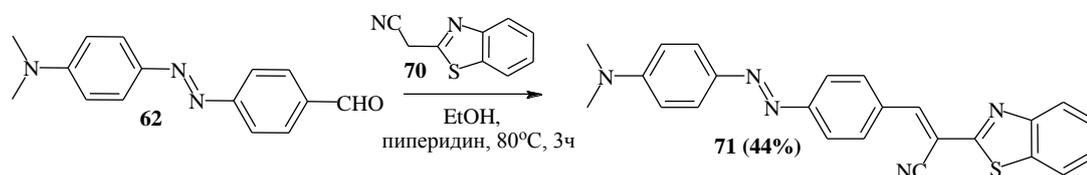


Схема 2.23 – Синтез хромофора **71**, содержащего фрагмент бензотиазола

### 2.1.5 Синтез карбазол-содержащих 2,5-ди(2-тиенил)пирролов

В ходе работы нами были синтезированы 2,5-дителилпирролы, содержащие при атоме азота пиррольного цикла замещенный бензольный фрагмент, при этом замещение в нем носит либо электронодонорный **78-80** (карбазольный цикл в 4-ом положении бензольного кольца), либо электроноакцепторный характер **82-84** (атомы фтора в 2,3,5 и 6-ом положениях бензольного цикла) (Рисунок 2.5).

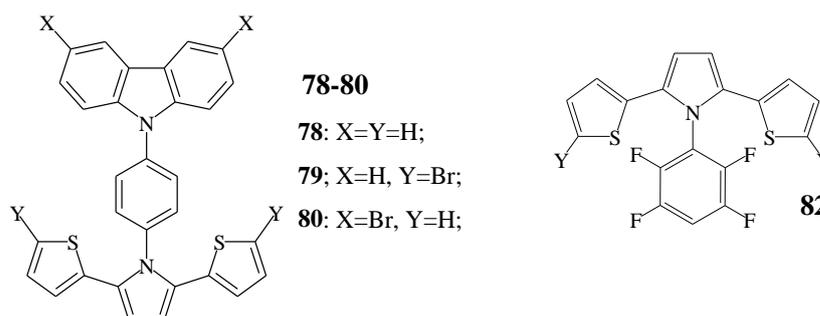


Рисунок 2.5 – Структура 2,5-ди(2-тиенил)пирролов **78-80** и **82**

Для получения SNS, содержащих карбазольный фрагмент при пиррольном атоме азота, могут быть использованы два метода (Схема 2.24). Ключевая стадия первого метода (путь 1) состоит в *N*-арилровании карбазола действием *N*-арил-2,5-ди(2-тиофен-2-ил)-1*H*-пиррола, предварительно полученного взаимодействием соответствующих 1,4-ди(2-тиофен-2-ил)бутандионов-1,4 с замещенным анилином; как показала практика в этом случае выходы конечных продуктов **78-80** очень низки, не выше 3%. Во втором методе

(путь 2) ключевой стадией метода служила реакция Пааля-Кнорра и выход целевых продуктов составлял 60-70%.

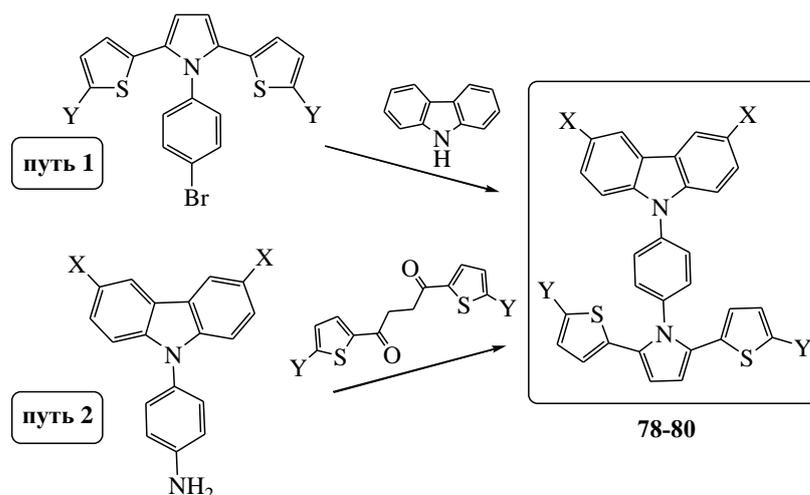


Схема 2.24 – Методы получения 2,5-ди(2-тиенил)пирролов содержащих карбазольный фрагмент

Для синтеза первой группы соединений (**78-80**) нами был взят полученный ранее и использованный для синтеза D-π-A хромофора **51**, содержащего ацетиленовый π-спейсер, 4-(9H-карбазол-9-ил)анилин **42** и его 3,6-дибромзамещенный **73** аналог. Соединения получали восстановлением нитрогруппы соответствующих 9-(4-нитрофенил)-9H-карбазолов **41** и **72** действием  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в среде этанола при кипячении в течение 5 часов (Схема 2.25).

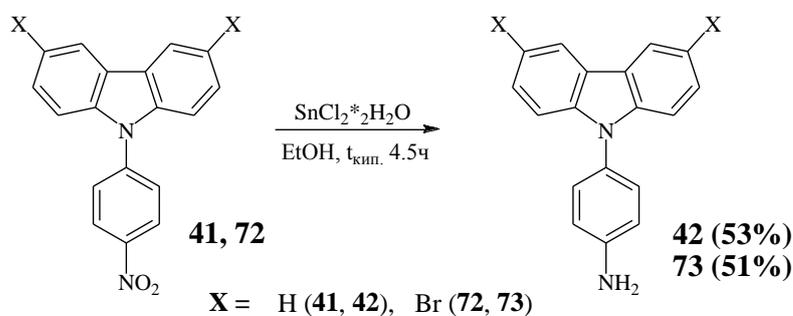


Схема 2.25 – Синтез исходных 9-(4-аминофенил)-9H-карбазолов **42, 73**

Необходимые для дальнейших превращений 1,4-дикетоны-1,4-ди(2-тиенил)бутан-1,4-дион **76** [185] и 1,4-бис(5-бромтиофен-2-ил)бутан-1,4-дион **77** [186] были получены прямым ацилированием тиофена и 2-бромтиофена сукцинил хлоридом **75** в среде безводного дихлорметана (Схема 2.26). В качестве катализатора был использован хлорид алюминия. В свою очередь сукцинил хлорид **75** был синтезирован кипячением ангидрида янтарной кислоты **74** в избытке тионилхлорида. Главный недостаток данной реакции состоит в образовании большого количества побочных продуктов и трудностью очистки, но именно этот метод позволяет получать за один синтез достаточно большое количество

продукта. 1,4-Ди(2-тиенил)бутан-1,4-дион **76** очищали многократной перекристаллизацией из этанола, 1,4-бис(5-бромтиофен-2-ил)бутан-1,4-дион **77** очищали колоночной хроматографией на силикагеле.

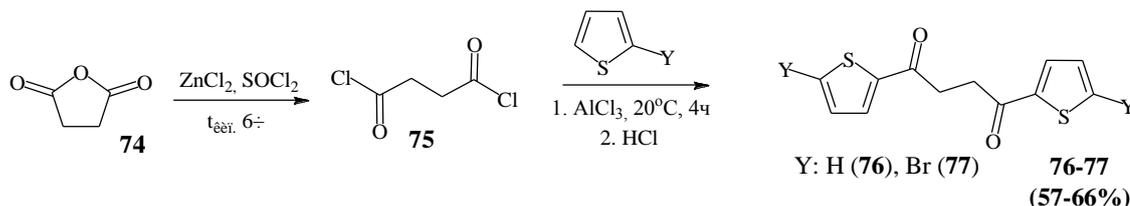


Схема 2.26 – Синтез 1,4-Ди(2-тиенил)бутан-1,4-дионон **76-77**

Далее конденсацией 4-(9*H*-карбазол-9-ил)анилина **42** и 4-(3,6-дибром-9*H*-карбазол-9-ил)анилина **73** с 1,4-ди(2-тиенил)бутан-1,4-дионом **76** и 1,4-бис(5-бромтиофен-2-ил)бутан-1,4-дионом **77** в условиях реакции Пааля-Кнорра были синтезированы 2,5-дителилпирролы (SNS) **78-80** с выходами ~ 70%, по методике описанной в работе [188] (Схема 2.27).

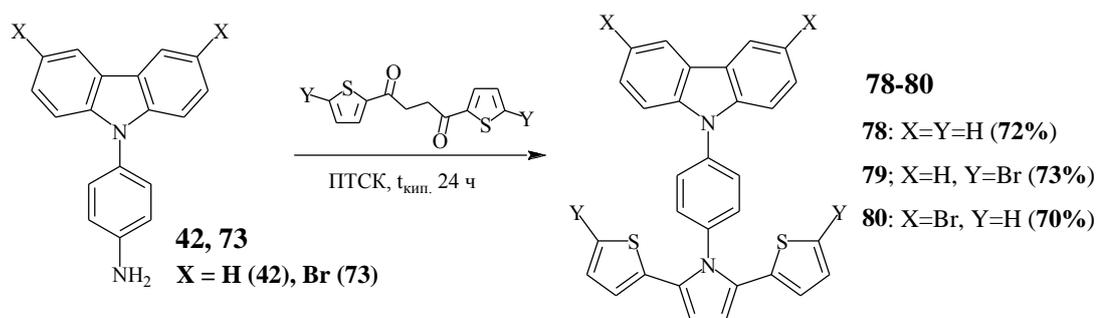


Схема 2.27 – Синтез 2,5-Ди(тиофен-2-ил)-1*H*-пирролов **78-80**

Полученные SNS **78-81** объединяют в своем составе четыре разные электроно-насыщенные ароматические структуры – тиофен, пиррол, бензол и карбазол и интересны уже тем, что могут полимеризоваться как по карбазольному циклу, так и по терминальным тиофеновым фрагментам. Для оценки электронодонорных свойств и оценки влияние тиофеновых фрагментов, составных частей 2,5-дителилпиррольной части молекулы на оптические и электрохимические свойства этих соединений нами был синтезирован 9-[4-(1*H*-пиррол-1-ил)фенил]-9*H*-карбазол **81** (Схема 2.28) конденсацией 4-(9*H*-карбазол-9-ил)анилина **42** с 2,5-диметокситетрагидрофураном. Ранее это соединение было получено *N*-алкилированием пиррола действием 9*H*-9-(4-иодфенил)карбазола в присутствии CuI, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и нагревании в диметилацетамиде (DMA) при 160°C [189]. Соединение **81** выделено и очищено колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

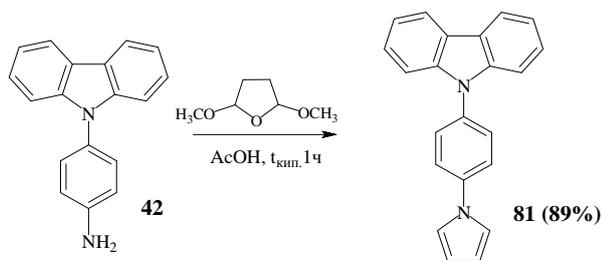


Схема 2.28 – Синтез 9-[4-(1*H*-пиррол-1-ил)фенил]-9*H*-карбазола **81**

Конденсацией 2,3,5,6-тетрафторанилина с 1,4-ди(2-тиенил)бутан-1,4-дионом **76** [185] с хорошим выходом получен 2,5-ди(тиофен-2-ил)-1*H*-1-(2,3,5,6-тетрафторфенил)пиррол **82** (Схема 2.29), представляющий собой кристаллическое вещество темно-красного цвета.

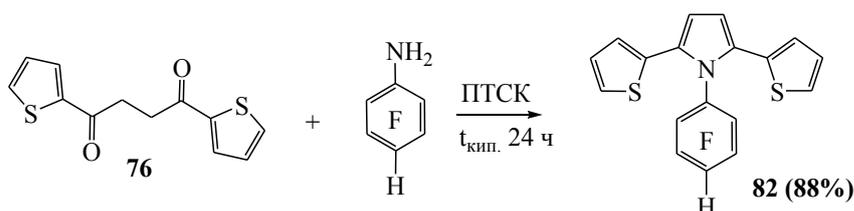


Схема 2.29 – Схема синтеза соединения **82**

Так как проводимость органических  $\pi$ -сопряженных соединений, а также их оптические характеристики напрямую зависит от степени сопряжения, всегда важно знать, каково взаимное расположение фрагментов в молекулах мономеров, исходных для получения этих полимеров. Ранее было показано, что появление метильной группы при атоме азота пиррольного цикла 2,5-дитиенильного фрагмента уже меняет его пространственную конфигурацию, вызывая отклонения от планарности, хотя и не очень ярко выраженные: значения диэдральных углов между плоскостями пиррольного и первого тиофенового цикла [S(1)/C(1)/C(2)/C(3)/C(4)] и второго тиофенового цикла [S(2)/C(9)/C(10)/C(11)/C(12)] составили, соответственно, 31.3(6) и 34.2(6) $^\circ$  [190]. Появление ароматических циклов при атоме азота пиррольного цикла в SNS фрагменте приводит к ещё большему искажению структуры. Так рентгеноструктурный анализ *N*-фенил-2,5-ди(2-тиенил)пиррола [191] показал, что плоскость бензольного кольца развернута относительно плоскости пиррольного цикла на угол 76.5, угол между пиррольным и тиофеновым [C(12)C(20)C(18)C(7)S(1)] циклами составил 24.8, а между пиррольным и вторым тиофеновым [C(4)C(11)C(13)C(19)S(2)] циклами - 24.9 (Рисунок 2.6). Похожая картина наблюдается в кристаллической структуре 2-[2,5-ди(2-тиенил)-1*H*-пиррол-1-ил]-4,6-ди(2-тиенил)пиримидина, полученного нами ранее [192], в котором диэдральный угол между плоскостями пиримидинового и пиррольного циклов составил 73.6 $^\circ$ , а углы между пирролом и тиофеновыми циклами составили 15.3 и 33.1 $^\circ$ , то есть молекула этого соединения имеет формулу искривленного пропеллера.

Рентгеноструктурный анализ структуры полученного нами *Cz-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SNS 78* показал, что молекула этого соединения, как и ожидалось, также непланарна и обладает формой искривлённого пропеллера (Рисунок 2.6). Плоскость бензольного цикла развернута относительно плоскостей пиррольного и карбазольного фрагментов на углы 77.7 и 65.9°, соответственно, что приводит к уменьшению сопряжения между частями 2,5-ди(2-тиенил)пиррольного фрагмента. Дитиенилпиррольный фрагмент соединения **78** имеет винтообразное строение: диэдральные углы между плоскостями пиррольного и тиофеновых циклов составляют соответственно 19.2° [C(9)C(12)C(11)C(10)S(2)] и 36.6° [C(1)C(2)C(3)C(4)S(1)]. На рисунке 2.6 показана кристаллическая упаковка *Cz-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SNS 78*.

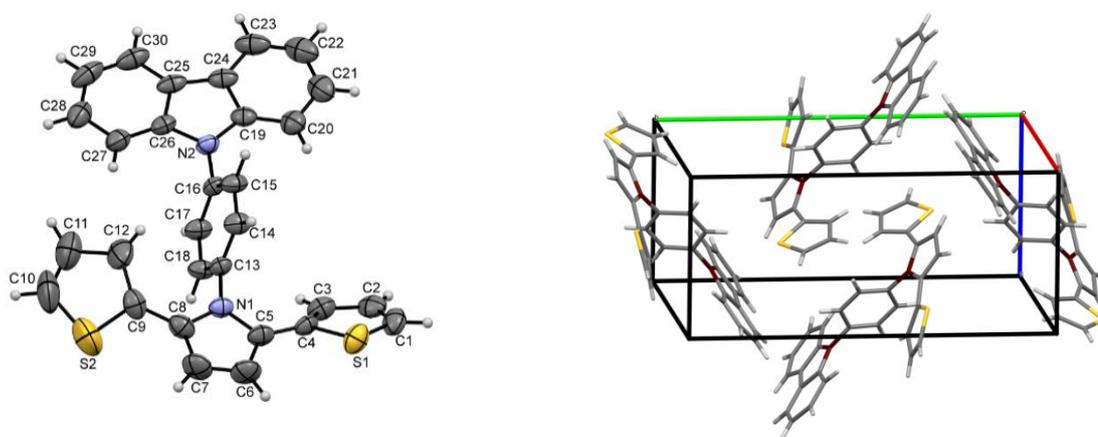


Рисунок 2.6 – Молекулярная структура и кристаллическая упаковка 2,5-ди-(2-тиенил)пиррола **78**

Согласно данным РСА содержащее четыре атома фтора соединение **82** кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе ромбической сингонии. Значения углов и длин связей в молекуле близки к стандартным значениям. Тиофеновые заместители  $C^{15}C^{16}C^{17}C^{18}S^1$  и  $C^{11}C^{12}C^{13}C^{14}S^2$  пиррольного кольца испытывают разупорядочение по двум позициям с заселенностями (0.731 и 0.269; 0.529 и 0.471) соответственно (на рисунке минорные компоненты удалены для улучшения восприятия). Пиррольный, тетрафторбензольный и тиофеновые циклы плоские. Диэдральный угол, образованный плоскостями пиррольного и тетрафторбензольного циклов составляет 68.7°. Плоскости тиофеновых заместителей  $C^{15}C^{16}C^{17}C^{18}S^1$  и  $C^{11}C^{12}C^{13}C^{14}S^2$  развернуты относительно плоскости пиррольного кольца на 53.8° и 32.7° соответственно. В кристалле молекулы соединения связаны посредством нескольких  $C-H \cdots F$  контактов.

Основные кристаллографические параметры и результаты уточнений: для рентгеноструктурного анализа был использован прозрачный бесцветный пластинчатый кристалл соединения **82** ( $C_{18}H_9F_4NS_2$ ,  $M$  379.38) 0.5×0.3×0.05 мм принадлежащий к

ромбической сингонии, пространственная группа  $Pbca$ , при 295.0(2) К:  $a$  7.2003(16),  $b$  13.656(3),  $c$  33.457(8) Å;  $\alpha = \beta = \gamma = 90.00^\circ$ ;  $V = 3289.8(12)$  Å<sup>3</sup>;  $Z$  8;  $d_{\text{выч}}$  1.532 г/см<sup>3</sup>;  $F(000)$  1536;  $\mu$  0.365 мм<sup>-1</sup>. В интервале углов  $3.04 < \theta < 29.59^\circ$  измерено 22998 отражений (4199 независимых отражений,  $R_{\text{int}}$  0.0691, 1932 с  $I > 2\sigma(I)$ ). Полнота сбора данных для  $\theta < 26.00^\circ$  99.8%. Окончательные параметры уточнения:  $R_1$  0.0627,  $wR_2$  0.1330 для отражений с  $I > 2\sigma(I)$ ,  $R_1$  0.1561,  $wR_2$  0.1668 (для всех отражений),  $S$  1.019. Максимальное и минимальное значения пиков остаточной электронной плотности равны 0.145 и  $-0.185$   $\bar{e}/\text{Å}^3$  соответственно.

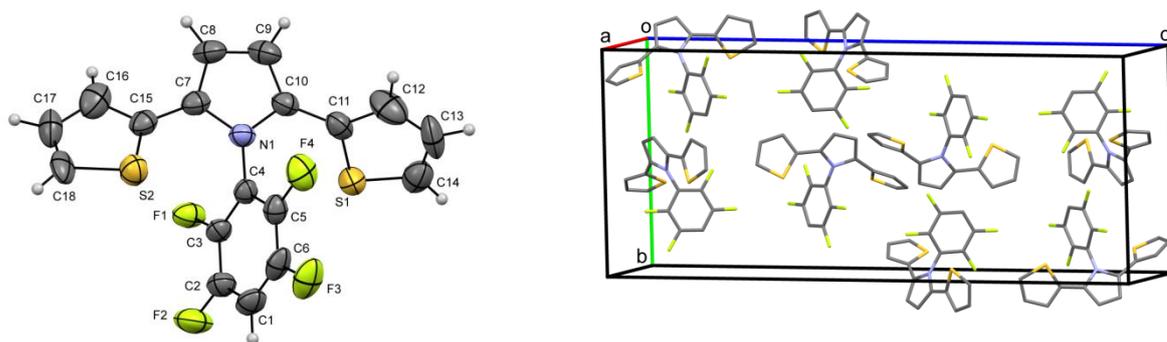


Рисунок 2.7 – Молекулярная структура и кристаллическая упаковка молекул соединения **82**

Такое неплоскостное строение 2,5-дитиенилпиррольного фрагмента сказывается на оптических и электрохимических свойствах содержащих его соединений, как результат этого изменяются потенциалы окисления, значения максимумов поглощения и испускания, а также ширины запрещенной зоны [190, 193-195].

Далее было выполнено формилирование фторсодержащего 2,5-дитиенилпиррола, в результате чего получен альдегид **83**, конденсацией которого с малондинитрилом получен хромофор **84** [156] (Схема 2.30).

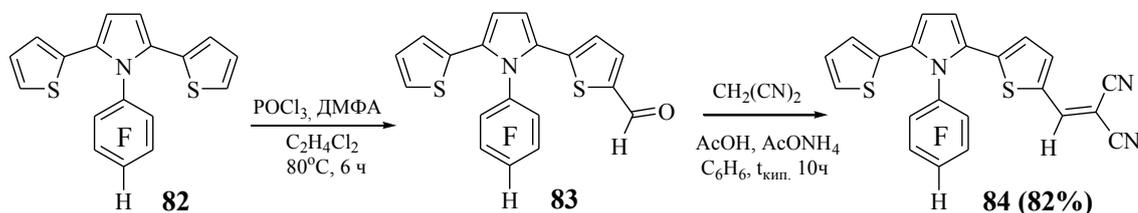


Схема 2.30 – Синтез D-π-A хромофора **83** включающего 2,5-ди(тиофен-2-ил)-1H-пиррольный фрагмент

Направление реакции Вельсмейера-Хаака может быть разным, реакция может протекать как по пиррольному циклу [196-197], тиофеновому циклу, например, [198]. В нашем случае в непосредственном сопряжении с пиррольным циклом находит электронодефицитный фрагмент, который резко уменьшает электронную плотность на

пиррольном фрагменте, и именно поэтому формилирование протекает по одному из тиофеновых фрагментов, что подтверждается спектром  $^1\text{H}$  ЯМР. Далее конденсацией Кневенагеля альдегида **83** с малонодинитрилом синтезирован D-π-A хромофор **84**, содержащий 2,5-ди(тиофен-2-ил)-1*H*-пиррольный фрагмент (Схема 2.30). Реакция выполнялась кипячением реагентов в бензоле в присутствии каталитических количеств  $\text{AcONH}_4$  и уксусной кислоты. Целевые D-π-A хромофоры представляли медленно кристаллизирующуюся массу ярко-красного цвета, выходы продуктов находятся в пределах 82%.

## 2.2 Исследование оптических и электрохимических свойств полученных соединений

Оптические свойства исходных и конечных синтезированных в работе соединений исследованы методами абсорбционной УФ-спектроскопии и флуоресцентной спектроскопии. Все спектры записывались для растворов соединений в хлороформе. Длина волны источника возбуждения флуоресценции во всех случаях составляла 220 нм, размер фотометрической кюветы 1x1 см.

Электрохимические свойства синтезированных соединений были исследованы методом циклической вольтамперометрии (ЦВА), в качестве среды использован раствор  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  ( $C = 1 \cdot 10^{-3}$  моль·л $^{-1}$ ) в смеси ацетонитрила (MeCN) и дихлорметана ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), взятых в соотношении 9:1. Концентрацию соединений фиксировали на уровне  $1 \cdot 10^{-5}$  М, чтобы избежать агрегации. Измерения проводились в трехэлектродной ячейке: электрод сравнения – Ag/AgCl, рабочий электрод – стеклоуглеродный электрод или стеклянная пластинка, покрытая слоем оксида индия и оксида олова (ITO электрод), вспомогательный электрод – Pt проволока. На основании полученных данных выполнен расчет энергии граничных орбиталей (НОМО, LUMO). Для оценки энергетических уровней НОМО и LUMO определялись потенциалы начала окисления ( $E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ ). Для вычисления были использованы формулы (1) и (2) [199]:

$$E_{\text{НОМО}} = -(E_{\text{ox}}^{\text{onset}} \text{ vs Ag/AgCl} - E_{\text{Fc}}^{\text{onset}} \text{ vs AgCl} + 4.8) \text{ эВ (1), где } E_{\text{Fc}}^{\text{onset}} \text{ vs AgCl} = +0.41\text{В};$$

$$E_{\text{LUMO}} = E_{\text{НОМО}} + E_{\text{g}}^{\text{opt}} \text{ эВ (2).}$$

### 2.2.1 Исследование оптических и электрохимических свойств карбазол-содержащих D-π-A хромофоров, включающих тиофеновый или 3,4-этилендиокситиофеновый π-спейсер

Оптические свойства исходных и конечных соединений исследованы методами абсорбционной УФ-спектроскопии и флуоресцентной спектроскопии. Все спектры записывались для растворов соединений в хлороформе. Размер фотометрической кюветы 1x1 см. Оптическая ширина запрещенной зоны ( $E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ ) НОМО-LUMO перехода рассчитана

на основе длины волны красной границы области поглощения ( $\lambda_{\text{onset}}^{\text{abs}}$ ) по формуле  $E_g^{\text{opt}} = 1241/\lambda_{\text{onset}}^{\text{abs}}$ , где  $\lambda_{\text{onset}}^{\text{abs}}$  – красная граница поглощения [200]. Сдвиги Стокса были рассчитаны как разница длин волн максимумов спектров поглощения и флуоресценции (Таблица 2.1). Данная величина характеризует количество энергии, которое расходуется молекулой на безызлучательные процессы, что также важно при выборе материала устройства органической электроники. Полученные данные обобщены в Таблице 2.1.

На рисунке 2.8 приведены спектры поглощения и испускания соединений **18-21**. В УФ-спектрах поглощения всех соединений наблюдается четыре максимума поглощения ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ ) в области 280-550 нм. Максимумы поглощения в области 280-350 нм можно отнести к  $\pi$ - $\pi^*$  электронным переходам. Длинноволновые максимумы поглощения 433 нм (**17**), 410 нм (**19**), 448 нм (**20**) и 433 нм (**21**) можно отнести к внутримолекулярному переносу заряда от электронодонорного фрагмента к электроноакцепторному фрагменту [201]. Кроме того, переход от электроноакцепторного фрагмента этилового эфира цианоакриловой кислоты ( $=\text{C}(\text{CN})\text{COOEt}$ ) к электроноакцепторному дициановиниленовому ( $=\text{C}(\text{CN})_2$ ) фрагменту, а также увеличение количества тиофеновых звеньев в цепи наблюдается bathochromic сдвиг максимума поглощения (20 нм). Наибольший bathochromic сдвиг ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 448$  нм) наблюдается для соединения **20**, содержащего два тиофеновых  $\pi$ -спейсера и дициановиниленовый фрагмент; для него также наблюдается небольшой hyperchromic эффект. Данным соединениям оказалось свойственно интенсивное поглощение с достаточно высоким коэффициентом молярного поглощения от 17200 до 23280  $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  [202-203] (Таблица 2.1, Рисунок 2.8).

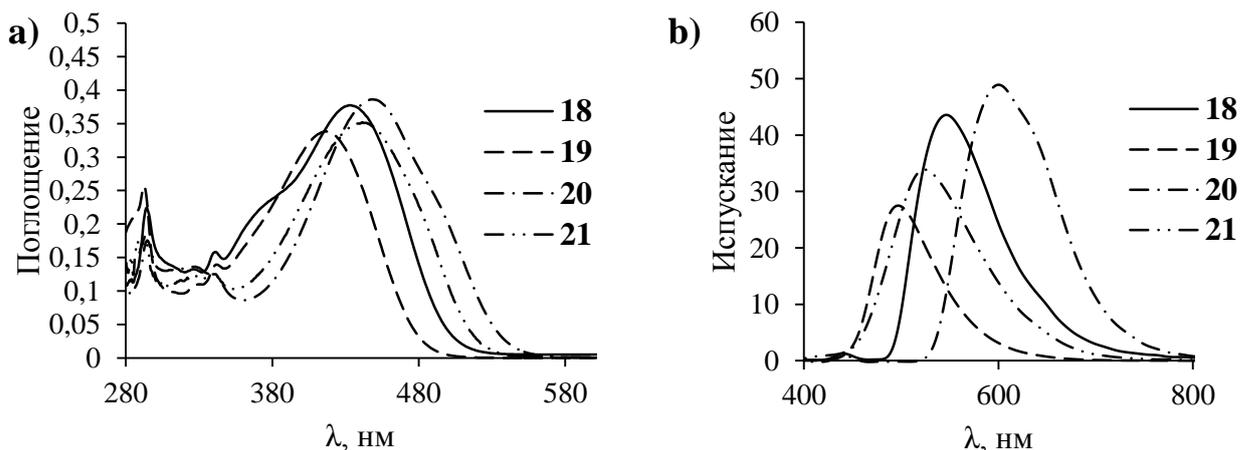
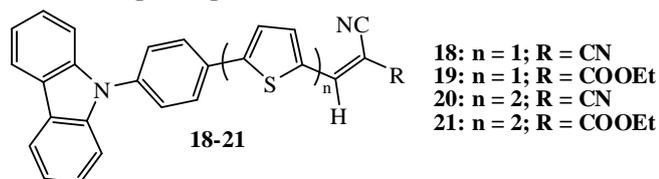


Рисунок 2.8 – Спектры поглощения растворов соединений **18-21** (a); спектры испускания растворов соединений **18-21** (b) ( $\text{CHCl}_3$   $C=2 \cdot 10^{-5}$  моль/л)

Таблица 2.1 – Спектральные характеристики соединений **18-21**

| Соединение | $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ , нм ( $\epsilon \text{ M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ ) | $\lambda_{\text{onset}}^{\text{abs}}$ , нм | $\lambda_{\max}^{\text{em}}$ , нм | $\Delta\nu$ , $\text{cm}^{-1}$ (нм) | $E_g^{\text{opt}}$ , эВ |
|------------|--|--|-----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------|
| <b>18</b>  | 283 (18323), 326 (6628), 340 (7797), 433 (20370)                                       | 510  | 544                               | 4712 (112)                          | 2.43                    |
| <b>19</b>  | 291 (10164), 325 (4984), 338 (6255), 410 (14073)                                       | 496  | 497                               | 4269 (88)                           | 2.50                    |
| <b>20</b>  | 340 (7700), 294 (12452), 327 (8241), 448 (23280)                                       | 549  | 591                               | 5401 (149)                          | 2.25                    |
| <b>21</b>  | 254 (8893), 327 (6108), 342 (6059), 433 (17200)  | 528  | 529                               | 4191 (96)                           | 2.34                    |

Так как соединения **18** и **20** показали лучшие характеристики, такие как смещенные в красную область спектры поглощения, более высокие значения коэффициентов молярного поглощения, более узкая ширина запрещенной зоны, было интересно изучить их оптическое поведение в тонких пленках. Для этого из растворов соединений **18** и **20** в хлорбензоле (5 мг/мл) методом центрифугирования (spin-coating) на стеклянной подложке, покрытой слоем ИТО, были получены тонкие пленки, для которых были записаны спектры поглощения. В УФ спектрах пленок обоих соединений наблюдается две полосы поглощения различной интенсивности. Полосу поглощения в длинноволновой области спектра можно отнести к внутримолекулярному переносу заряда. На основе красной границы собственного поглощения ( $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ ) была рассчитана оптическая ширина запрещенной зоны ( $E_g^{\text{opt}}$ ) полученных пленок; полученные значения представлены в таблице 2.2. Следует отметить, что значение ширины запрещенной зоны, полученной для пленок соединений **18** и **20**, оказалась значительно меньше, чем для растворов этих соединений и составила соответственно 2.34 эВ (**18**) и 1.82 эВ (**20**) (Таблица 2.2).

Таблица 2.2 – Спектральные характеристики пленок, полученных на основе соединений **18, 20** методом центрифугирования

| Соединение | $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ , нм | $\lambda_{\text{onset}}^{\text{abs}}$ , нм | $E_g^{\text{opt}}$ , эВ |
|------------|------------------------------------|--|-------------------------|
| <b>18</b>  | 315, 425                           | 528  | 2.34                    |
| <b>20</b>  | 328, 441                           | 678  | 1.82                    |

Исследована структура пленок, полученных из растворов соединений **18** и **19**, с применением сканирующей туннельной микроскопии (NTEGRA Prima – Modular (AFM, STM) system). Все измерения выполнены при обычных условиях: на сканирующий зонд из палладиевой проволоки подавалось напряжение 0.1 В и поддерживался постоянный ток

величиной  $\sim 0.5$  нА. Примеры полученных изображений полученных плёнок демонстрируют достаточно ровную их поверхность без присутствия больших кристаллических доменов; средний размер частиц составляет 30 нм [202] (Рисунок 2.9а,б).

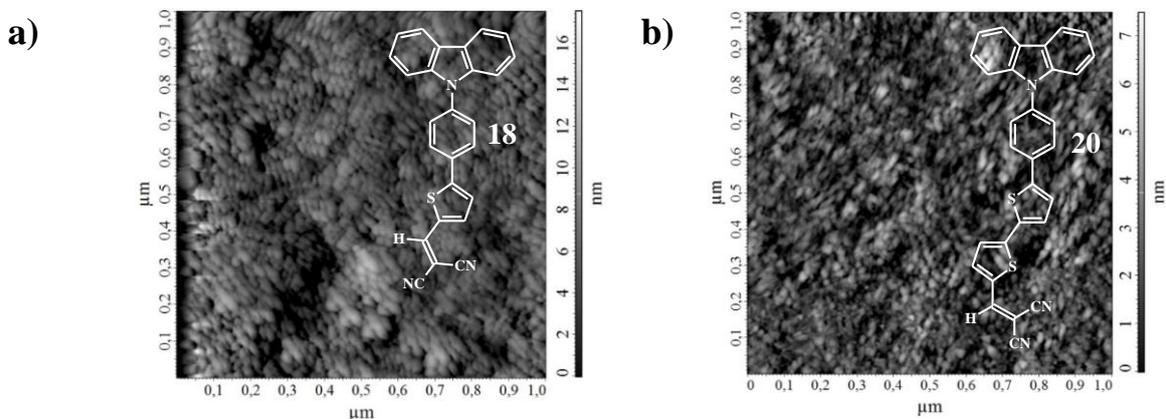


Рисунок 2.9 – 2D-СТМ изображения поверхности пленок соединений **18** (а), **20** (б), размер сканирования  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$

Полученные данные показывают, что введение в структуру D- $\pi$ -A хромофора дициановинилового фрагмента DCV как акцептора электронов приводит к большему значению молярного коэффициента поглощения, к батохромному сдвигу максимума поглощения, а также к уменьшению ширины запрещенной зоны. В связи с этим, больший практический интерес представляет введение дициановинилового фрагмента (DCV) в качестве акцептора. Для полученных соединений **18-21** наблюдаются anomalously высокие значения сдвигов Стокса, например, для **18** - 112 нм, для **21** - 149 нм.

Для хромофоров **18** и **20** был выполнен квантово-химический расчёт энергий молекулярных орбиталей методом B3LYP/6-31G(d) с учетом влияния растворителя (хлороформ, в рамках модели DPCM), расчеты выполнены с помощью программы FireFly [204-205] на суперкомпьютере ПГУ-Тесла. Геометрию молекул предварительно оптимизировали тем же методом. Введение в структуру соединения **20** второго тиофенового кольца увеличивает электронодонорные свойства систем и приводит к повышению уровня НОМО, в то время как энергия уровня LUMO меняется незначительно. Данные параметры важны для расчета эффективности работы солнечной батареи. Известно, что величина энергетической щели между НОМО уровнем электронодонорного компонента солнечной батареи (соединение структуры D- $\pi$ -A) и НОМО электроноакцепторного производного фуллерена должна составлять 0.3 эВ. При большем её значении происходят значительные потери в напряжениях холостого хода ( $V_{oc}$ ) и эффективности преобразования света ( $\eta$ ). Для достижения максимального значения напряжения холостого хода настроить энергию НОМО донорного материала до величины порядка -5.5 эВ [206].

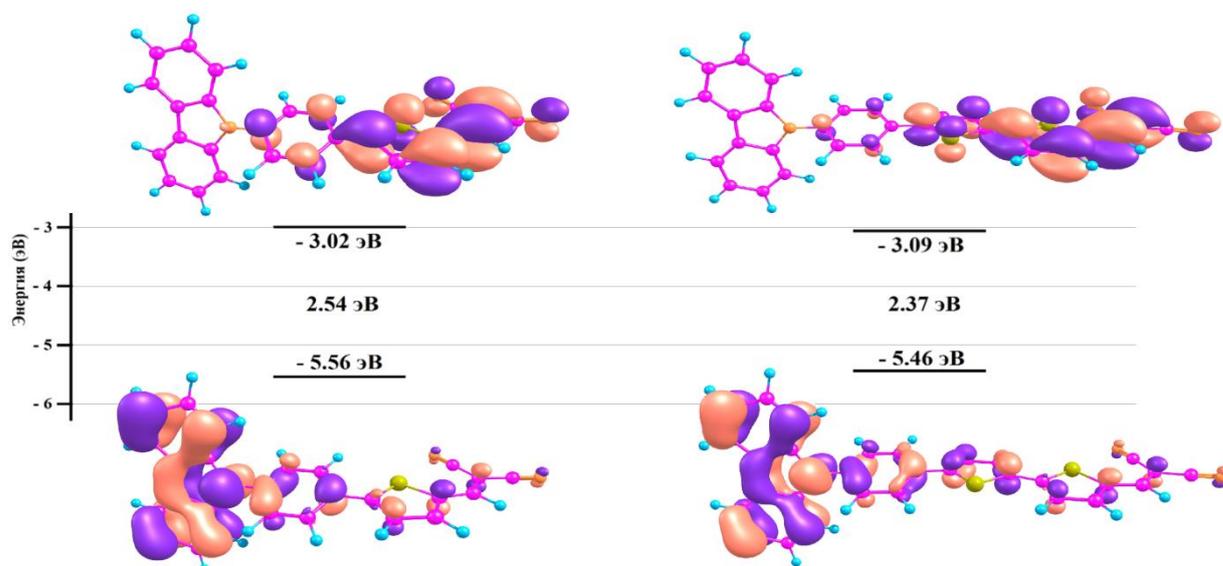


Рисунок 2.10 – Энергии уровней НОМО и LUMO соединений **18**, **20** и их визуализация после оптимизации в программе FireFly методом B3LYP/6-31 G(d)

На рисунке 2.10 представлена геометрия НОМО и LUMO орбиталей. Электронная плотность орбитали НОМО всех соединений локализована на донорных группах, содержащих фрагмент карбазола, трифениламина и тиофена. Найдено, что наибольшая электронная плотность сосредоточена на атоме азота. Для соединения **17** электронная плотность орбитали LUMO локализована в основном на акцепторном фрагменте, а для соединения **19** - на акцепторном фрагменте и тиофеновом линкере [202].

Для получения экспериментальных значений энергий НОМО и LUMO уровней было выполнено электрохимическое исследование полученных соединений. Анализ данных циклической вольтамперометрии показал, что за счет присутствия незамещенного карбазольного цикла в структуре соединений **18-21**, эти соединения способны к обратимому двухэлектронному окислению, с сопровождающимся образованием катион-радикала, который является неустойчивой частицей и склонен к образованию димеров с последующим образованием дикатиона (Схема 2.31). В связи с этим на циклической вольтамперограмме карбазола практически всегда можно обнаружить два пика окисления, соответствующих образованию катион-радикала и дикатиона, хотя и не всегда четких [207].

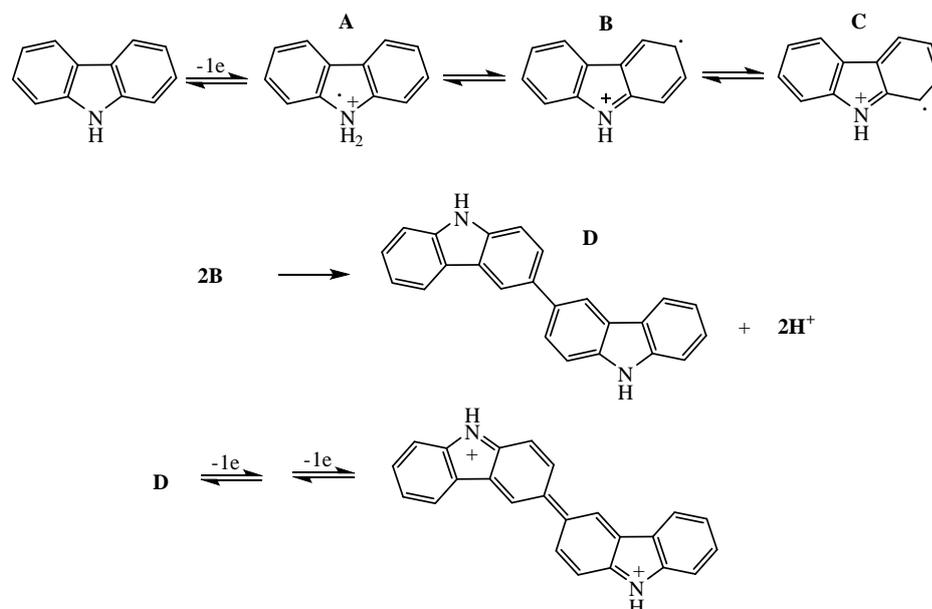
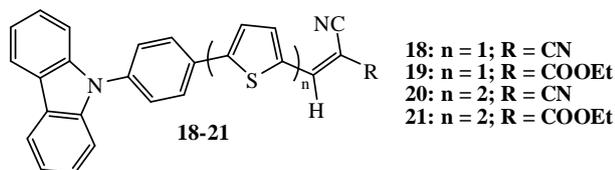


Схема 2.31 – Механизм электрохимической полимеризации карбазола

Далее при повышении потенциала происходит электрохимическая олигомеризация/полимеризация с участием атомов углерода в свободных 3 и 6 положениях карбазольного цикла. На ЦВА кривых практически всегда можно обнаружить два пика восстановления. Окислительно-восстановительные процессы в соединениях **18** и **19** происходят в диапазоне от 0.6 до 1.6 В и от 0.8 до 1.7 В, соответственно (Рисунки 2.11-2.12, Таблица 2.3). Как показали данные УФ-спектров дициановиниленовая группа, входящая в структуру соединения **18** обладает более электроноакцепторными свойствами, по сравнению с этилкарбоксихиановиниленовой группы соединения **19**, что в свою очередь приводит к более высоким значениям потенциалов окисления. Введение в структуру соединений **20-21** второго тиофенового кольца привело к незначительному уменьшению потенциалов окисления ( $E_{\text{ox}}$ ) для соединения **20**, содержащего дициановиниленовую группу, что, скорее всего, вызвано большей удалённостью акцепторного фрагмент в структуре молекулы. Известно, что 3,6-незамещенный карбазол способен к электрохимической полимеризации, в результате чего на поверхности рабочего электрода, во всех случаях, получалась устойчивая полимерная пленка. На основании данных электрохимических измерений определены потенциалы начала окисления ( $E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$ ) для соединений **18-21**; было обнаружено, что эти хромофоры обладают достаточно глубокими уровнями энергии НОМО, значение которых находится в диапазоне -5.7 – -5.5 эВ [202-203] (Таблица 2.3). Эти значения значительно ниже порога окисления на воздухе (около -5.2 эВ), что в свою очередь обеспечивает хорошую устойчивость этих соединений на воздухе, а также способствует повышению потенциала

разомкнутой цепи ( $V_{oc}$ ) солнечной батареи, если применять полученные соединения в качестве активного слоя в солнечных батареях с объемным гетеропереходом [208-209].

Таблица 2.3 – Электрохимические характеристики соединений **18-21**



| Соединение | $E_{ox}^1, B$ | $E_{ox}^2, B$ | $E_{ox}^3, B$ | $E_{red}^1, B$ | $E_{red}^2, B$ | $E_{ox}^{onset}, B$ | HOMO<br>эВ | LUMO<br>эВ |
|------------|---------------|---------------|---------------|----------------|----------------|---------------------|------------|------------|
| <b>18</b>  | 0.68          | 0.93          | 1.61          | 0.48           | 0.75           | 1.32                | -5.71      | -3.28      |
| <b>19</b>  | 0.63          | 0.92          | 1.35          | 0.83           | 0.91           | 1.24                | -5.63      | -3.16      |
| <b>20</b>  | 0.87          | 1.38          | 1.70          | 0.65           | 1.21           | 1.17                | -5.56      | -3.31      |
| <b>21</b>  | 0.87          | 1.35          | 1.78          | 1.19           | 1.53           | 1.15                | -5.54      | -3.20      |

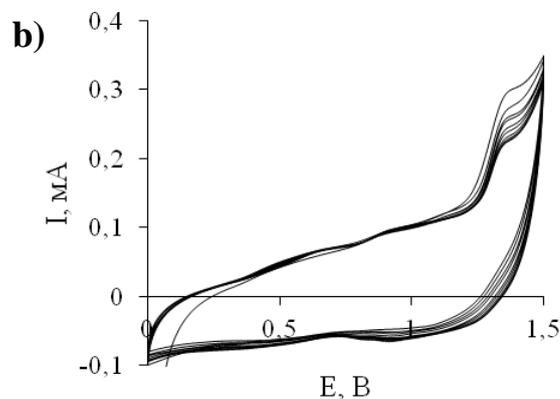
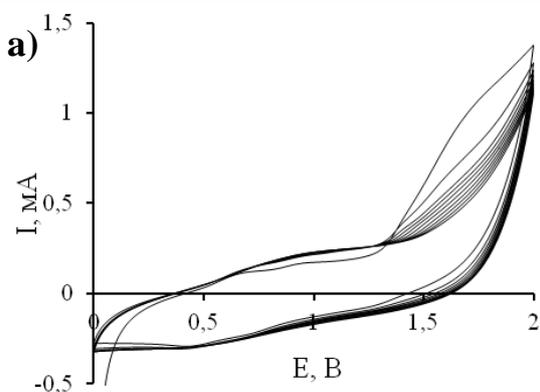


Рисунок 2.11 – Циклические вольтамперограммы соединений **18 (a)** и **19 (b)** (углеситалловый электрод, 10 циклов,  $Et_4NClO_4$ ,  $V_{scan} 50 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $CH_3CN:CH_2Cl_2$ )

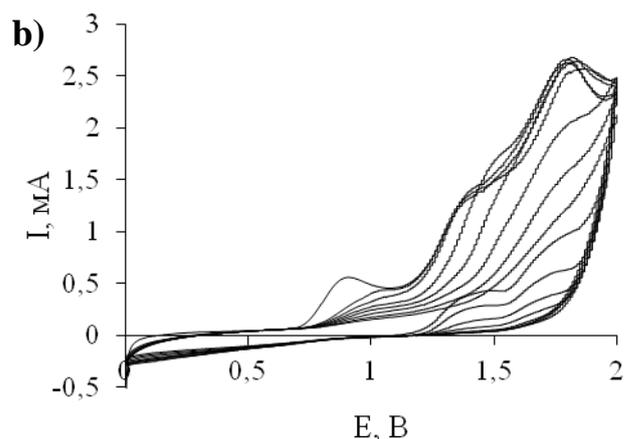
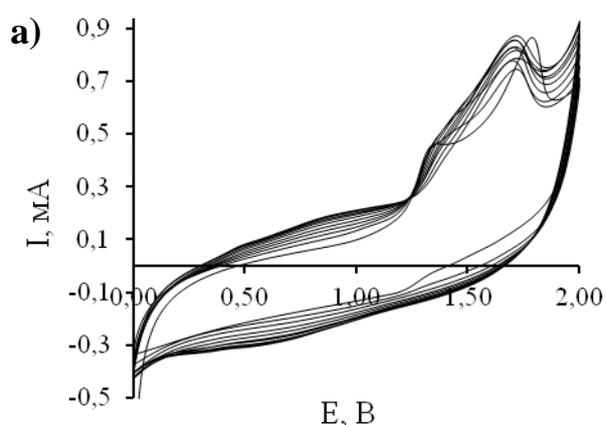


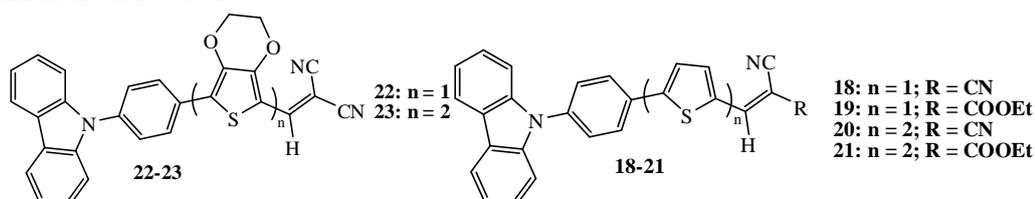
Рисунок 2.12 – Циклические вольтамперограммы соединений **20 (a)** и **21 (b)**, (углеситалловый электрод, 10 циклов  $Et_4NClO_4$ ,  $V_{scan} 50 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $CH_3CN:CH_2Cl_2$ )

Как уже ранее упоминалось, 3,4-этилендиокситиофен (EDOT) часто используется в качестве фрагмента структуры  $\pi$ -сопряженных систем, которые обладают такими свойствами, как электрохромизм [144]; кроме того, введение EDOT фрагмента способствует уменьшению ширины запрещенной зоны, что приводит к улучшению

транспортных и фотоэлектрических свойств. При исследовании оптических свойств растворов соединений **22-23** найдено, что в УФ спектре соединения **22** наблюдается четыре максимума поглощения различной интенсивности, а в спектре соединения **23** таких максимумов поглощения пять (Рисунок 2.12а). Поглощение света растворами исследуемых соединений происходит в широком спектральном диапазоне 200-600 нм, частично захватывая ближнюю видимую часть спектра. Максимумы поглощения, возникающие в области 235-400 нм для обоих соединений, можно отнести к  $\pi$ - $\pi^*$  электронному переходу, вторая пара пиков при 447 нм (**22**) и 526 нм (**23**) соответствуют внутримолекулярному переносу заряда. Введение второго 3,4-этилендиокситиофенового кольца в структуру молекулы соединения **23** приводит к батохромному сдвигу на 80 нм по сравнению с соединением **22** и, соответственно, к уменьшению значения оптической ширины запрещенной зоны до 2.11 эВ, что способствует более эффективному переносу заряда. Данные обобщены в Таблице 2.4.

Исследованы спектры флуоресценции соединений **22-23**, на основе полученных данных вычислены сдвиги Стокса. Для соединения **22** наблюдается более высокое значение сдвига Стокса ( $4450\text{ см}^{-1}$ , 103 нм) по сравнению со значением сдвига Стокса в соединении **23** ( $2026\text{ см}^{-1}$ , 64 нм). Кроме того, для растворов соединения **23** наблюдается более интенсивная флуоресценция по сравнению с соединением **22** [210] (Таблица 2.4, Рисунок 2.13b).

Таблица 2.4 – Спектральные характеристике соединений **22-23** и тонких пленок, полученных на их основе



| Соединение         | $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ , нм ( $\epsilon\text{ M}^{-1}\times\text{cm}^{-1}$ ) | $\lambda_{\text{onset}}^{\text{abs}}$ , нм | $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ , нм | $\Delta\nu$ , $\text{cm}^{-1}$ (нм) | $E_g^{\text{opt}}$ , эВ |
|--------------------|---|--|---|-------------------------------------|-------------------------|
| <b>22</b>          | 244 (20302), 292 (12284), 367 (32445), 447 (7033)   | 507  | 558                                     | 4450 (103)                          | 2.45                    |
| <b>23</b>          | 295 (16269), 328 (7783), 341 (9190), 371 (7736), 527 (39900)                              | 585  | 590                                     | 2026 (64)                           | 2.11                    |
| <b>22 (пленка)</b> | 383, 485  | 541  |   |                                     | 2.29                    |
| <b>23 (пленка)</b> | 327, 517  | 670  |   |                                     | 1.85                    |

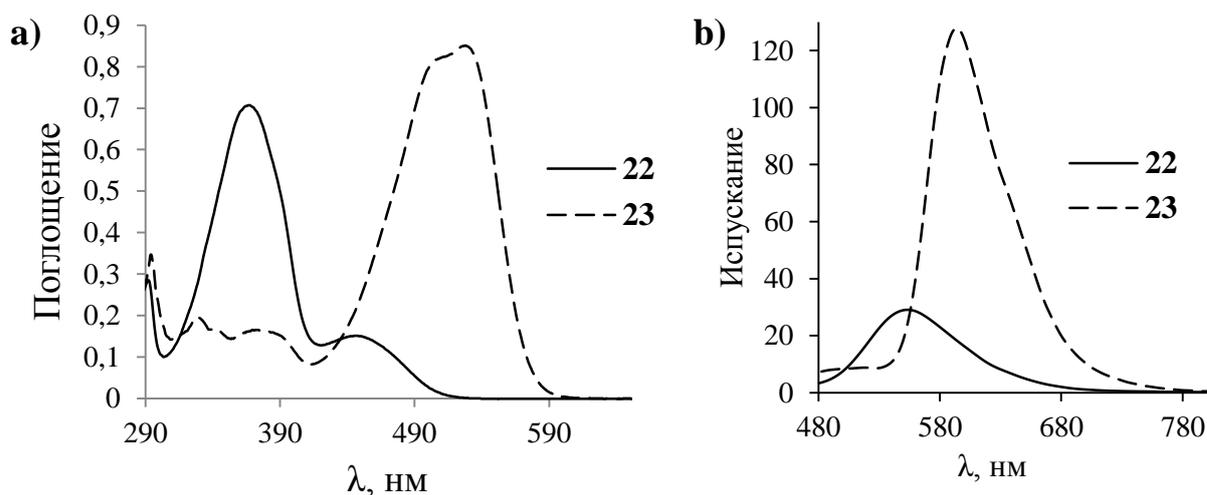


Рисунок 2.13 – Спектры поглощения растворов соединений **22-23** (а); Спектры флуоресценции растворов соединений **22-23** (b) ( $\text{CHCl}_3$   $C=2 \cdot 10^{-5}$  моль/л)

При сравнении спектров растворов соединения **22** со спектрами растворов соединений **18-19**, содержащих один тиофеновый  $\pi$ -спейсер и акцепторные фрагменты ( $-\text{C}(\text{CN})_2$ ) и ( $-\text{C}(\text{CNCOOEt})$ ) становится очевидным значительный батохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения на 14 и 37 нм;  $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 433$  (**18**); 410 (**19**). Кроме того, наблюдается увеличение значения молярного коэффициента поглощения. При сравнении значений ширины запрещенной зоны хромофора **18** (одно тиофеновое кольцо) и **22** (один EDOT фрагмент) получается, что эти значения практически одинаковы, тогда как два EDOT фрагмента резко понижает  $E_g^{\text{opt}}$  (соединение **23**,  $E_g^{\text{opt}} = 2.11$  эВ).

Увеличение длины сопряжения в соединении **23**, за счет введения второго EDOT фрагмента приводит сильному батохромному сдвигу длинноволновой полосы поглощения на 78 нм ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 527$  нм) по сравнению с соединением **20** ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 448$  нм) и на 93 нм по сравнению с соединением **21** ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 433$ ). При этом наблюдается значительное увеличение молярного коэффициента поглощения и уменьшение значения ширины запрещенной зоны на 0.14 и 0.23 эВ, соответственно.

Показано, что соединения **22-23** образуют окрашенные однородные пленки, для получения которых были использованы растворы соответствующих хромофоров в хлорбензоле (5 мг/мл) и метод центрифугирования (spin-coating). В качестве подложек были взяты электропроводящие покрытые слоем ИТО стеклянные пластины. Визуализация некоторых примеров полученных пленок представлена на рисунке 2.14ab. Она демонстрирует подходящие гладкие структурированные поверхности, при этом для полученной пленки на основе хромофора **22** средний размер частиц составлял не более 20 нм. В пленке соединения **23** найдены различные по структуре агрегаты, приблизительный размер частиц составляет 800 нм (Рисунок 2.14).

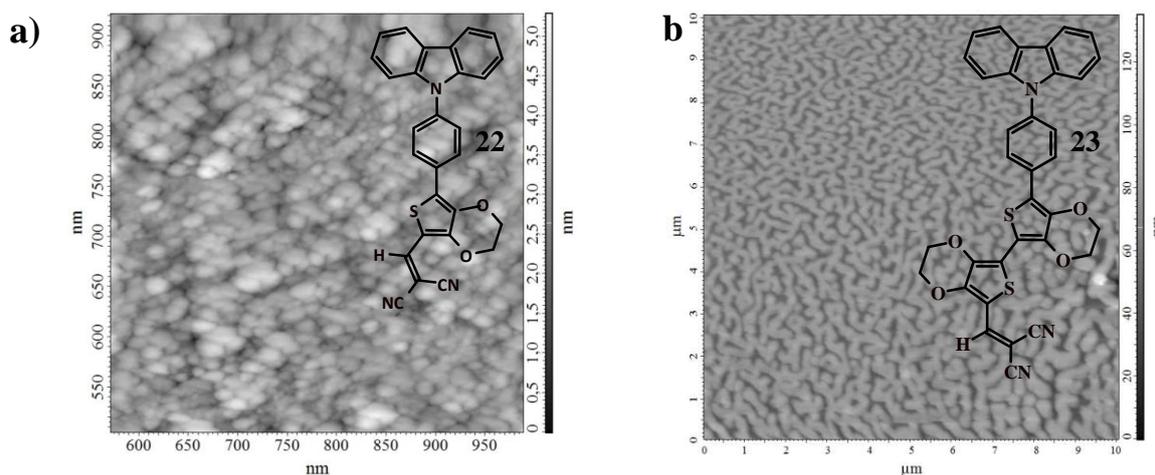
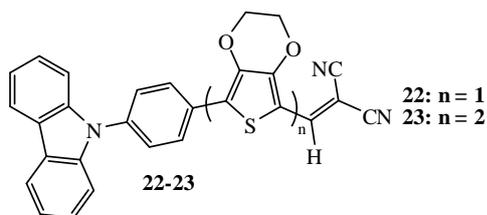


Рисунок 2.14 – 2D-СТМ изображение поверхности пленки соединений **22**, полученной из раствора PhCl, размер сканирования 1мкм\*1мкм (a); 2D-АСМ изображение поверхности пленки соединения **23**, полученной из раствора PhCl, размер сканирования 10мкм\*10мкм (b)

Электрохимические свойства соединений **22** и **23** также были изучены методом циклической вольтамперометрии [210] (Таблица 2.5, Рисунок 2.15). На циклической вольтамперограмме соединения **22** наблюдается один обратимый пик окисления и один необратимый пик окисления; в случае соединения **23** на ЦВА кривой можно наблюдать один обратимый пик окисления и два необратимых, которые можно отнести к поэтапному окислению незамещенного фрагмента карбазола до катион-радикалов и дикатиона с последующей их полимеризацией. Наличие в структуре обоих соединений незамещенного карбазольного фрагмента приводит к образованию полимерной пленки на поверхности рабочего электрода, возникающей в процессе электрохимического окисления. Энергии НОМО и LUMO орбиталей были рассчитаны на основе полученных экспериментальных данных. Сравнение полученных значений показывает, что введение в структуру хромофоров более электроноизбыточных EDOT фрагментов повышает значение уровня НОМО, увеличивая его значение практически на 0.2 эВ:  $E_{\text{НОМО}} = -5.71$  (**18**, 1Th),  $-5.51$  (**22**, 1EDOT),  $-5.56$  (**20**, 2Th),  $-5.37$  (**23**, 2EDOT).

Таблица 2.5 – Электрохимические характеристики соединений **22-23**



| Соединение | $E_{\text{ox}}^1$ , В | $E_{\text{ox}}^2$ , В | $E_{\text{ox}}^3$ , В | $E_{\text{red}}^1$ , В | $E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$ , В | НОМО<br>эВ | LUMO<br>эВ |
|------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------------------|------------|------------|
| <b>22</b>  | 0.68                  |                       | 1.69                  | 0.47                   | 1.12                               | -5.51      | -3.06      |
| <b>23</b>  | 1.14                  | 1.47                  | 2.18                  | 0.67                   | 0.98                               | -5.37      | -3.26      |

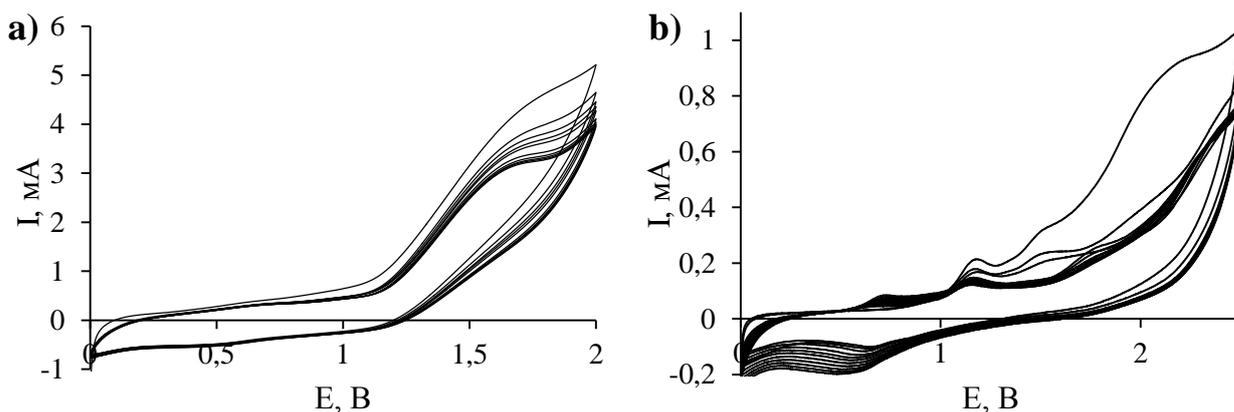


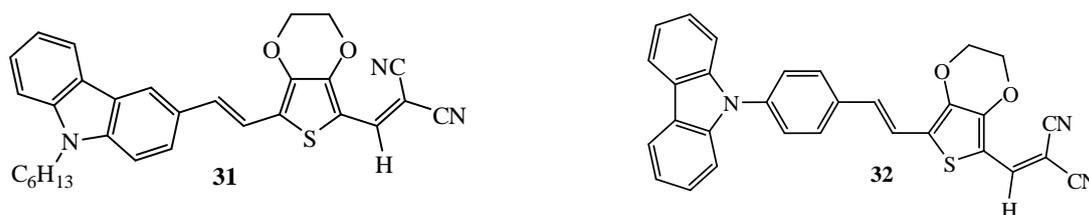
Рисунок 2.15 – Циклическая вольтамперограмма соединений **22** (a), **23** (b), (углеситалловый электрод, 10 циклов  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ ,  $V_{\text{scan}} 50 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

### 2.2.2 Исследование оптических и электрохимических свойств карбазол-содержащих D- $\pi$ -A хромофоров с различным положением акцепторного заместителя и природы $\pi$ -спейсера

Исследованы оптические свойства соединений **31-32** и **49-51**, которые содержат этиленовый (**31-32**) или ацетиленовый (**49-51**)  $\pi$ -спейсеры в различных положениях карбазольного цикла. Исходя из анализа литературных данных известно, что введение в структуру хромофора  $\pi$ -спейсеров приводит часто к росту эффективности поглощения, к красному смещению полос поглощения и уменьшению значения ширины запрещенной зоны. Например, в работе [65] показано, что увеличение  $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$  при замене 1,4-дифенильного кольца на тиофеновое приводит к красному сдвигу полос поглощения, авторы связывают этот факт с изменением копланарности расположения отдельных фрагментов соединения. В работе [211] введение таких линкеров как винил и этинил дополнительно к тиофеновому линкеру привело к красному смещению длинноволнового максимума поглощения в УФ спектрах соединений содержащих двойную связь, относительно аналогичных соединений, но содержащих тройную связь. Этот факт объясняют тем, что в соединениях с двойной связью все атомы углерода в цепи сопряжения находятся в  $sp^2$ -конфигурации. В общих случаях введение в структуру хромофора этиленового  $\pi$ -спейсера либо в 3-е положение карбазольного цикла, либо в пара-положении *N*-фенильного заместителя, связывающего EDOT фрагмент, приводит к значительному батохромному смещению максимума поглощения, а также к более высоким значениям молярного коэффициента поглощения и к меньшему значению оптической ширины запрещенной зоны по сравнению с соединением **22**, не содержащего этиленовый  $\pi$ -спейсер. Интересно, наилучшие фотофизические параметры, такие как ширина запрещенной зоны и коэффициент молярного поглощения, а также красный сдвиг

полосы поглощения, наблюдаются для соединения **31**, включающего в свой состав этиленовый  $\pi$ -спейсер в 3-ем положении карбазольного цикла и *N*-гексильный заместитель, что, скорее всего, вызвано большим электронодонорным вкладом *N*-гексильного заместителя, по сравнению с фенильным заместителем, в распределение электронной плотности в молекуле хромофора. Кроме того, для обоих соединений наблюдаются аномально высокие значения сдвигов Стокса, что вызвано потерей энергии на безызлучательные процессы, вызванные геометрической релаксацией молекулы хромофора [210, 212] (Таблица 2.6, Рисунок 2.16).

Таблица 2.6 – Спектральные характеристики соединений **31**, **32**



| Соединение | $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ , нм ( $\epsilon \text{ M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ ) | $\lambda_{\text{onset}}^{\text{abs}}$ , нм | $\lambda_{\max}^{\text{em}}$ , нм | $\Delta\nu$ , $\text{cm}^{-1}$<br>(нм) | $E_g^{\text{opt}}$ , эВ |
|------------|--|--|-----------------------------------|--|-------------------------|
| <b>31</b>  | 296 (21733), 299 (20564), 331 (13125), 419 (13019), 518 (31670)                        | 604  | 633                               | 3705 (115)                             | 2.05                    |
| <b>32</b>  | 241 (37462), 291 (6961), 340 (26250), 485 (37462)                                      | 563  | 589                               | 4856 (104)                             | 2.20                    |

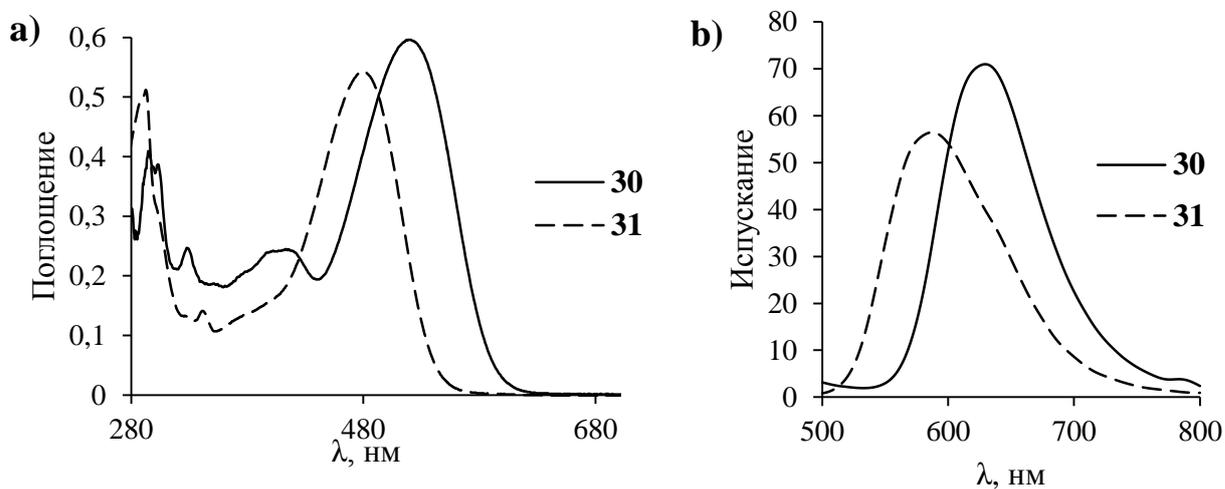


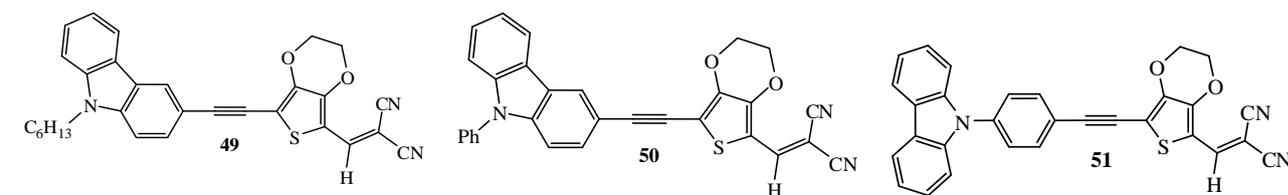
Рисунок 2.16 – Спектры поглощения растворов соединений **31-32**(а); Спектры флуоресценции растворов соединений **31-32** (b); ( $\text{CHCl}_3$   $C=2 \cdot 10^{-5}$  моль/л)

Исследованы оптические свойства соединений **49-51**, содержащих ацетиленовый фрагмент, связанный с 3C-атомом карбазольного цикла (**49**, **50**) или с атомом азота через бензольное кольцо (**51**); кроме того соединения **49** и **50** различаются заместителями при атоме азота, они содержат *N*-гексильный (**49**) и фенильный (**50**) радикалы. При этом хромофор **49** обладает более длинноволновым максимумом поглощения по сравнению с

соединением с соединением **50**; с другой стороны соединение **50**, включающее фенильный заместитель, обладает значительно большей интенсивностью поглощения, а его испускания имеет наиболее высокое значение ( $\lambda_{\max}^{\text{em}} = 580$  нм). Хромофор **51**, в котором  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  фрагмент связан с атомом азота карбазольного цикла через бензольное кольцо, обладает самым высоким сдвигом Стокса (51 нм) [212].

Кроме того, длинноволновые максимумы поглощения хромофоров **50-51** ( $\text{Cz}\equiv\text{EDOT-DCN}$ ), содержащих тройную связь, сдвинуты в синюю область, относительно хромофоров **31-32** ( $\text{Cz}=\text{EDOT-DCN}$ ). Это может быть объяснено тем фактом, что в хромофорах с алкеновыми  $\pi$ -спейсерами все атомы углерода имеют  $sp^2$ -гибридизацию, что способствует более эффективному сопряжению. Однако в случае хромофоров с ацетиленовыми  $\pi$ -спейсерами, атомы углерода имеют как  $sp$ , так и  $sp^2$ -гибридизацию, что приводит к менее эффективному орбитальному перекрытию и рассогласованию энергии  $\pi$ -орбиталей, что приводит к гипсохромному смещению (Таблица 2.7, Рисунок 2.17) [213].

Таблица 2.7 – Спектральные характеристики соединений **49-51**



| Соединение | $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ , нм ( $\epsilon \text{ M}^{-1}\times\text{cm}^{-1}$ ) | $\lambda_{\text{onset}}^{\text{abs}}$ , нм | $\lambda_{\max}^{\text{em}}$ , нм | $\Delta\nu$ , $\text{cm}^{-1}$ (нм) | $E_g^{\text{opt}}$ , эВ |
|------------|--|--|-----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------|
| <b>49</b>  | 364 (43649), 441 (6474),<br>493 (2452)   | 549  | 570                               | 2740 (81)                           | 2.25                    |
| <b>50</b>  | 247 (29223), 298 (23287),<br>394 (16706), 487 (30420)                                | 548  | 580                               | 3292 (80)                           | 2.26                    |
| <b>51</b>  | 239 (15449), 326 (7869),<br>340 (7896), 451 (24620)                                  | 510  | 563                               | 4411 (116)                          | 2.43                    |

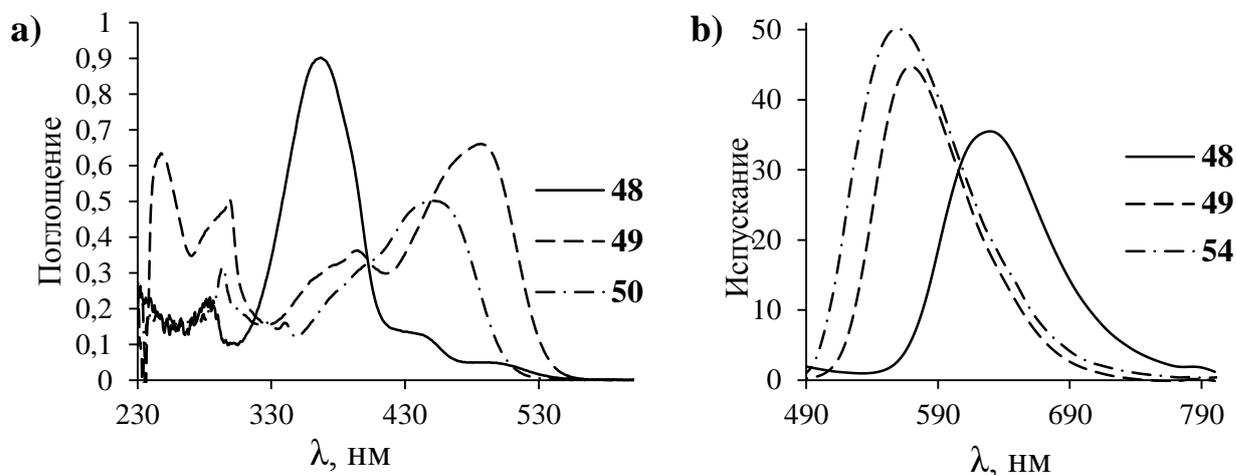


Рисунок 2.17 – Спектры поглощения растворов соединений **49-51** (а); Спектры флуоресценции растворов соединений **49-51** (б) ( $\text{CHCl}_3$   $C=2\cdot 10^{-5}$  моль/л)

ЦВА соединений **31**, описывающее его электрохимическое поведение (Таблица 2.8, Рисунок 18а) характерны два обратимых пика окисления с потенциалами  $E_{\text{ox}}$ , равными 0.88 В и 1.22 В, соответствующие образованию катион-радикала и дикатиона, и один необратимый пик окисления с потенциалом  $E_{\text{ox}} = 1.53$  В, который можно отнести к окислению димера. В связи с тем, что в соединении **31** присутствует заместитель в 3-ем положении карбазольного цикла, электрохимическая полимеризация соединения **31** не происходит, и электрохимическое окисление заканчивается на стадии окисления димера [212].

Для соединения **32** наблюдается один обратимый пик окисления при значении  $E_{\text{ox}}^1 = 0.70$  В и два необратимых пика окисления с потенциалами  $E_{\text{ox}}^2 = 1.15$  В и  $E_{\text{ox}}^3 = 1.73$  В (Рисунок 2.18b, Таблица 2.8). Можно отметить, что более высокое значение третьего потенциала окисления ( $E_{\text{ox}}^3 = 1.73$  В) свидетельствует о наличии процесса электрохимической полимеризации за счет незамещенных положений 3С и 6С карбазольного цикла, т.к. процессы, связанные с электрохимической полимеризацией протекают при более высоких потенциалах окисления. Кроме того, на поверхности рабочего электрода наблюдался рост устойчивой пленки, что также доказывает протекание электрохимической полимеризации [212].

На основе полученных из циклической вольтамперометрии данных вычислены значения энергии НОМО и LUMO орбиталей, значения которых представлены в таблице 2.8. Следует отметить, что введение в структуру соединений **31** и **32** этиленового  $\pi$ -спейсера приводит к глубокому уровню высшей занятой молекулярной орбитали; исходя из литературных данных это свидетельствует о хорошей стабильности на воздухе данных соединений в процессе их использования в светопоглощающих устройствах [210, 212].

Таблица 2.8 – Электрохимические характеристики соединений **31-32**



| Соединение | $E_{\text{ox}}^1$ , В | $E_{\text{ox}}^2$ , В | $E_{\text{ox}}^3$ , В | $E_{\text{red}}^1$ , В | $E_{\text{red}}^2$ , В | $E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$ , В | НОМО<br>эВ | LUMO<br>эВ |
|------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------------------|------------|------------|
| <b>31</b>  | 0.88                  | 1.22                  | 1.53                  | 0.38                   | 1.04                   | 0.80                               | -5.19      | -3.14      |
| <b>32</b>  | 0.70                  | 1.15                  | 1.73                  | 0.40                   |                        | 1.09                               | -5.48      | -3.28      |

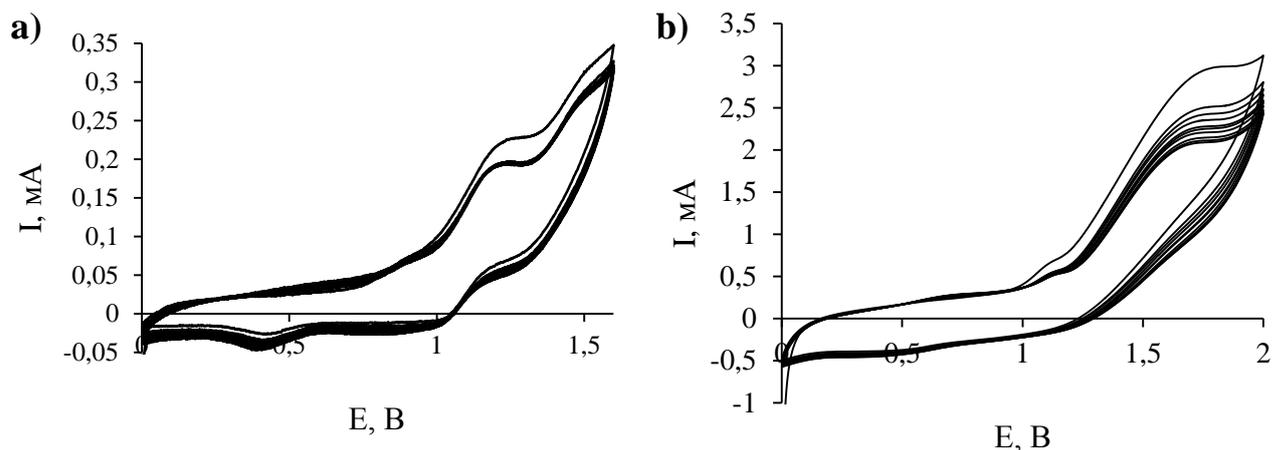
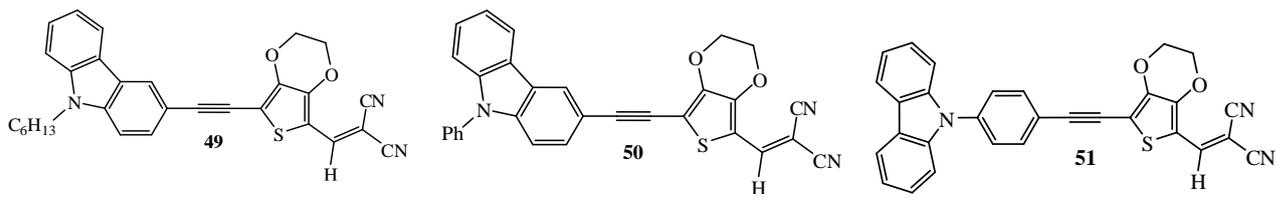
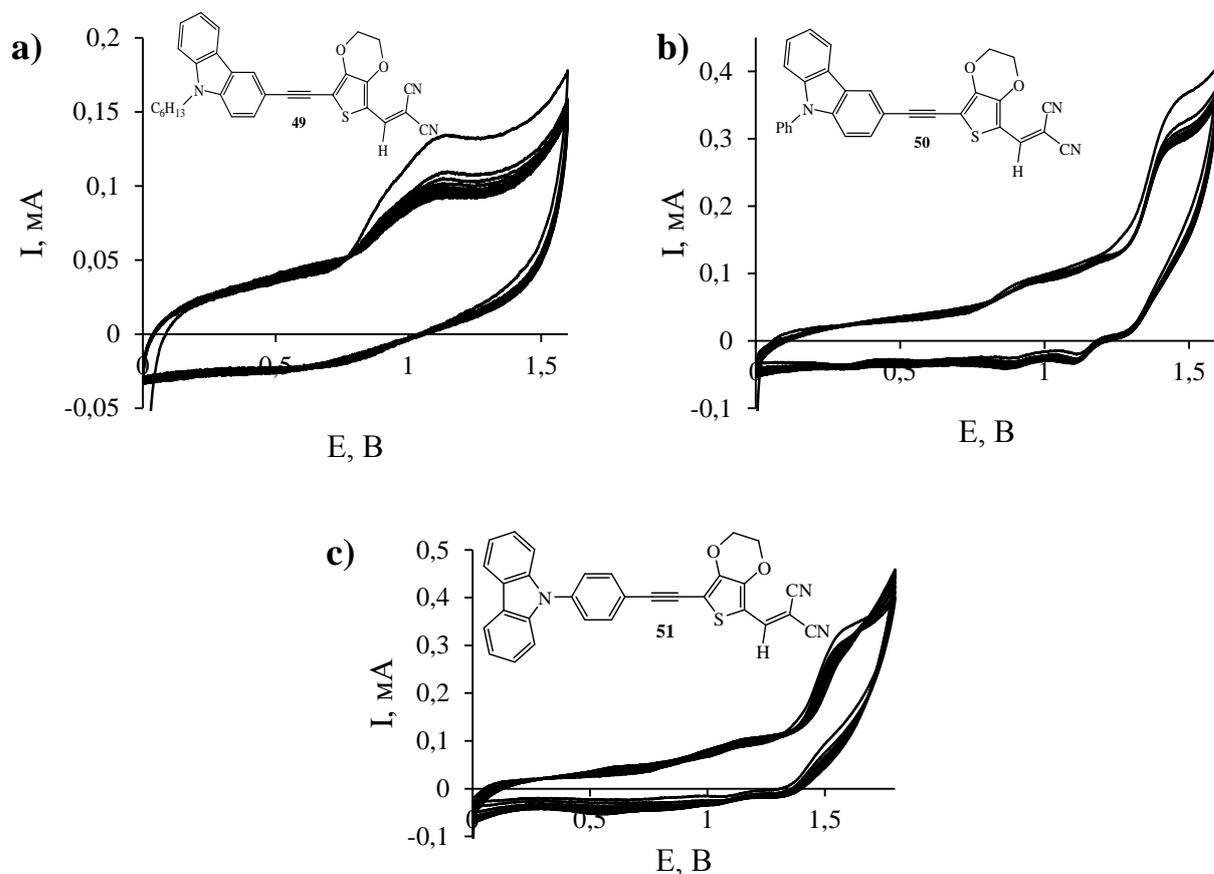


Рисунок 2.18 – Циклические вольтамперограмма соединений **31** (a) и **32** (b) (углеситалловый электрод, 10 циклов  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ ,  $V_{\text{scan}} 50 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

Для полученной серии карбазолов **49-51**, в которых EDOT фрагмент связан с акцепторным фрагментом с помощью ацетиленового  $\pi$ -спейсера, также были исследованы электрохимические свойства (Таблица 2.8, Рисунок 2.18). Циклические вольтамперограммы соединений имеют достаточно схожий вид, демонстрируют несколько волн окисления в области от 0.60 до 1.63 В. Для соединений **49-50** наблюдается картина, аналогичная соединению **31**, содержащему заместитель в 3-ем положении карбазольного цикла. В данном случае присутствуют два обратимых и один необратимый пик окисления, которые соответствуют последовательному образованию катион-радикала и дикатиона, который в свою очередь также претерпевает электрохимическое окисление. Для соединения **51**, содержащего незамещенный карбазольный фрагмент, электрохимические процессы происходят по аналогичному механизму, за исключением того, что в данном случае возможна электрохимическая полимеризация по 3- и 6-му положениям карбазольного цикла, о чем свидетельствует появление пика потенциала окисления при 1.63 В и роста на поверхности рабочего электрода устойчивой полимерной пленки. Все электрохимические процессы, протекающие в данных соединениях происходят при более низких потенциалах окисления, что, видимо, связано с менее эффективным сопряжением ацетиленового  $\pi$ -спейсера, который связывает карбазольное ядро с дициановиниленовым акцептором [212]. Интересно, что уровень энергии LUMO для соединений **49-51** с ацетиленовым  $\pi$ -спейсером находится ниже, чем у соединений **31-32**, содержащих этиленовый  $\pi$ -спейсер, тогда как ожидалось, что для соединений **49-51** уровень энергии LUMO будет ниже, а не наоборот. Подобный эффект можно объяснить более электроотрицательным характером  $sp$ -электронов, для соединений **49-51**, содержащих ацетиленовый  $\pi$ -спейсер, чем  $sp^2$ -электронов, что приводит к более низколежащему уровню энергии LUMO [214].

Таблица 2.9 – Электрохимические характеристики соединений **48-50**


| Соединение | $E_{\text{ox}}^1$ , В | $E_{\text{ox}}^2$ , В | $E_{\text{ox}}^3$ , В | $E_{\text{red}}^1$ , В | $E_{\text{red}}^2$ , В | $E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$ , В | HOMO<br>эВ | LUMO<br>эВ |
|------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------------------|------------|------------|
| <b>49</b>  | 0.90                  | 1.11                  |                       | 0.67                   | 1.29                   | 0.77                               | -5.16      | -2.83      |
| <b>50</b>  | 0.95                  | 1.17                  | 1.44                  | 0.88                   | 1.14                   | 0.73                               | -5.62      | -3.36      |
| <b>51</b>  | 0.60                  | 1.17                  | 1.63                  | 0.54                   | 1.09                   | 1.27                               | -5.56      | -3.21      |

Рисунок 2.19 – Циклические вольтамперограммы соединений **49** (a), **50** (b) и **51** (c) (стеклоуглеродный электрод, 10 циклов,  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ ,  $V_{\text{scan}} 50 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

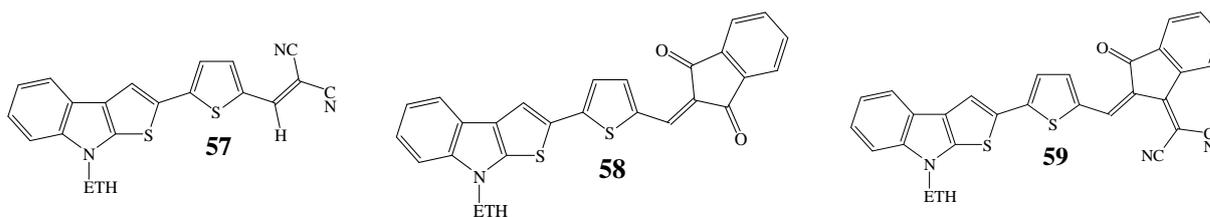
### 2.2.3 Исследование оптических и электрохимических свойств D-π-A хромофоров, содержащих тиено[2,3-b]индольный фрагмент, сопряженный с различными электроноакцепторными группами

В связи с тем, что одной из основных областей применения *push-pull* хромофоров является их использование в качестве активных материалов в солнечных батареях, одной из важных характеристик этих соединений является область и интенсивность поглощения,

для определения этих параметров нами были получены УФ спектры поглощения соединений **57-59**. Найдено, что эти соединения поглощают в широкой спектральной области 220-740 нм (Таблица 2.10), причем длинноволновые максимумы поглощения, относящиеся к внутримолекулярному переносу заряда, лежат в интервале от 440 нм до 740 нм; полосы поглощения в области 240-440 нм можно отнести к  $\pi$ - $\pi^*$  переходам

Найдено, что при переходе от красителя **57** к красителю **59** (последовательный рост электроноакцепторных свойств электронодефицитного фрагмента) наблюдается смещение максимумов и начала поглощения в длинноволновую область спектра, что объясняется ростом эффективности внутримолекулярного переноса заряда. Введение в структуру хромофора **59** электроноакцепторного 2-(3-оксо-2,3-дигидроинден-1-иден)малонитрильного фрагмента вызывает проявление наиболее значительного bathochromного смещения длинноволнового максимума поглощения и начала поглощения, так  $\lambda_{\text{onset}}^{\text{abs}} = 732$  нм, а  $\lambda_{\text{onset}}^{\text{abs}} = 639$  нм. Кроме того, он обладает более протяженной  $\pi$ -сопряженной структурой по сравнению с аналогичными электроноакцепторными фрагментами красителей **57** и **58**. Этот факт также способствует более эффективным внутримолекулярным процессам сопровождающимся переносом заряда. Оптические запрещенные зоны красителей были рассчитаны на основе значений края поглощения ( $\lambda_{\text{onset}}$ ); эти соединения обладают узкой шириной запрещенной зоны 2.03 эВ, 1.91 эВ и 1.69 эВ, соответственно (Рисунок 2.20). Полученные данные представлены в таблице 2.10 [215].

Таблица 2.10 – Спектральные характеристики соединений **57-59**



| Соединение | $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ , нм ( $\epsilon$ $\text{M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ ) | $\lambda_{\text{onset}}^{\text{abs}}$ , нм | $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ , нм | $\Delta\nu$ , $\text{cm}^{-1}$ (нм) | $E_g^{\text{opt}}$ , эВ |
|------------|---|--|---|-------------------------------------|-------------------------|
| <b>57</b>  | 243 (20448), 288 (9810),<br>336 (6494), 537 (37120)   | 612  | 632                                     | 2799 (95)                           | 2.03                    |
| <b>58</b>  | 249 (31128), 294 (10565),<br>349 (8159), 570 (29100)  | 647  | 671                                     | 2640 (101)                          | 1.91                    |
| <b>59</b>  | 242 (27572), 321 (28486),<br>369 (10409), 639 (21835)   | 732  | 766                                     | 2594 (127)                          | 1.69                    |

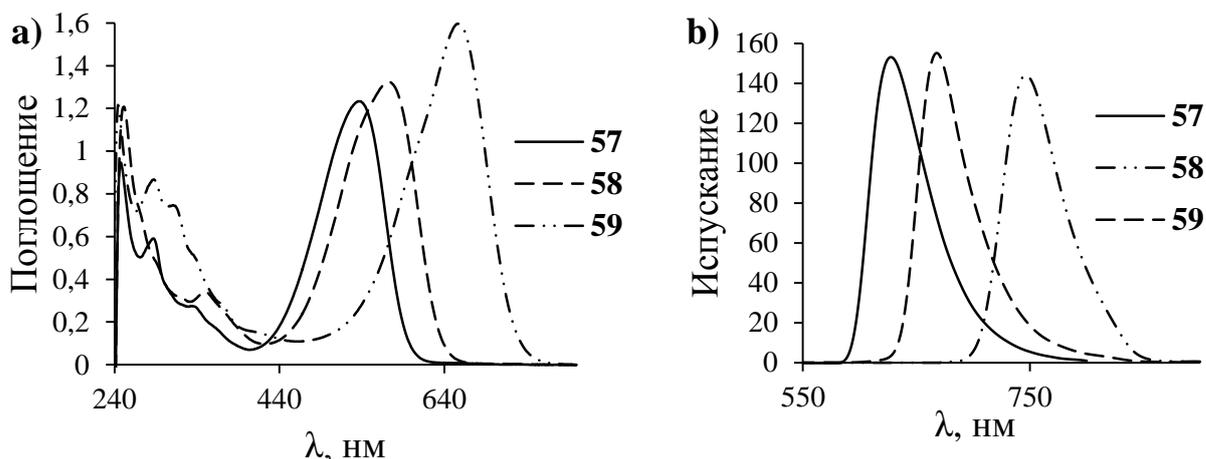


Рисунок 2.20 – Спектры поглощения растворов соединений **57-59**(a); Спектры флуоресценции растворов соединений **57-59** (b) ( $\text{CHCl}_3$   $C=2 \cdot 10^{-5}$  моль/л)

Следует отметить, что хромофоры **57-59** обладают высокими коэффициентами молярного поглощения в области видимого света (Таблица 2.10), которые является одной из наиболее важных и необходимых характеристик материалов, применяемых в солнечных батареях. Кроме того, их уровни НОМО (Рисунок 2.21) ниже уровня высшей занятой молекулярной орбитали ИТО (-4,7 эВ) [216], применяемого в качестве фотоанода, что делает возможным регенерацию молекул окисленного красителя после инъекции возбужденных электронов в акцепторный слой. Последний процесс энергетически разрешен для [6,6]-фенил-С61-метилового эфира масляной кислоты (PCBM-60), который является одним из наиболее часто используемых электроно-акцепторных материалов для солнечных батарей, его LUMO уровень составляет -3.7 эВ. LUMO уровни соединений **57-59** лежат ниже этого уровня и имеют более высокие значения ( $E_{\text{LUMO}} = -3.25$  (**57**); -3.37 (**58**); -3.59 (**59**)), то есть их электроноакцепторные свойства выше, легче осуществляется переход НОМО-LUMO, особенно в структуре соединения **59**, для которого  $E_g = 1.69$  эВ. Таким образом, это соединение можно рассматривать с этой точки как альтернативу широкоиспользуемому PCBM-60.

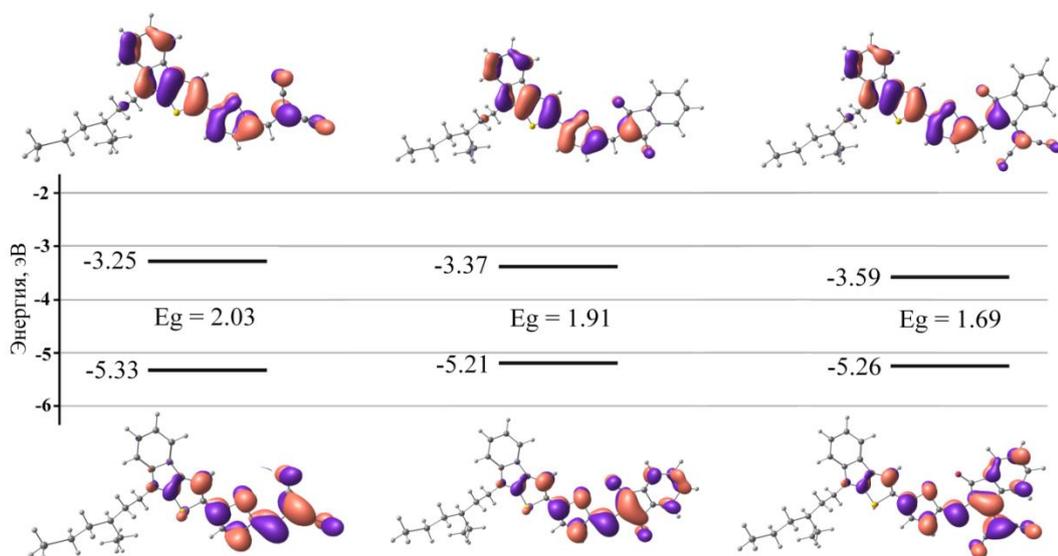


Рисунок 2.21 – Энергии НОМО и LUMO уровней соединений **57-59** и их визуализация после оптимизации в программе FireFly методом B3LYP/Def2-TZVP

Анализ циклических вольтамперограмм соединений **57-59**, содержащих тиено[2,3-*b*]индольный фрагмент показал, что во всех случаях наблюдается два необратимых пика окисления в диапазоне 1.03-1.73 мВ, значения которых зависят от природы электроноакцепторной группы; закономерно, что введение более сильной электроноакцепторной группы в структуру красителя приводит к положительному сдвигу значений потенциалов окисления. Следовательно, цепочка анодных пиковых потенциалов ( $E_{\text{ox}}^2$ ), связанных с образованием катион-радикала, выглядит следующим образом: 1.59 В (**61**), 1.62 В (**62**), 1.73 В (**63**). Значения энергии НОМО и LUMO уровней рассчитывались на основе данных потенциалов начала окисления и оптической ширины запрещенной зоны  $E_g^{\text{opt}}$  [215] (Таблица 2.11, Рисунок 2.22).

Таблица 2.11 – Электрохимические характеристики соединений **57-59**

| Соединение | $E_{\text{ox}}^1$ , В | $E_{\text{ox}}^2$ , В | $E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$ , В |
|------------|-----------------------|-----------------------|------------------------------------|
| <b>57</b>  | 1.07                  | 1.59                  | 0.94                               |
| <b>58</b>  | 1.18                  | 1.62                  | 0.82                               |
| <b>59</b>  | 1.26                  | 1.73                  | 0.87                               |

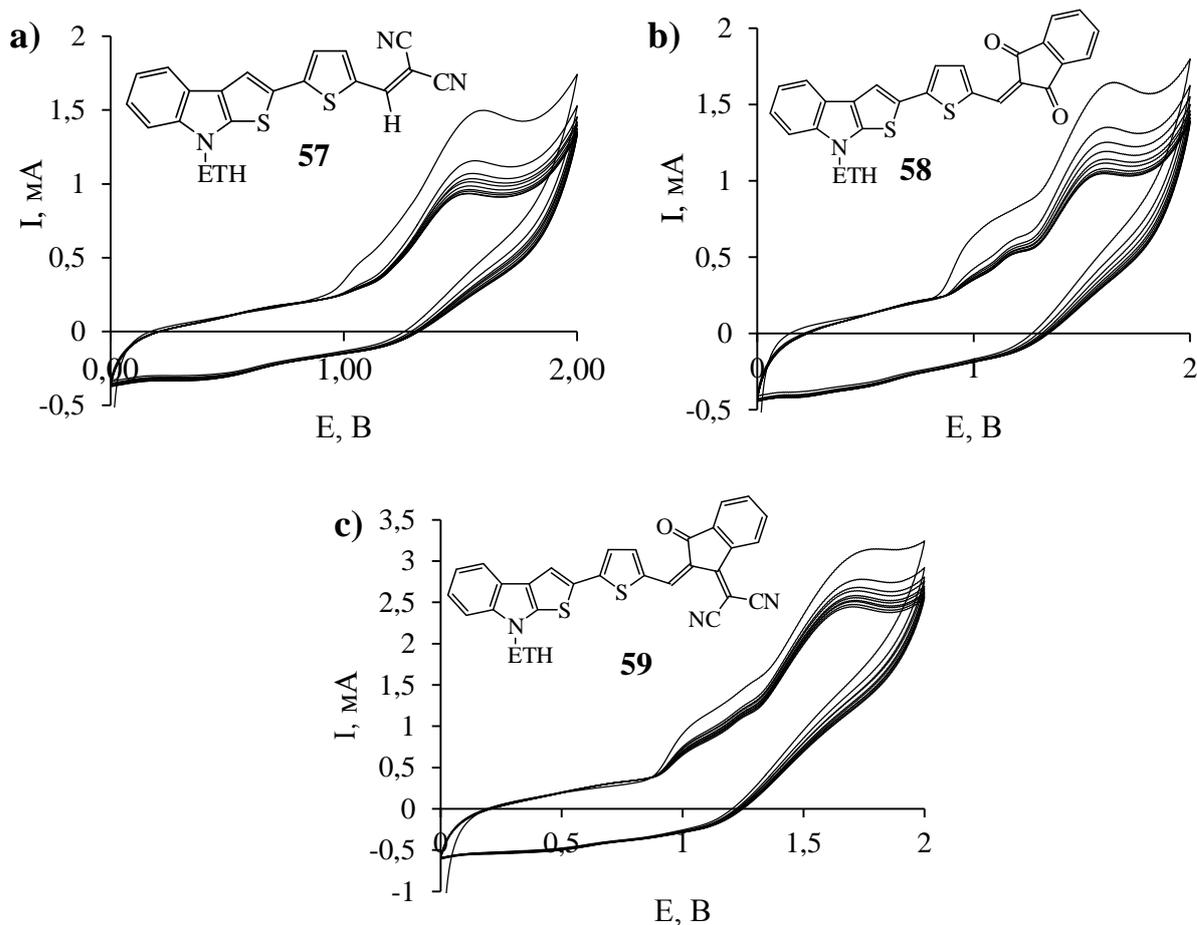


Рисунок 2.22 – Циклические вольтамперограммы соединений **57** (a), **58** (b) и **59** (c), стеклоглеродный электрод, 10 циклов,  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ ,  $V_{\text{scan}} 50 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{CH}_2\text{Cl}_2$

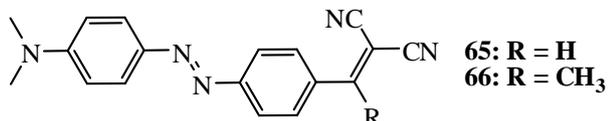
#### 2.2.4 Исследование оптических и электрохимических свойств D- $\pi$ -A хромофоров, содержащих азо линкер и электронодонорный *N,N*-диметиламинофенильный фрагмент

Одним из основных физико-химических свойств соединений, применяемых в нелинейной оптике, являются способность к светопоглощению, в связи с этим были исследованы спектры поглощения и спектры испускания полученных азо хромофоров **65-69** и **71**, а также вычислены значения коэффициентов молярного поглощения (Таблица 2.12, Рисунок 2.23).

В процессе исследования выявлено, что в спектрах соединений **65-66** наблюдается несколько максимумов поглощения в области от 300 до 600 нм; максимумы поглощения 518 нм (соединение **65**) и 475 нм (соединение **66**) соответствуют внутримолекулярному переносу заряда; для них наблюдаются достаточно высокие значения коэффициентов молярного поглощения (Таблица 2.12); кроме того, для обоих соединений характерны anomalно высокие значения сдвигов Стокса, что связано со склонностью данных структур образовывать скрученные конформации в возбужденном состоянии, за счет чего часть энергии затрачивается на геометрическую релаксацию [217]. Интересно, что

появление метильной группы в структуре акцепторной части соединения **66** привело к увеличению ширины запрещенной зоны на 0.14 эВ, по сравнению с соединением **65**. Увеличение ширины запрещенной зоны, скорее всего, связано с небольшим смещением электронной плотности от метильной группы за счет проявления эффекта гиперконъюгации (Таблица 2.12).

Таблица 2.12 – Спектральные характеристики соединений **65-66**



| Соединение | $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ , нм ( $\epsilon \text{ M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ ) | $\lambda_{\text{onset}}^{\text{abs}}$ , нм | $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ , нм | $\Delta\nu$ , $\text{cm}^{-1}$ (нм) | $E_g^{\text{opt}}$ , эВ |
|------------|--|--|---|-------------------------------------|-------------------------|
| <b>65</b>  | 340 (12624), 383 (10429),<br>518 (26590)   | 615  | 617                                     | 3097 (99)                           | 2.01                    |
| <b>66</b>  | 314 (11984), 475 (31600)   | 575  | 580                                     | 3811 (115)                          | 2.15                    |

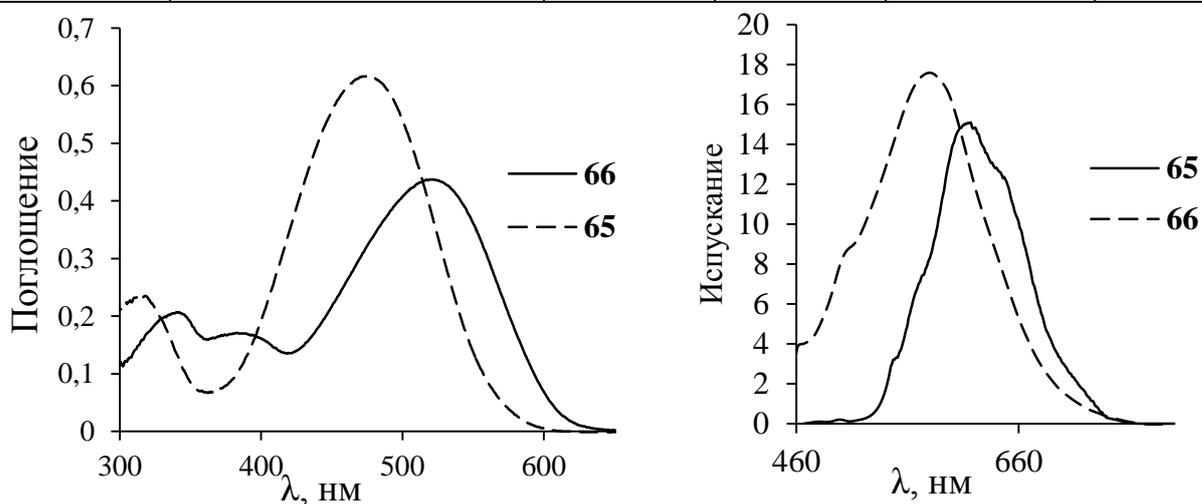
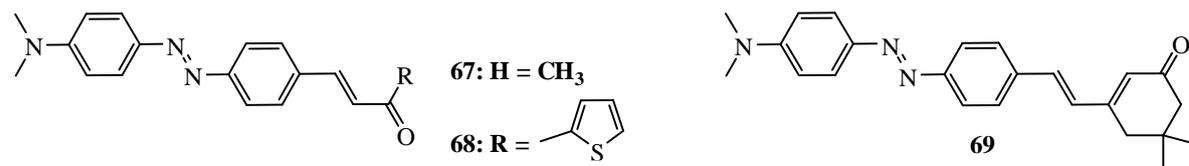
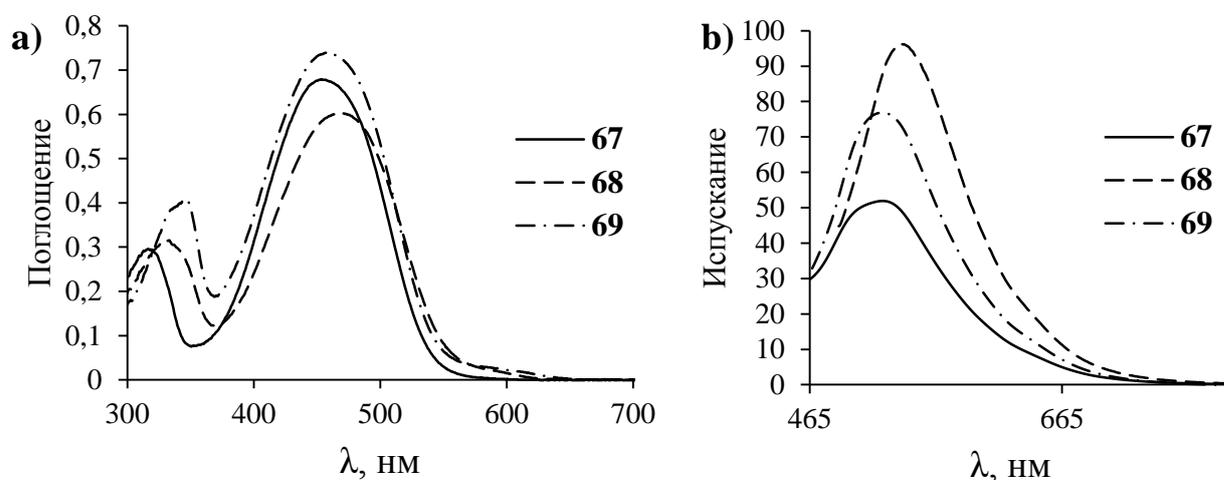


Рисунок 2.23 – Спектры поглощения растворов соединений **65-66** (а); Спектры флуоресценции растворов соединений **65-66** (b) ( $\text{CHCl}_3$   $C=2 \cdot 10^{-5}$  моль/л)

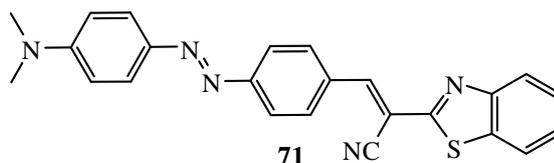
В спектрах поглощения соединений **67-69**, содержащих пропеноновый фрагмент и диазогруппу, наблюдается две интенсивные полосы поглощения в области от 300 до 550 нм, с плечом от 550 до 600 нм, при этом интенсивные длинноволновые полосы поглощения ( $\lambda = 453$  нм (**67**), 468 нм (**68**) и 457 нм (**69**) можно отнести к внутримолекулярному переносу заряда. Следует отметить, что данная группа соединений обладает достаточно низким значением оптической ширины запрещенной зоны ( $E_g^{\text{opt}} \sim 2$ эВ), при этом наименьшее значение наблюдается для соединения **69**, содержащего фрагмент изофорона. В данном случае уменьшение оптической ширины запрещенной зоны вызвано, скорее всего, большей длиной сопряжения, а также тем, что это соединение относится к полиеновым структурам, для которых характерно такое изменение значений ширины запрещенной зоны (Таблица 2.13, Рисунок 2.24) [218].

Таблица 2.13 – Спектральные характеристики соединений **67-69**

| Соединение | $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ , нм ( $\epsilon \text{ M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ ) | $\lambda_{\text{onset}}^{\text{abs}}$ , нм | $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ , нм | $\Delta\nu$ , $\text{cm}^{-1}$<br>(нм) | $E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ , эВ |
|------------|--|--|---|--|----------------------------------|
| <b>67</b>  | 316 (14992), 453 (34390)   | 548  | 520                                     | 2844 (67)                              | 2.26                             |
| <b>68</b>  | 330 (21400), 468 (37250)   | 621  | 533                                     | 2605 (65)                              | 1.99                             |
| <b>69</b>  | 346 (17568), 457 (31820)   | 641  | 517                                     | 2539 (60)                              | 1.93                             |

Рисунок 2.24 – Спектры поглощения растворов соединений **67-69** (a); Спектры флуоресценции растворов соединений **67-69** (b) ( $\text{CHCl}_3$   $C=2 \cdot 10^{-5}$  моль/л)

При исследовании оптических свойств соединения **71**, включающего бензотиазольный фрагмент, наблюдаются два максимума поглощения с достаточно высокими значениями коэффициента молярного поглощения ( $\epsilon = 22550 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), однако, по сравнению с соединениями **68** и **69** его интенсивность поглощения несколько ниже, при этом оптическая ширина запрещенной зоны выше ( $E_{\text{g}}^{\text{opt}} = 2.06$  эВ). Это, скорее всего, связано с меньшими акцепторными свойствами 1,3-бензотиазола, а также меньшей длиной цепи сопряжения между электронодонорой и электроноакцепторной частями структуры (Таблица 2.14, Рисунок 2.25).

Таблица 2.14 – Спектральные характеристики соединения **71**

| Соединение | $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ , нм ( $\epsilon \text{ M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ ) | $\lambda_{\text{onset}}^{\text{abs}}$ , нм | $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ , нм | $\Delta\nu$ , $\text{cm}^{-1}$ (нм) | $E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ , эВ |
|------------|--|--|---|-------------------------------------|----------------------------------|
| <b>71</b>  | 367 (8706), 488 (22550)  | 600  | 542                                     | 2041 (54)                           | 2.06                             |

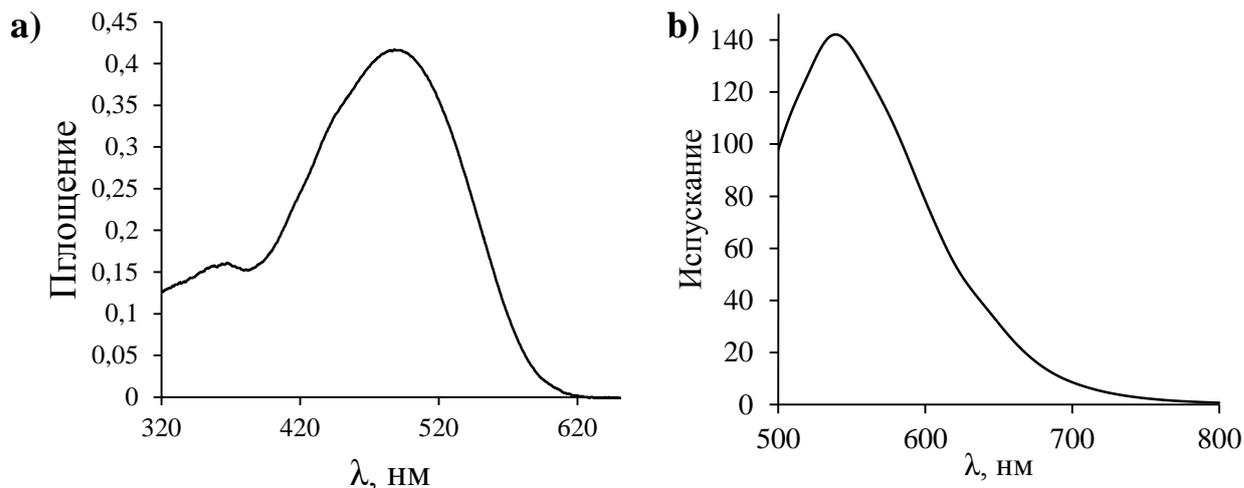
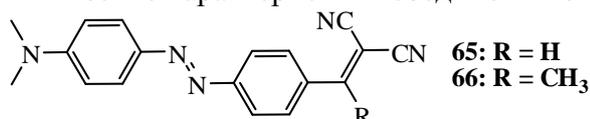


Рисунок 2.25 – Спектры поглощения растворов соединения **71** (a); Спектры флуоресценции растворов соединений **71** (b) ( $\text{CHCl}_3$   $C=2 \cdot 10^{-5}$  моль/л)

С целью исследования электрохимических свойств и определения значений энергии НОМО и LUMO орбиталей полученных D-π-A азо хромофоров **65-66** были сняты циклические вольтамперограммы (Таблица 2.15, Рисунок 2.26). На циклических вольтамперограммах соединений **65-66** три пика окисления, два из которых являются обратимыми. Электрохимические процессы, протекающие при анодном окислении *N,N*-диметиланилинов **65-66**, можно объяснить следующим образом: на первом этапе происходит образование катион-радикала, который склонен к образованию димеров; далее, при повышении потенциала происходит образование дикатиона, которому соответствует второй обратимый пик окисления. Далее, за счет наличия свободных протонов, образовавшихся при образовании дикатиона, происходит допирование атомов азота в молекуле хромофора, перхлорат-анионами, соответствующее появлению третьего пика окисления, о чем свидетельствует изменение окраски раствора в электрохимической ячейке [219]. показано, что введение в структуру хромофора **66** метильной группы при двойной связи акцептора практически не сказывается на величине уровня высшей занятой молекулярной орбитали.

Таблица 2.15 – Электрохимические характеристики соединений **65-66**



| Соединение | $E_{\text{ox}}^1$ , В | $E_{\text{ox}}^2$ , В | $E_{\text{ox}}^3$ , В | $E_{\text{red}}^1$ , В | $E_{\text{red}}^2$ , В | $E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ , В | НОМО<br>эВ | LUMO<br>эВ |
|------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------------------|------------|------------|
| <b>65</b>  | 1.10                  | 1.29                  | 1.51                  | 0.92                   | 1.19                   | 0.85                               | -5.22      | -3.21      |
| <b>66</b>  | 1.04                  | 1.56                  | 1.72                  | 0.88                   | 1.35                   | 0.81                               | -5.19      | -3.04      |

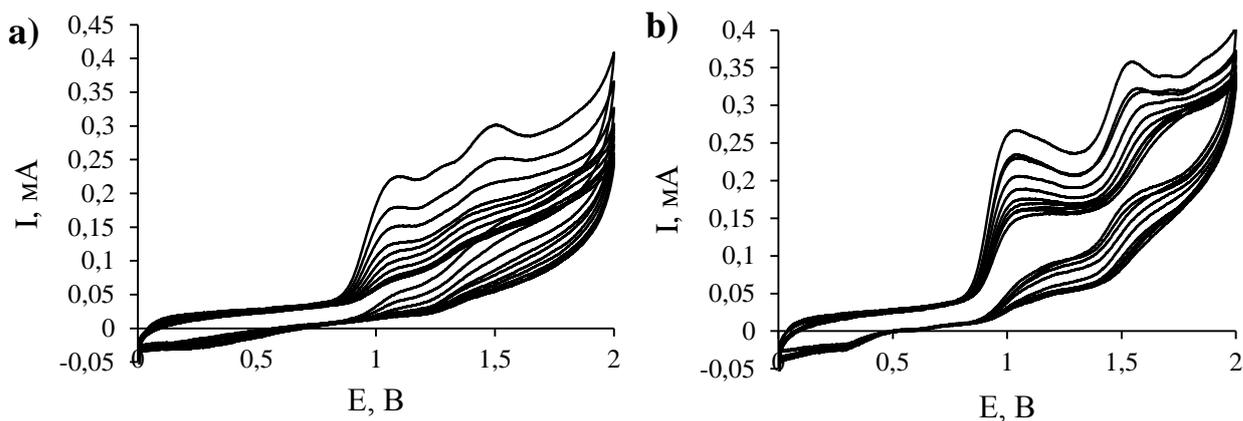
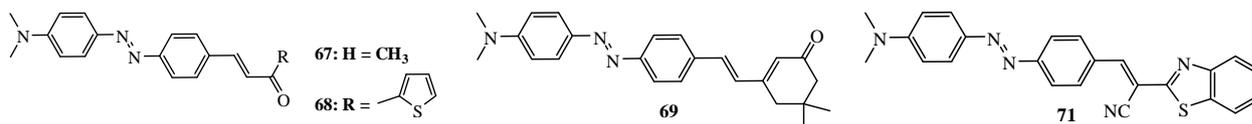


Рисунок 2.26 – Циклические вольтамперограммы соединений **65** (a), **66**, (b), стеклоуглеродный электрод, 10 циклов  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ ,  $V_{\text{scan}} 50 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{CH}_2\text{Cl}_2$

При исследовании электрохимического поведения соединений **67-69** и **71** найдено, что в их циклических вольтамперограммах наблюдается три пика окисления и два пика восстановления (Таблица 2.16, Рисунок 2.27). Процесс электрохимического окисления также протекает в несколько этапов, включая последовательное образование катион-радикала, дикатиона и последующее допированием молекулы хромофора перхлорат анионами. Следует отметить, что для соединений **67-69** и **71** наблюдаются достаточно близкие потенциалы окисления, и как следствие, близкие значения энергий НОМО и LUMO орбиталей.

Таблица 2.16 – Электрохимические характеристики соединений **67-69**, **71**



| Соединение | $E_{\text{ox}}^1, \text{ В}$ | $E_{\text{ox}}^2, \text{ В}$ | $E_{\text{ox}}^3, \text{ В}$ | $E_{\text{red}}^1, \text{ В}$ | $E_{\text{red}}^2, \text{ В}$ | $E_{\text{ox}}^{\text{onset}}, \text{ В}$ | НОМО<br>эВ | LUMO<br>эВ |
|------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---|------------|------------|
| <b>67</b>  | 1.03                         | 1.44                         | 1.63                         | 0.92                          | 1.21                          | 0.79                                      | -5.22      | -2.96      |
| <b>68</b>  | 1.03                         | 1.39                         | 1.62                         | 0.89                          | 1.17                          | 0.74                                      | -5.13      | -3.14      |
| <b>69</b>  | 0.97                         | 1.51                         | 1.85                         | 0.86                          | 1.21                          | 0.78                                      | -5.18      | -3.25      |
| <b>71</b>  | 1.08                         | 1.55                         | 1.88                         | 0.31                          | 1.23                          | 0.83                                      | -5.24      | -3.18      |

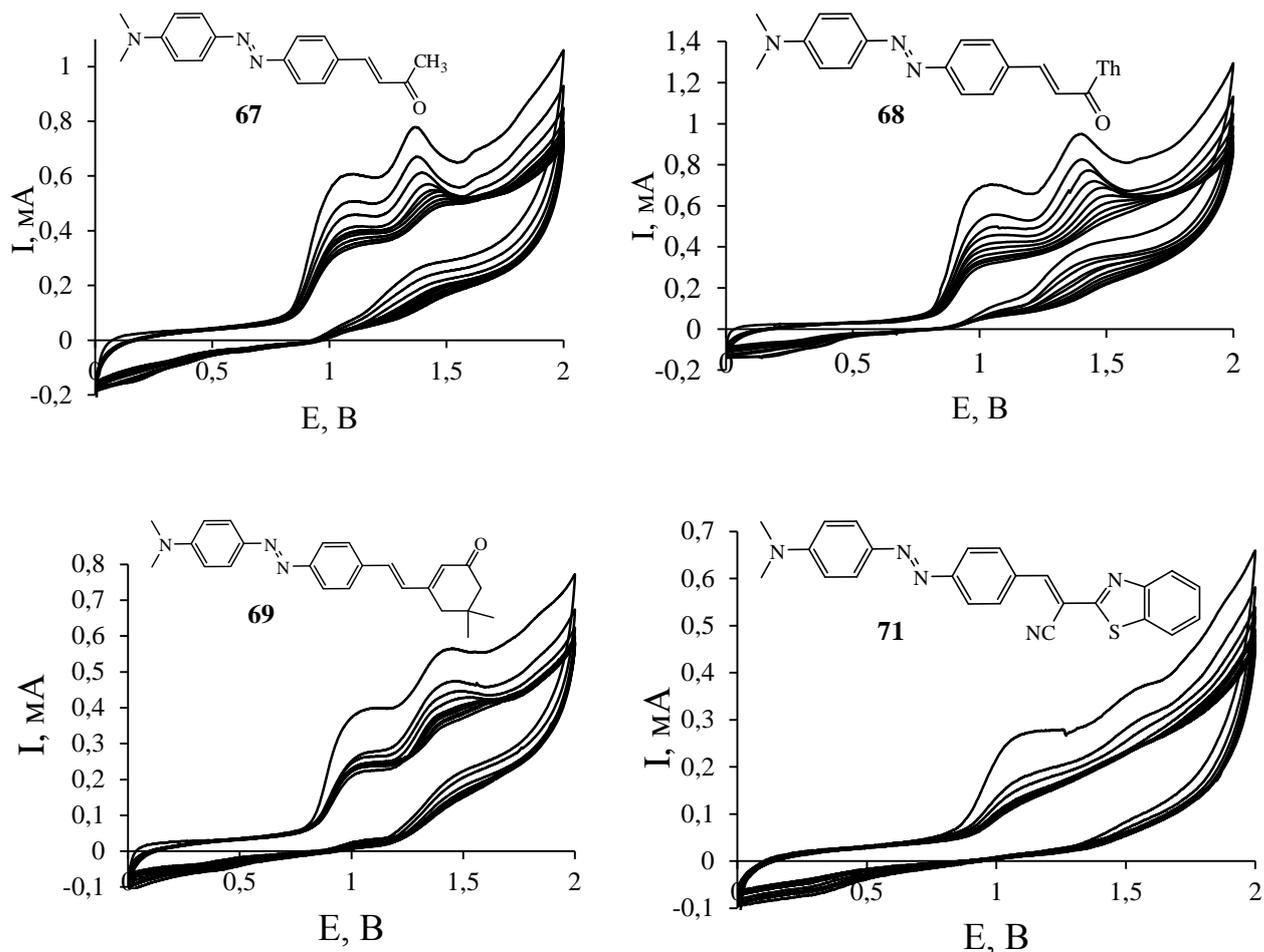


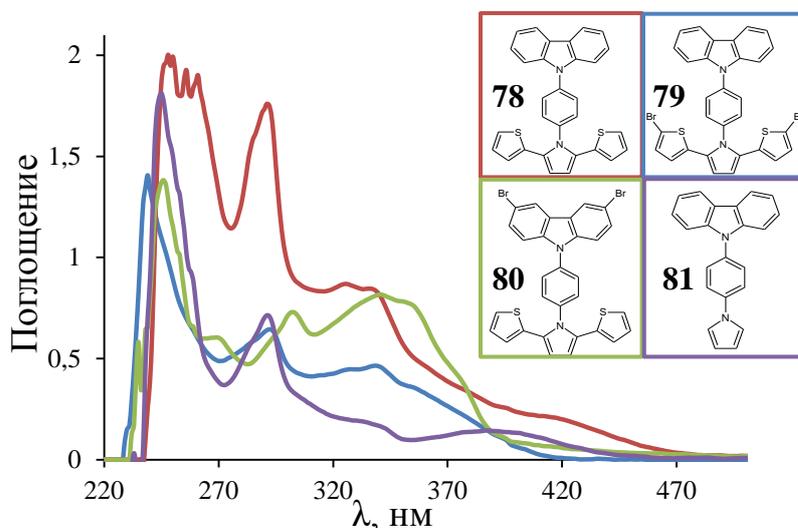
Рисунок 2.27 – Циклические вольтамперограммы соединений **67** (a), **68** (b), **69** (c), **71** (d) (углеситалловый электрод, 10 циклов  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ ,  $V_{\text{scan}} 50 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

### 2.2.5 Исследование оптических и электрохимических свойств карбазол-содержащих 2,5-ди(2-тиенил)пирролов

При сравнении спектров поглощения соединений **78-80**, содержащих 2,5-ди(2-тиенил)пиррольный фрагмент и **81**, содержащего незамещенный пиррольный фрагмент (Таблица 2.17, Рисунок 2.28), отличающихся между собой наличием атома брома в карбазольном и тиофеновом кольцах в случае соединений **78-80**, а так же отсутствием тиофеновых заместителей, в случае соединения **82**, видно, что для соединения **78**, не имеющего атомов брома, наблюдается небольшой bathochromный сдвиг полосы поглощения  $\pi\text{-}\pi^*$ -перехода, по сравнению с остальными соединениями, содержащими в циклах атомы брома (дйтиенилпирролы **79-80**), либо не имеющего тиофеновых колец (соединение **81**). Кроме того, для соединения **78** наблюдается небольшой рост интенсивности поглощения, по сравнению с соединениями **79** и **80**. Для соединения **82** наблюдается одна интенсивная полоса поглощения, которую можно отнести к  $\pi\text{-}\pi^*$  электронному переходу.

Таблица 2.17 – Спектральные характеристики соединений **78-80**, **81** и **82**

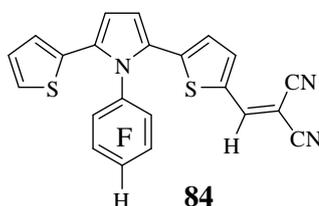
| Соединение | $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ , нм | $\lambda_{\text{onset}}^{\text{abs}}$ , нм | $\lambda_{\max}^{\text{em}}$ , нм | $\Delta\nu$ , $\text{cm}^{-1}$ (нм) | $E_g^{\text{opt}}$ эВ |
|------------|------------------------------------|--|-----------------------------------|-------------------------------------|-----------------------|
| <b>78</b>  | 250, 292, 320, 338, 416            | 469  | 503                               | 4157 (87)                           | 2.64                  |
| <b>79</b>  | 238, 292, 327, 338                 | 410  | 524                               | 10501 (186)                         | 3.02                  |
| <b>80</b>  | 245, 268, 301, 341, 355            | 397  | 469                               | 6847 (114)                          | 3.12                  |
| <b>81</b>  | 245, 290, 335, 396                 | 433  | 453                               | 3177 (57)                           | 2.86                  |
| <b>82</b>  | 319                                | 390  | 496                               | 11186 (177)                         | 3.17                  |

Рисунок 2.28 – Спектры поглощения соединений **78-80**, **81** ( $\text{CHCl}_3$   $C=2 \cdot 10^{-5}$  моль/л)

Кроме того, при сравнении соединений **78-80** и **81**, можно отметить, что соединения **79** и **80**, содержащие атомы брома в карбазольном или тиофеновых циклах, обладают достаточно высоким сдвигом Стокса, что в первую очередь связано с неплоской структурой 2,5-ди(2-тиенил)пиррольного фрагмента, в результате чего затрачивается энергия, требуемая для изменения конформации, происходящее при переходе из возбужденного состояния в основное, а, во-вторых, отрицательным индуктивным эффектом атомов брома. Наименьший сдвиг Стокса наблюдается для соединения **81**, не содержащего тиенильных заместителей в пиррольном цикле. Кроме того для соединений **79** и **80** наблюдается и наибольшее значение ширины запрещенной зоны, что также вызвано влиянием на структуру атомов брома, обладающих отрицательным индуктивным эффектом. За счет присутствия в структуре соединения **82** четырех атомов фтора, обладающих сильным отрицательным индуктивным эффектом, наблюдается наибольший сдвиг полосы поглощения в длинноволновую область спектра.

В спектре соединения **84**, содержащего 4 атома фтора и дициановиниленовый фрагмент, электронная плотность 2,5-ди(2-тиенил)пиррола частично понижена из-за электроотрицательности атомов фтора. В спектре соединения **84** присутствуют две достаточно интенсивные полосы поглощения в области 300 и 488 нм, первая из которых связана с переходами  $\pi$ -электронами дитиенилпиррольного фрагмента, вторая, длинноволновая, полоса вызвана внутримолекулярным переносом заряда (Таблица 2.18). В спектре поглощения пленки соединения **84** наблюдается три полосы поглощения. Коротковолновая интенсивная полоса поглощения, как и в предыдущих случаях, относится к переходам  $\pi$ -электронов дитиенилпиррольного фрагмента, две другие, скорее всего возникают вследствие внутримолекулярного переноса заряда.

Таблица 2.18 – Спектральные характеристики соединения **84** и тонкой пленки полученной на его основе



| Соединение                             | $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ , нм ( $\epsilon \text{ M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ ) | $\lambda_{\text{onset}}^{\text{abs}}$ , нм | $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ , нм | $\Delta\nu$ , $\text{cm}^{-1}$ (нм) | $E_g^{\text{opt}}$ эВ |
|--|--|--|---|-------------------------------------|-----------------------|
| <b>84</b> (раствор в $\text{CHCl}_3$ ) | 300 (9354), 488 (18120)  | 583  | 615                                     | 6313 (172)                          | 2.12                  |
| <b>84</b> (пленка)                     | 309, 484, 598  | 670  | -                                       | -                                   | 1.85                  |

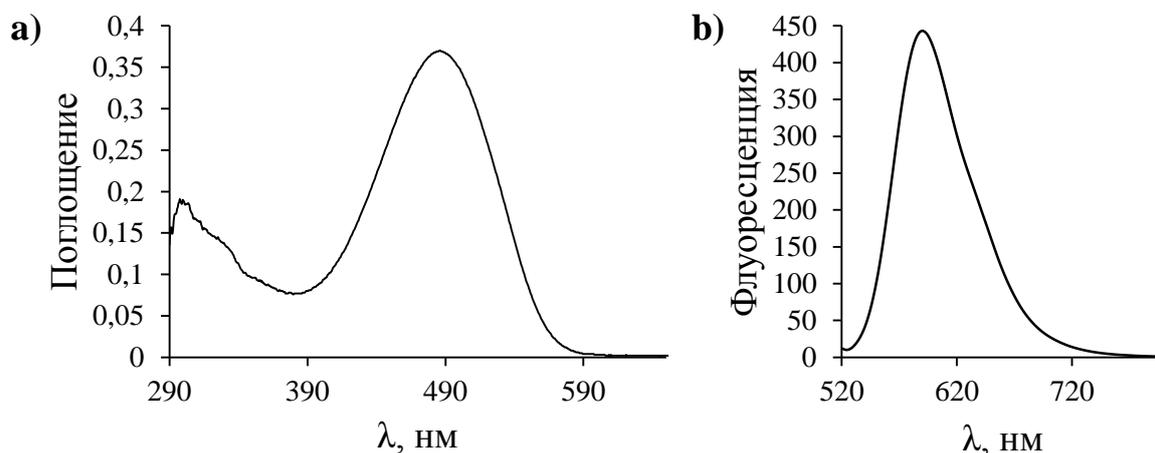


Рисунок 2.29 – Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) соединения **84** ( $\text{CHCl}_3$   $C=2 \cdot 10^{-5}$  моль/л)

Большой интерес представляет исследование электрохимического поведения соединений **78-80** и **81**, в состав которых входят карбазольный и тиофеновый фрагменты, незамещенные в третьем, шестом, втором и пятом положениях, соответственно, что позволяет проведение электрохимической полимеризации.

Исходя из литературных данных, процесс электрохимического окисления 2,5-ди(2-тиенил)пиррола протекает следующим образом: первоначально, при повышении потенциала, происходит окисление 2,5-ди(2-тиенил)пиррола до катион-радикала, а затем до дикатиона (Схема 2.32). Последующее сшивание катион-радикалов приводит к поли(дитиенилпирролу) [220]. Фрагменты образовавшейся поли(2,5-ди(2-тиенил)пиррольной) цепочки также претерпевает окисление, а также она допируется перхлорат анионами. В результате, в ходе ЦВА-кривой происходит восстановление и дедопирование основной цепи полимера. Схематическое изображение процесса электрохимического окисления представлено на схеме 2.32.

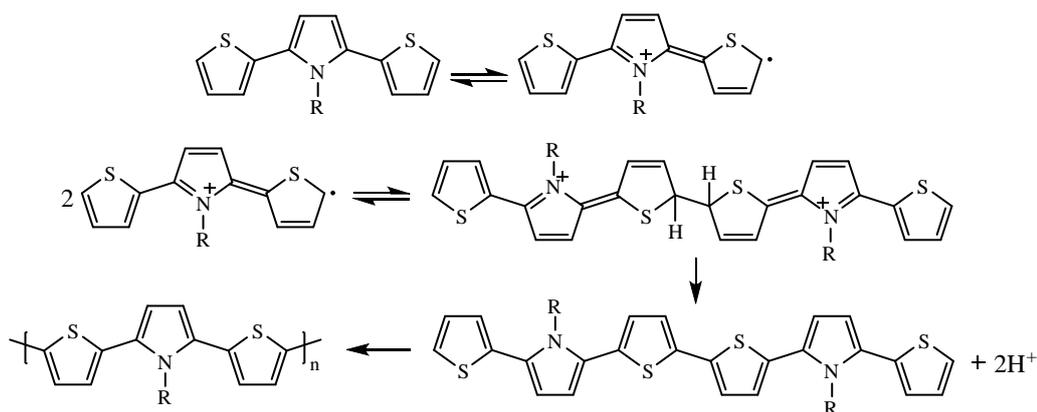
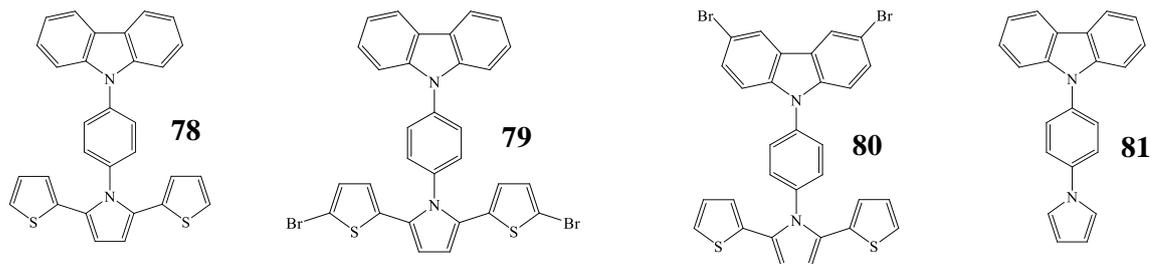
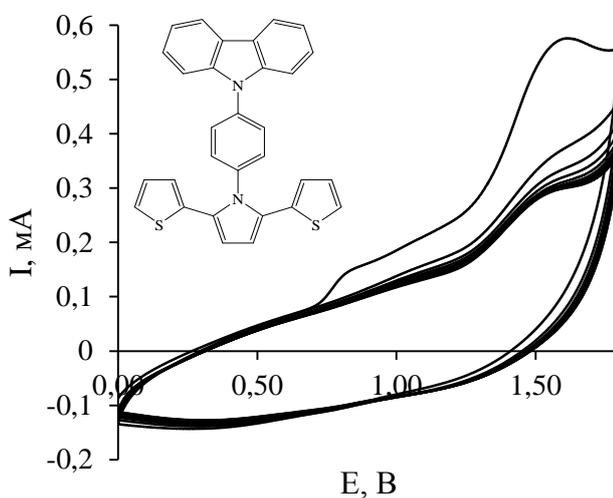


Схема 2.32 – Механизм электрохимической полимеризации 2,5-ди(2-тиенил)пиррола

Методом циклической вольтамперометрии было изучено электрохимическое поведение соединения **78**, а также исследована электрохимическая устойчивость полимерных пленок, формирующихся в процессе электрохимического окисления на поверхности электрода ИТО. На рисунке 2.30 представлен вид цикловольтамперограммы соединения **78**, в которой наблюдаются две последовательные волны одноэлектронного окисления при достаточно близких значениях потенциалов; первоначально протекает окисление SNS (пиррольного) фрагмента ( $E_{ox}^1 = 0.83$  В), затем - окисление карбазольного фрагмента ( $E_{ox}^2 = 1.05$  В) (Таблица 2.19, Рисунок 2.30).

Таблица 2.19 – Электрохимические характеристики соединений **78-80** и **81**

| Соединение | $E_{\text{ox}}^1$ , В | $E_{\text{ox}}^2$ , В | $E_{\text{ox}}^3$ , В | $E_{\text{red}}^1$ , В | $E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$ , В | HOMO, эВ | LUMO, эВ |
|------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------------------|----------|----------|
| <b>78</b>  | 0.83                  | 1.05                  | -                     | -                      | 0.75                               | -5.14    | -2.73    |
| <b>79</b>  | 0.88                  | 1.05                  | 1.62                  | 1.23                   | 0.73                               | -5.12    | -2.12    |
| <b>80</b>  | 0.80                  | 1.03                  | 1.64                  | 1.34                   | 0.70                               | -5.09    | -1.97    |
| <b>81</b>  | 0.99                  | 1.32                  | -                     | -                      | 0.85                               | -5.24    | -2.59    |

Рисунок 2.30 – Циклическая вольтамперограмма соединения **78** (стеклоуглеродный электрод, 10 циклов  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ ,  $V_{\text{scan}} 50 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

После проведения электрохимического окисления соединения **78** на поверхности рабочего электрода (пластинки ИТО) выросла плотная пленка полимера зеленого цвета. Пленка не растворима в воде и обычных органических растворителях. На рисунке 2.31а показаны циклические вольтамперограммы (10 циклов), отражающие процесс образования пленок на ИТО электроде в интервале 0-2В (Рисунок 2.31а).

После обработки водой и высушивания осажденная на ИТО электроде полимерная пленка на основе соединения **78** была подвергнута электрохимическому окислению в тех же условиях, но в растворе, не содержащем мономера. Результаты представлены в Таблице 2.20, вид полученной ЦВА кривой показан на Рисунке 2.31в. На основании определенных потенциалов начала окисления  $E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$  и восстановления  $E_{\text{onset}}^{\text{red}}$  для

полученных пленок были рассчитаны ширина запрещенной зоны  $E_g^{el}$  и энергии граничных орбиталей (НОМО, LUMO) с использованием уравнений (3), аналогичных уравнению (1).

Таблица 2.20 – Оптические и электрохимические свойства полимерных пленок, полученных полимеризацией соединений **78** и **81** на ИТО электроде

| Полимер       | $\lambda_{onset}^{abs}$ ,<br>нм | $E_g^{opt}$ ,<br>эВ | $E_{ox}$ ,<br>В | $E_{red}$ ,<br>В | $E_{ox}^{onset}$ ,<br>В | $E_{red}^{onset}$ ,<br>В | $E_g^{el}$ ,<br>эВ | НОМО,<br>эВ | LUMO,<br>эВ |
|---------------|---------------------------------|---------------------|-----------------|------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------|-------------|-------------|
| <b>поли78</b> | 769                             | 1.61                | 0.85            | 0.45             | 0.57                    | -1.10                    | 1.67               | -4.96       | -3.29       |
| <b>поли81</b> | 786                             | 1.57                | 1.53            |                  | 0.90                    | -1.06                    | 1.96               | -5.29       | -3.33       |

$E_{(НОМО/LUMO)} = -(E_{ox/red}^{onset} + 4.4)$  (3), где  $E_{ox/red}^{onset}$  – значения потенциалов начала окисления/восстановления полученных пленок, измеренные относительно хлорсеребряного рабочего электрода в отсутствии мономера; а величина  $4.4 = 4.8 - E_{Fc/Fc+ onset vs AgCl}$  [221]. Полученные данные показаны в Таблице 2.19. Кроме того, для пленки, полученной на основе соединения **78**, были сняты спектры поглощения: максимум поглощения пленки,  $\lambda_{max} = 303$  нм. На основании значений красной границы области поглощения рассчитали оптическую ширину запрещенной зоны ( $E_g^{opt}$ ). Как видно из Таблицы 2.20, полученное значение  $E_g^{opt}$  для полимерной пленки на основе соединения **78** близко к значению ширины запрещенной зоны, рассчитанной на основе электрохимических измерений ( $E_g^{elc}$ ). Присутствие в структуре соединения **78** двух тиофеновых циклов приводит к увеличению значений энергии НОМО орбитали как мономера, так и пленки, полученной на его основе (Таблица 2.20).

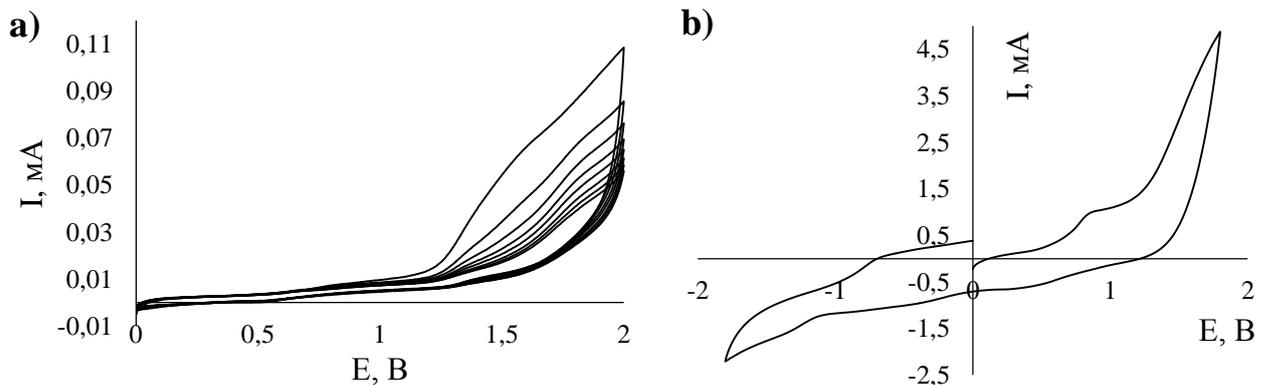


Рисунок 2.31 – Циклическая вольтамперограмма электрохимического получения полимерной пленки на основе соединения **78** на ИТО электроде (а); циклическая вольтамперограмма электрохимического окисления пленки на основе соединения **78** безмономерных условиях (б)

С помощью сканирующей туннельной микроскопии исследовалась тонкая проводящая структура полученной с помощью электрохимической полимеризации пленки соединения **78** на электроде ИТО. На сканирующий зонд из палладиевой проволоки подавалось напряжение 0.1 В и поддерживался постоянный ток  $\sim 0.5$  нА. Вольт-амперные

характеристики (ВАХ), снятые в различных точках поверхности, позволяют судить о распределении различных фаз на поверхности структур. В частности, снимая ВАХ в различных точках поверхности, можно исследовать распределение сверхпроводящей фазы в образцах неоднородного состава.

На рисунке 2.32 представлено 2D-СТМ изображение пленки полимера поли(78), на которой отчетливо видны фрагменты полимера. Наивероятнейший размер макромолекулы, который обеспечивает проводимость полученной пленки, составляет приблизительно 32-36 нанометров. Также, исходя из вида кривой вольтамперной характеристики, можно судить, что полученная полимерная пленка обладает дырочной проводимостью.

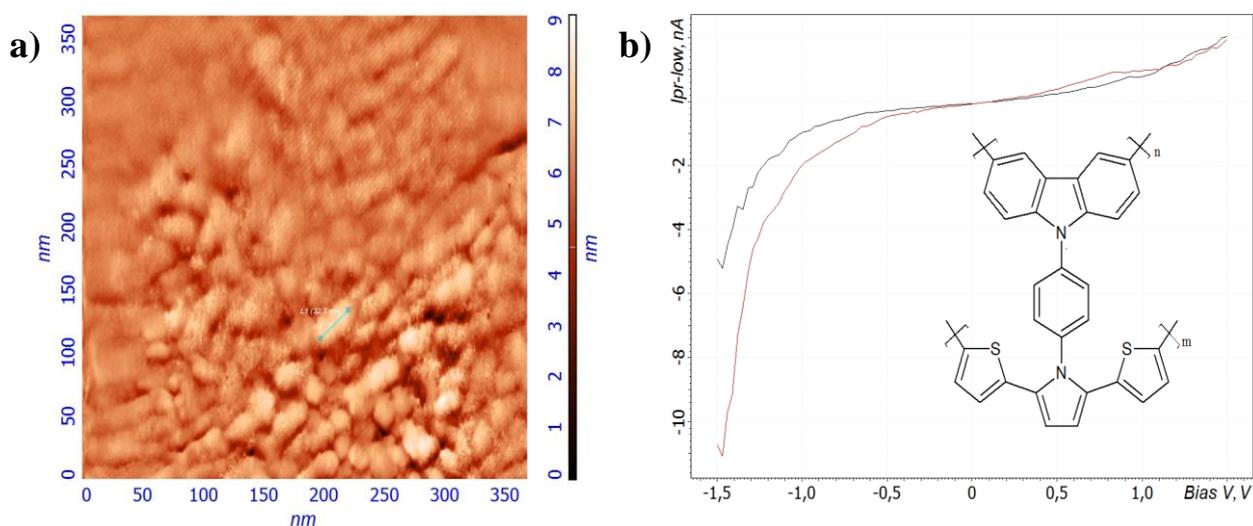


Рисунок 2.32 – 2D-СТМ – изображение пленки поли(78) (350x350 нм) (a); вольтамперная характеристика (ВАХ) (b)

На циклической вольтамперограмме соединения **79** (Рисунок 2.33a)(Таблица 2.19) видны три пика окисления ( $E_{\text{ox}} = 0.88\text{V}; 1.05\text{V}; 1.62\text{V}$ ) и один пик восстановления ( $E_{\text{red}} = 1.23\text{V}$ ). После 10 циклов происходит сглаживание пиков. При проведении электрохимической полимеризации на электроде ИТО выросла зеленая пленка полимера не растворимая в обычных растворителях. В данном случае при низких потенциалах происходит окисление 2,5-ди(2-тиенил)пиррольного фрагмента, однако за счет наличия атомов брома в  $\alpha$ -положении тиофенового цикла дальнейшее его окисление невозможно, поэтому электрохимическая полимеризация протекает по 3,6-незамещенным положениям карбазольного цикла.

Для циклической вольтамперограммы соединения **80** (Рисунок 2.33b, Таблица 2.19) характерны три пика окисления и один пик восстановления. Из-за присутствия в структуре соединения свободных второго и пятого положений тиофеновых циклов происходит образование катион-радикала, с последующей димеризацией и образованием

дикациона. При многократной развертке потенциала имеет место электрохимическая полимеризация, что выражается в увеличении тока и росте пленки на поверхности рабочего электрода.

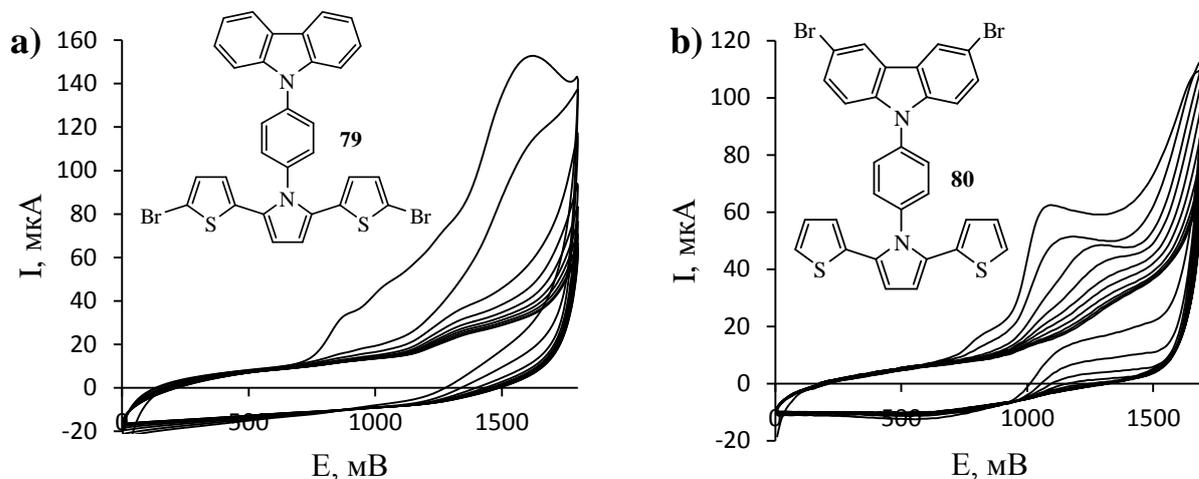


Рисунок 2.33 – Циклическая вольтамперограмма соединений **79** (a); циклическая вольтамперограмма соединения **80** (b) (углеситалловый электрод, 10 циклов  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ ,  $V_{\text{scan}} 50 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

Методом сканирующей туннельной микроскопии была исследована структура проводящей поверхности полимерной пленки, полученной в процессе электрохимического окисления на поверхности ИТО электрода соединения **79**. На рисунке 2.34a представлено 2D-СТМ изображение пленки соединения **79**, на нем четко видна упорядоченность расположения молекул полимера, образовавшегося в результате электрохимического окисления соединения **79**, приблизительный размер макромолекулы составляет 30-31 нм, вольтамперная кривая (Рисунок 2.34b) показывает, что полученная полимерная пленка обладает дырочной проводимостью.

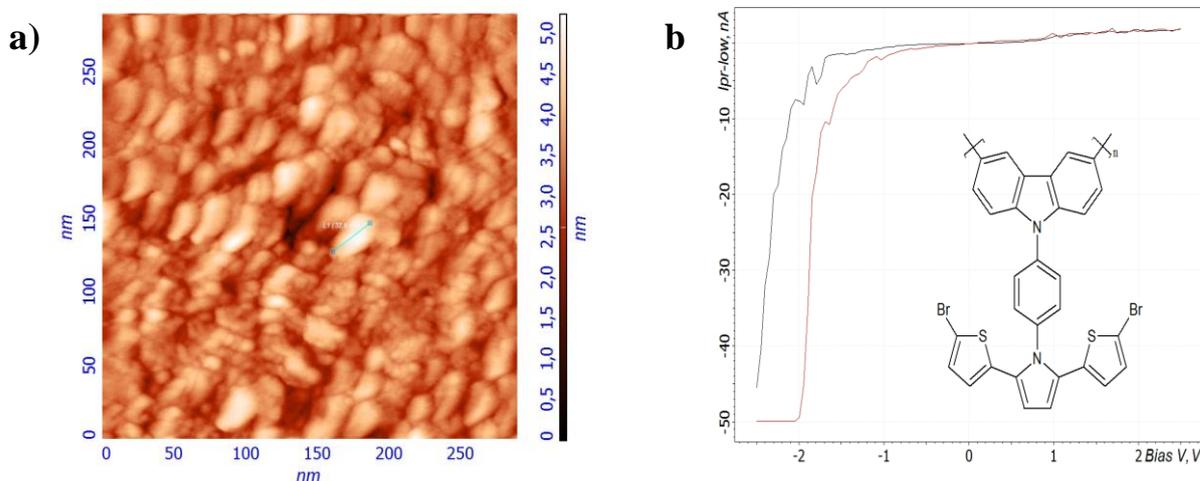


Рисунок 2.34 – 2D-СТМ – изображение пленки поли(**79**) (350x350 нм) (a); вольтамперная характеристика (b) (BAX)

Исследованы электрохимические свойства соединения **81**, не содержащего тиенильные заместители в пиррольном цикле. На рисунке 2.35а представлен вид цикловольтамперограмм соединений **81**, на которой наблюдаются две последовательные волны одноэлектронного окисления, первоначально протекает окисление пиррольного фрагмента, затем - окисление карбазольного фрагмента. Для соединения **81** значения потенциалов окисления составили:  $E_{\text{ox}}^1 = 0.99$  В (окисление пиррольного цикла) и  $E_{\text{ox}}^2 = 1.32$  В (окисление карбазольного цикла) (Таблица 2.19), что несколько выше потенциалов, найденных при исследовании соединения **78**, содержащего в своем составе тиенильные заместители в пиррольном цикле. После проведения электрохимического окисления на поверхностях рабочего электрода (пластинки ИТО) выросла плотная пленка фиолетово-коричневого цвета. Пленка не растворима в воде и обычных органических растворителях. На рисунке 2.35b показана циклическая вольтамперограмма (10 циклов), отражающая процессы образования пленки соединения **81** на ИТО электроде в интервале 0-2В.

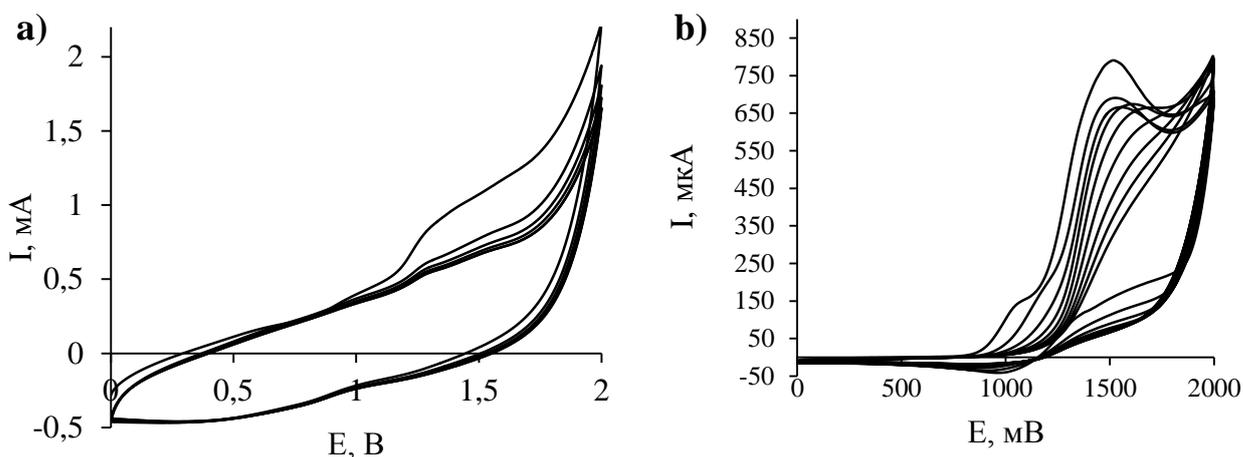


Рисунок 2.35 – Циклические вольтамперограммы соединений **81** на углесталловом электроде (10 циклов  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ ,  $V_{\text{scan}} 50 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) (а) и на электроде ИТО (10 циклов  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ ,  $V_{\text{scan}} 50 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) (б)

После обработки водой и высушивания осажденная на ИТО электроде полимерная пленка на основе соединения **81** была подвергнута электрохимическому окислению в безмономерных условиях. Результаты представлены в Таблице 2.20. На основании определенных потенциалов начала окисления  $E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$  и восстановления  $E_{\text{onset}}^{\text{red}}$  для пленки были рассчитаны ширина запрещенной зоны  $E_g^{\text{el}}$  и энергии граничных орбиталей (НОМО, ЛУМО) с использованием уравнений, указанных выше. Также для пленки были сняты спектры поглощения, с  $\lambda_{\text{max}} = 351$  нм. На основании значений красной границы области поглощения была рассчитана оптическая ширина запрещенной зоны ( $E_g^{\text{opt}}$ ). Для полученной пленки была исследована структура поверхности с помощью сканирующей туннельной микроскопии. На изображении проводящей структуры полученной



циклом и 2,5-ди(тиенил)пиррольным фрагментом. Для соединений **79-80** введение атомов брома в структуру молекул привело к увеличению Eg. При этом стоит отметить, что все соединения имеют достаточно близкий уровень НОМО.

Исходя из ранее предложенных механизмов электрохимического окисления SNS, первый пик окисления соответствует образованию катион радикала, второй пик – образованию дикатиона, с его последующей полимеризацией. В результате на поверхности рабочего электрода образовывалась устойчивая к растворителям полимерная пленка (Таблица 2.21, Рисунок 2.38а). В связи с этим проведена электрохимическая полимеризация на электроде ИТО, с образованием темно-оранжевой пленки в восстановленном состоянии. При электрохимическом окислении пленки в отсутствие мономера происходит изменение цвета пленки на сине-зеленый. После обработки водой и высушивания осажденная на ИТО электроде полимерная пленка была подвергнута электрохимическому окислению в тех же условиях, но в растворе, не содержащем мономера, при этом, при увеличении потенциала наблюдалось изменение цвета с темно-оранжевого до сине-зеленого, что доказывает наличие электрохромных свойств у соединения **82** [222].

Таблица 2.21 – Электрохимические характеристики соединения **82** и **84**



| Соединение | $E_{ox}^1, B$ | $E_{ox}^2, B$ | $E_{ox}^3, B$ | $E_{red}^1, B$ | $E_{red}^2, B$ | $E_{ox}^{onset}, B$ | HOMO<br>эВ | LUMO<br>эВ |
|------------|---------------|---------------|---------------|----------------|----------------|---------------------|------------|------------|
| <b>82</b>  | 1.03          | 1.66          | -             | 0.44           | 1.74           | 0.84                | -5.48      | -2.31      |
| <b>84</b>  | 0.52          | 0.94          | 1.23          | 0.67           | 1.09           | 1.06                | -5.46      | -3.03      |

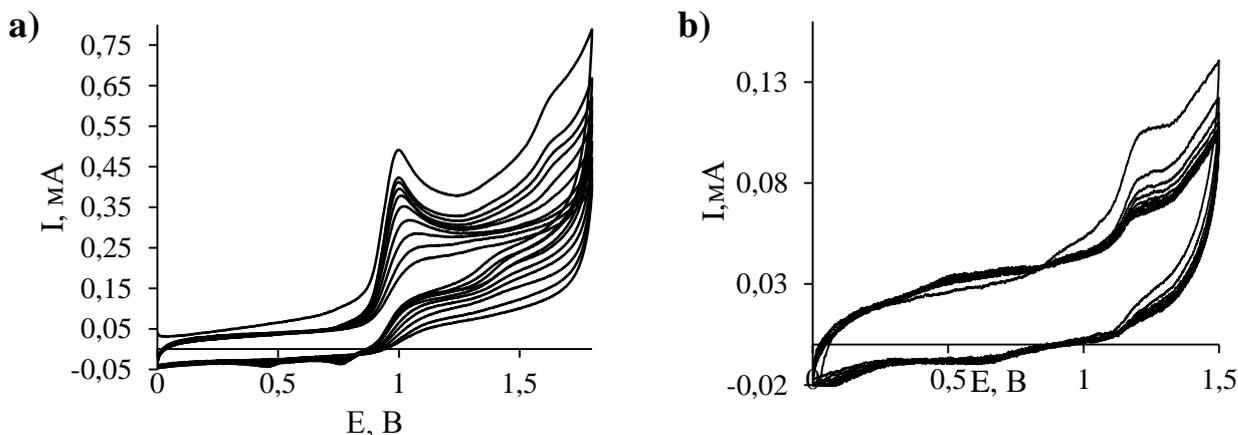


Рисунок 2.38 – Циклическая вольтамперограмма соединения **82** (a) и **84** (b), (стеклоуглеродный электрод, 10 циклов  $Et_4NClO_4$ ,  $V_{scan} 50 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $CH_3CN:CH_2Cl_2$ )

Также, для полученной полимерной пленки на основании потенциалов начала окисления  $E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$  и восстановления  $E_{\text{red}}^{\text{onset}}$ , которые равны 1.09 и -0.68, соответственно, были вычислены значения НОМО и LUMO энергетические уровни и рассчитана ширина запрещенной зоны ( $E_g$ ). Для этого были сняты вольтамперограммы в области (-1800 мВ + 1800 мВ). Значения НОМО составляет -5.48 эВ, LUMO -3.71 эВ, а значение ширины запрещенной зоны  $E_g = 1.72$  эВ. поэтому можно сделать вывод, что полученных электрохимическим окислением полимер относится к узкозонным полупроводникам [222].

Значения потенциалов окисления хромофора **84**  $E_{\text{ox}}^2$  и  $E_{\text{ox}}^3$  соответствуют образованию катион радикала и дикатиона с последующей димеризацией, первый пик окисления который появляется только во втором цикле при низком значении потенциала, соответствует окислению димера. Также, рассчитано значение высшей занятой и низшей свободной молекулярных орбиталей, значения которых приведены в таблице 2.21. Кроме того при введении в структуру соединения **84** дициановинилового фрагмента приводит к более низкому значению ширины запрещенной зоны [222].

## Заключение

С помощью различных синтетических подходов, выполненных с использованием реакций Сузуки, Хека, Соногаширы, циклизаций по Паалю-Кнорру и азосочетания, было получено несколько групп D-π-A хромофоров, содержащих в своем составе различные ароматические карбо- и гетероциклические фрагменты в качестве электронодонорных блоков, сопряженных с различными электроноакцепторными фрагментами.

Для всех синтезированных в работе D-π-A хромофоров исследованы оптические и электрохимические свойства. На основе полученных данных рассчитаны значения оптической ширины запрещенной зоны, энергий НОМО/LUMO уровней, сдвигов Стокса, определены экспериментальные значения коэффициентов молярного поглощения. Тонкие пленки синтезированных хромофоров получены либо методом центрифугирования, либо электрохимической полимеризацией, структура поверхности пленок была исследована с помощью атомно-силовой и сканирующей туннельной микроскопии.

## Выводы

1. Взаимодействием 4-(9H-карбазол-9-ил)фенилборной кислоты с тиофен- и 3,4-этилендиокситиофен-содержащими карбальдегидами в условиях реакции Сузуки и последующей конденсацией полученных альдегидов с малонитрилом удалось синтезировать серию D-π-A хромофоров, характеризующихся высокими значениями молярного коэффициента поглощения. Обнаружено, что наилучшие физико-химические характеристики наблюдаются для соединений, содержащих DCV фрагмент в качестве акцептора. Полученные соединения обладают достаточно глубокими уровнями энергии НОМО (-5.3 – -5.5 эВ), значения которых значительно ниже порога окисления на воздухе (около -5.2 эВ), что в свою очередь обеспечивает хорошую стабильность молекул на воздухе, а также способствует повышению потенциала разомкнутой цепи ( $V_{oc}$ ) солнечной батареи.
2. С помощью реакций Хека и Соногаширы синтезирована серия *push-pull* D-π-A хромофоров, содержащих электронодонорные EDOT и карбазольный фрагменты, соединенные между собой через этиленовый или ацетиленовый π-спейсеры. Для полученных соединений были исследованы оптические и электрохимические свойства. Обнаружено, что для хромофоров, содержащих этиленовый π-спейсер, наблюдается батохромный сдвиг и более высокие значения коэффициентов молярного поглощения, что вызвано более эффективным перекрытием π-орбиталей. При этом для соединений с ацетиленовым π-спейсером наблюдается более глубокий уровень LUMO. Данное явление связано с большей электроотрицательностью тройной связи. При этом, наилучшие

физико-химические характеристики, такие как поглощение в длинноволновой области, высокие значения коэффициента молярного поглощения и ширина запрещенной зоны, определены для D-π-A хромофора содержащего этиленовый π-спейсер и гексильный заместитель при атоме азота карбазольного цикла.

3. Синтезирована серия *push-pull* хромофоров D-π-A-типа, содержащих тиено[2,3-*b*]индольный электронодонорный блок. Установлено, что полученные тиено[2,3-*b*]индолы обладают узкой шириной запрещенной зоны (2.03-1.69 эВ), эффективным поглощением в видимой области спектра; максимумы поглощения их УФ-спектров находятся в диапазоне 440-740 нм и обладают высокими значениями коэффициентов молярного поглощения и глубоким уровнем НОМО, что делает данные структуры перспективными с точки зрения использования в качестве материалов для солнечных батарей с объемным гетеропереходом.

4. С помощью простого синтетического подхода и хорошими выходами получена серия азо-хромфоров, содержащих в качестве донора электронов *N,N*-диметиланилин. Исследования оптических и электрохимических свойств показали, что соединение обладает достаточно сильным поглощением и низким значением ширины запрещенной зоны.

5. Синтезированы новые 2,5-дитиенилпирролы, включающие либо карбазольные, либо 2,3,5,6-тетрафторфенильный фрагмент, а также *push-pull* D-π-A хромофор на основе фторсодержащего SNS. Исследовано электрохимическое поведение синтезированных соединений и рассчитаны значения энергий НОМО и LUMO и ширины запрещенной зоны. Установлено, что все соединения в условиях электрохимического окисления подвергаются полимеризации или димеризации (в случае D-π-A хромофора, включающего 2,3,5,6-тетрафторфенильный заместитель). Для полученных полимерных пленок была изучена электрохимическая устойчивость, а также изучена структура поверхности с помощью атомно-силовой и сканирующей туннельной микроскопии. Обнаружено что полученные полимерные пленки обладают дырочной проводимостью.

#### **Перспективы дальнейшей разработки темы исследования.**

Представленные в диссертационной работе методы синтеза и полученные структуры являются перспективными с точки зрения их возможного применения в качестве активных материалов органической электроники. За счет исследования влияния различных факторов, таких как применение различных акцепторов и доноров электронов, изменение положения и типа π-спейсера, позволит осуществлять синтез структур с необходимыми физико-химическими характеристиками.

### ГЛАВА 3. Экспериментальная часть

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записаны на спектрометре VarianMercuryplus 300 с рабочей частотой 300 МГц с использованием ГМДС в качестве внутреннего стандарта.

ИК спектры полученных соединений записаны в вазелиновом масле на спектрометре Perkin Elmer Spectrum Two (в вазелиновом масле или хлороформе).

Температуры плавления определены на приборе ПТП.

Ход реакций, а также чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинах ПТСХ-АФ-А фирмы Sorbfil, в качестве проявителя применяли пары йода, УФ-лампу с длиной волны  $\sim 320$  нм, раствор хлоранила в толуоле или раствор 2,4-динитрофенилгидразина в спирте.

Очистка целевых продуктов выполнена методом колоночной хромаграфии (силикагель Silicagel 60, 0.06-0.2 мм, Alfa Aesar).

Масс спектры прямого ввода получены на приборах Bruker Maxis Impact HD (матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация MALDI) и Waters Corporation ESIMS XevoTQD (ионизация электронным спреем ES).

УФ спектры зарегистрированы на UV/vis спектрофотометре ShimadzuUV-2600. В качестве растворителя для спектральных измерений использовался сухой хлороформ (перегнан над  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Размер кюветы 10 x 10 x 45 мм (длина оптического пути 10 мм).

Спектры флуоресценции сняты при помощи спектрофлуорофотометра ShimadzuRF-5301 PC. В качестве растворителя также использовался хлороформ. Размер кюветы 10 x 10x45 мм.

Тонкие пленки были получены методом spin-coating путем нанесения раствора соответствующего соединения в хлорбензоле на вращающуюся стеклянную подложку или ИТО. В качестве спинкоатера применялась центрифуга SPIN-12000.

Для получения АСМ/СТМ-изображений использован комбинированный атомно-силовой/сканирующий зондовый микроскоп NT-MDTNtegra-Prima. АСМ-зонд NSG01/Pt, полуконтактный метод.

Параметры элементарной ячейки соединения измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре с CCD-детектором Xcalibur R методом  $\omega$ -сканирования на монохроматизированном  $\text{MoK}\alpha$ -излучении. Поглощение учтено эмпирически с использованием алгоритма SCALE3 ABSPACK [223]. Структуру определяли по программе Superflip [224] и уточнено полноматричным МНК по  $F^2$  в анизотропном приближении для неводородных атомов по программе SHELXL [225]. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение в модели

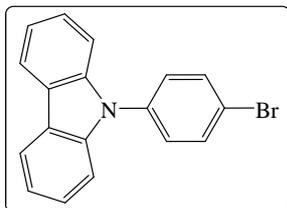
"наездника" с тепловыми параметрами, зависимыми от родительских атомов. Все расчеты проведены с использованием комплекса программ SHELX-97 [226]

Цикловольтамперометрические измерения выполнены с использованием потенциостата-гальваностата Р-8, а также потенциостата-гальваностата «Gamry Interface1000 Potentiostat/Galvanostat/ZRA3» в стандартной трёхэлектродной ячейке с использованием стеклоуглеродного или углеситалового электрода в качестве рабочего, платинового (ЭРЛ-02) – в качестве вспомогательного электрода и хлорсеребряного электрода (ЭВЛ-1М4) – в качестве электрода сравнения, при комнатной температуре. Электролит представлял собой 0.1 М раствор соли  $(C_2H_5)_4NClO_4$  в смеси ацетонитрил: ДХМ – 9:1. Концентрация исследуемого вещества:  $10^{-3}$  М, объём раствора 10 мл. Скорость развёртки потенциала  $V_{scan}$  была во всех случаях одинакова и составляла 50 мВ/с.

Синтез полимерных плёнок на поверхности рабочего стеклоуглеродного или ИТО-электрода (ИТО-электрод представлял собой стеклянные пластинки, покрытые с одной стороны индий-олово оксидным слоем, производитель Aldrich). Перед измерениями пластинки промывались ацетоном. Электрополимеризацию проводили в циклическом режиме. После этого рабочий электрод промывали в ацетоне для удаления остатков мономера и дистиллированной воде для удаления следов фонового электролита и сушили на воздухе.

ЦВА полимеров, находящихся на поверхности рабочего стеклоуглеродного или ИТО-электрода проводили в этих же условиях, что и для ЦВА соответствующего мономера. Разница состояла в использовании раствора фонового электролита, не содержащем этого мономера.

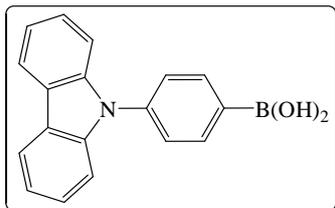
**9-(4-Бромфенил)-9H-карбазол (2)** [139]. Смесь CuI (1.14 г, 6 ммоль), 18-краун-6 (0.53 г, 2



ммоль),  $K_2CO_3$  (16.6 г, 0.12 моль), 1-метил-2-пирролидинона (2 мл), 1,4-дибромбензола (14.2 г, 60 ммоль) и карбазола (10 г, 60 ммоль) нагревали при  $170^\circ C$  в течение 11 ч в атмосфере аргона, охлаждали и выливали в 1N раствор HCl, осадок фильтровали, промывали

водой и раствором аммиака, растворитель упаривали. Твердый остаток очищали с колоночной хроматографией с использованием смеси гексан-этилацетат (9:1) в качестве элюента. Выход 71%, белое твердое вещество, т.пл.  $145-147^\circ C$ .  $^1H$  ЯМР (300 МГц,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 8.11, 8.13 (д, 2H, карбазол,  $J = 8.6$ ), 7.69, 7.72 (д, 2H,  $p-C_6H_4$ ,  $J = 9.6$ ), 7.56, 7.59 (д, 2H,  $p-C_6H_4$ ,  $J = 8.6$ ), 7.40 (т, 2H, карбазол,  $J = 7.3$ ), 7.36, 7.39 (д, 2H, карбазол,  $J = 7.6$ ), 7.28 (т, 2H, карбазол,  $J = 8$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 323 (99.5)  $[M+2H]^+$ , 322 (21.51)  $[M+1H]^+$ , 321 (100)  $[M]^+$ , 242. (22.8), 241 (72.68), 240 (17.4), 239 (11), 140 (12), 121 (55.6), 119.6 (11.8). Совпадает с литературными данными [139].

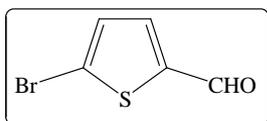
**4-(9H-Карбазол-9-ил)фенилборная кислота (3)** [140]. К раствору соединения 9-(4-



бромфенил)-9H-карбазола **2** (5 г, 10.1 ммоль) в 100 мл сухого ТГФ добавляли по каплям при  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  12.7 мл раствора *n*-бутиллития (1.6М в гексане, 20.3 ммоль). Полученную смесь перемешивали при  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  в атмосфере аргона в течение 1 ч.

Затем при этой же температуре быстро добавляли 3.4 мл триметилбората (30.45 ммоль), после чего реакционную массу перемешивали в течение ночи, позволяя температуре постепенно расти до температуры окружающей среды ( $\sim 20^{\circ}\text{C}$ ). Затем к реакционной смеси добавляли 100 мл 2Н раствора HCl, перемешивали еще 4 ч при комнатной температуре, затем экстрагировали диэтиловым эфиром (3\*30 мл). Объединенные органические слои собирали и сушили над б/в  $\text{MgSO}_4$ . После удаления растворителя неочищенный продукт очищали перекристаллизацией из гексана. Выход 87%, белое твердое вещество, т.пл.  $147\text{--}151^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 8.40, 8.38 (д, 2H, карбазол,  $J = 9$ ) 8.12, 8.15 (д, 2H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 8.6$ ), 7.82 (с, 2H,  $\text{B(OH)}_2$ ), 7.55 (т, 2H, карбазол,  $J = 8$ ), 7.45, 7.47 (д, 2H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 7.6$ ), 7.40, 7.43 (д, 2H, карбазол,  $J = 8$ ), 7.33 (т, 2H, карбазол,  $J = 8$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3194 (ОН). Совпадает с литературными данными [140].

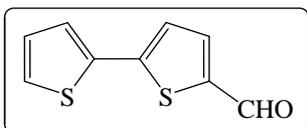
**5-Бром-2-тиофенкарбальдегид (3)** [142]. К раствору 5-бромтиофена (16.3 г, 9.6 мл, 0.1



моль) в 100 мл сухого 1,2-дихлорэтан при комнатной температуре при перемешивании добавляли сухой ДМФА (7.3 г, 7.6 мл, 0.1 моль), затем при комнатной температуре прикапывали хлорокись фосфора

(0.1 моль, 15.3 г, 9.1 мл). По окончании реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин, после чего нагревали в течение 5 ч при температуре не выше  $80^{\circ}\text{C}$ , после охлаждения к реакционной массе прикапывали 50 мл 10%-ной HCl, перемешивали, выливали в 200 мл ледяной воды и экстрагировали дихлорметаном, промывали раствором гидрокарбоната натрия и водой. Объединенные органические слои сушили безводным сульфатом натрия, растворитель отгоняли, а продукт выделяли перегонкой в вакууме. Выход 86%, темное жидкое вещество.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 7.20 (д, 1H,  $J = 4$ ), 7.53 (д, 1H,  $J = 4.6$ ), 9.79 (с, 1H). Совпадает с литературными данными [142].

**(2,2'-Битиенил)-5-карбальдегид (9)** [142]. К охлажденному льдом раствору ДМФА (1.8

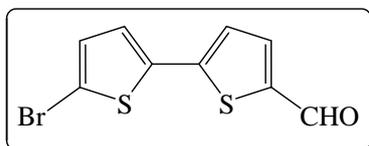


мл, 23.1 ммоль) и битиенила **9** (4.01 г, 24.1 ммоль) в 40 мл 1,2-дихлорэтана прикапывали  $\text{POCl}_3$  (2.2 мл, 23.6 ммоль).

Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 12 ч, выливали в воду и трижды экстрагировали дихлорметаном (50 мл). Органическую фазу собирали и затем сушили над б/в сульфатом магния, растворитель

отгоняли, остаток очищали колоночной хроматографии, элюент дихлорметан. Выход 64%, желтое твердое вещество, т.пл. 57-50°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 9.90 (с, 1H), 7.66 (д, 1H,  $J = 4$ ), 7.36-7.34 (м, 2H), 7.25 (д, 1H,  $J = 4$ ), 7.08-7.06 (м, 1H). Совпадает с литературными данными [143].

**5'-Бром-[2,2'-битиенил]-5-карбальдегид (5)** [143]. Смесь [2,2'-битиенил]-5-

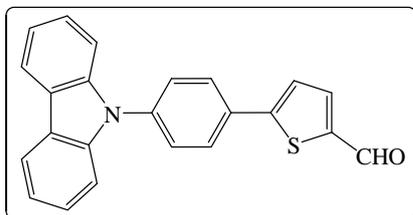


карбальдегида **10** (0.76 ммоль 0.14 г), N-бромсукцинимид (0.84 ммоль, 0.15 г) в 20 мл ДМФА перемешивали при комнатной температуре 24 часа. По окончании реакции смесь

выливали в воду, осадок отфильтровывали и использовали без дополнительной очистки. Выход 93%, продукт желтого порошкообразного вещества, т.пл. 139-140°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 7.03, 7.04 (д, 1H, тиофн,  $J = 3.5$ ), 7.09, 7.10 (д, 1H, тиофен,  $J = 3.4$ ), 7.14, 7.18 (д, 1H, тиофен, 3.5), 7.64, 7.65 (д, 1H, тиофен,  $J = 3.5$ ), 9.86 (с, 1H, CHO). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 272.9 (69.29)  $[\text{M}^+ + 1\text{H}]^+$ , 271.9 (94)  $[\text{M}]^+$ , 270.85 (55.61)  $[\text{M}^+ - 1\text{H}]^+$ , 200.85 (14.67), 198.85 (14.17), 148.95 (10.37), 121 (25.86), 120 (13.85), 81.95 (15.35), 68.95 (14.78), 63.1 (10.69). Совпадает с литературными данными [143].

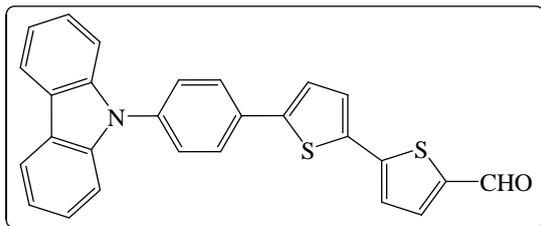
**Синтез тиофен-содержащих альдегидов по реакции Сузуки** (общая методика) выполнен по методике, близкой к методике, описанной в [141]. Смесь бромзамещенного альдегида **4** или **5** (20 ммоль), 4-(9H-карбазол-9-ил)фенилборной кислоты **3** (5.74 г 20 ммоль), катализатора  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (3% от массы бромзамещенного альдегида), бензола (20 мл) и 2M водного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (10 мл) кипятили в атмосфере аргона 24 ч. После завершения реакции (контроль ТСХ) смесь охлаждали до комнатной температуры, отделяли органический слой, водный слой экстрагировали дихлорметаном, органические слои объединяли, растворитель отгоняли. Остаток очищают колоночной хроматографией, элюент дихлорметан.

**5-[4-(9H-Карбазол-9-ил)фенил]тиофен-2-карбальдегид (6)**. Выход 81%, продукт желто-



зеленое кристаллическое вещество, т.пл. 194–196°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 7.30 (т, 2H, карбазол,  $J = 9$ ), 7.39 (д, 2H, карбазол,  $J = 9$ ), 7.44 (т, 2H, карбазол,  $J = 9$ ), 7.46 (д, 1H, тиофен,  $J = 4.6$ ), 7.64 (д, 2H,  $p\text{-C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 9.6$ ), 7.77 (д, 1H, тиофен,  $J = 4.3$ ), 7.88 (д, 2H,  $p\text{-C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 9.3$ ), 8.13 (д, 2H, карбазол,  $J = 8.6$ ), 9.92 (с, 1H, CHO). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 354  $[\text{M} + 1\text{H}]^+$  (26), 353  $[\text{M}]^+$  (100), 280 (11), 176 (12), 140 (9). Элементный анализ: вычислено для  $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{NOS}$  (353.44): %C 78.16; %H 4.28; %N 3.96; %S 9.07; найдено: %C 78.08; %H 4.31; %N 3.99; %S 9.13. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1696 (C=O). Совпадает с литературными данными [229].

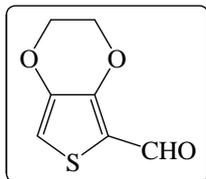
**2-{5'-[4-(9H-Карбазол-9-ил)фенил]-2,2'-битиофен-5-ил}-2-карбальдегид (7).** Выход



75%, продукт желто-оранжевое твердое вещество, т.пл. 141–144°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 7.17 (д, 1H, тиофен,  $J = 4.6$ ), 7.30 (т, 2H, карбазол,  $J = 8.6$ ), 7.33 (д, 2H, карбазол,  $J = 9$ ), 7.35 (д, 1H, тиофен,  $J = 4$ ), 7.38

(д, 1H, тиофен,  $J = 4$ ), 7.44 (т, 2H, карбазол,  $J = 8.6$ ), 7.62 (д, 2H,  $p\text{-C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 9.3$ ), 7.70 (д, 1H, тиофен,  $J = 4.3$ ), 7.83 (д, 2H,  $p\text{-C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 10$ ), 8.14 (д, 2H, карбазол,  $J = 8.3$ ), 9.88 (с, 1H, CHO). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 437  $[\text{M}+2\text{H}]^+$  (13), 436  $[\text{M}+1\text{H}]^+$  (31), 435  $[\text{M}]^+$  (100), 217 (10), 181 (11). Элементный анализ: вычислено для  $\text{C}_{27}\text{H}_{17}\text{NOS}_2$  (435.56): %C 74.45; %H 3.93; %N 3.22; %S 14.72; найдено: %C 74.49; %H 3.90; %N 3.27; %S 14.65. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1662 (C=O).

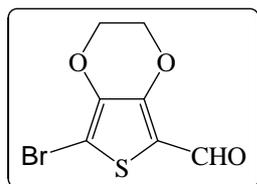
**3,4-Этилендиокситиофен-2-карбальдегид (12).** Получен по методике, описанной в [145].



К раствору 3,4-этилендиокситиофена (7.1 г, 5.3 мл, 0.05 моль) в сухом 1,2-дихлорэтане (50 мл) при комнатной температуре добавляли сухой ДМФА (3.66 г, 3.8 мл, 0.05 моль), затем при перемешивании медленно в течение получаса прикапывали хлорокись фосфора (7.67 г, 4.5 мл, 0.05

моль). По окончании смешивания реагентов реакционную массу нагревали в течение 5 часов при температуре 80°C. После этого смесь охлаждали и добавляли по каплям 10 мл воды, затем перемешивали еще 30 минут, выливали в ледяную воду (500 мл), подкисленную концентрированной соляной кислотой (50 мл) и оставляли стоять при комнатной температуре на ночь. Выпавший осадок отфильтровывали, фильтрат снова подкисляли соляной кислотой и экстрагировали хлористым метиленом. Экстракт промывали водой, растворитель отгоняли. Продукт чистили перекристаллизацией из метанола. Выход 82%. светло-желтое кристаллическое соединение, т.пл. 157-158°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 4.27 (м, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.35 (м, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.78 (с, 1H, Th), 9.90 (с, 1H, -CHO). Совпадает с литературными данными [145].

**5-Бром-3,4-этилендиокситиофен-2-карбальдегид (13).** Получен по методике описанной

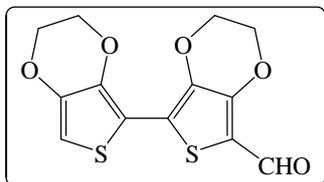


в [146]. К раствору 3,4-этилендиокситиофен-2-карбальдегид **12** (3.5 г, 0.02 моль) в 200 мл ТГФ добавляли *N*-бромсукцинимид (3.66 г, 0.02 моль) и перемешивали в течение 2-3 суток при комнатной температуре в колбе, защищенной от света. После окончания реакции

отгоняли ТГФ, остаток выливали в ледяную воду (500 мл). Выпавший осадок продукта отфильтровывали и очищали перекристаллизацией из метанола или гексана. Выход 90% светло-желтого кристаллическое соединение, т.пл. 149-152°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ,

м.д.,  $J$ , Гц): 4.36 м (4H, 2 CH<sub>2</sub>O), 9.92 с (1H, CHO). Масс спектр,  $m/z$  (%): 249.9 (100) [M+2H]<sup>+</sup>, 248.9 (81.4) [M+H]<sup>+</sup>, 247.9 (97.3) [M]<sup>+</sup>, 246.9 (71.3) [M-2H]<sup>+</sup>, 222.9 (13.5), 220.9 (15), 124.9 (33), 122.9 (32.7), 97 (12.6), 85 (31.5), 84 (13), 72 (13.7), 57 (24.7), 53 (23.4). ИК-спектр ( $\nu$  см<sup>-1</sup>): 1644 (C=O). Совпадает с литературными данными [146].

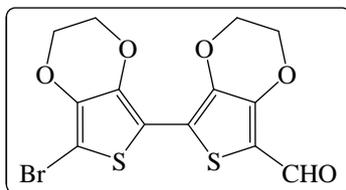
**[2,2'-Бис(3,4-этилендиокси)тиофен-2-ил]-2-карбальдегид (14)**. Получен по методике,



близкой к методике, описанной в [144]. Смесь 5-бром-3,4-этилендиокситиофен-2-карбальдегида **13** (0.5 г, 0.02 моль), 3,4-этилендиокситиофена **11** (0.3 г, 0.0021), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.246 г, 0.21 ммоль) и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.34 г, 0.252 моль), в сухом ДМФА (10 мл)

перемешивали при температуре 80°C в течение 14 ч. Затем смесь охлаждали до комнатной температуры, сливали в воду и экстрагировали дихлорметаном. Объединенный органический слой сушили безводным сульфатом натрия и концентрировали, с образованием неочищенного продукта, который очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент-дихлорметан. Выход 50%, светло-желтого вещества. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 4.23-4.26 (м, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 4.35-4.37 (м, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 6.44 (с, 1H, 3,4-этилендиокситиофен), 9.89 (с, 1H, CHO). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 312 (11.4) [M+2H]<sup>+</sup>, 311 (16.0) [M+H]<sup>+</sup>, 310 (100) [M]<sup>+</sup>, 212.95 (32.5), 186 (12.5), 185 (29.7), 169 (21.3). Совпадает с литературными данными [144].

**5'-Бром-[2,2'-би(3,4-этилендиокси)тиофен]-5-ил]-2-карбальдегид (15)**. Получен по



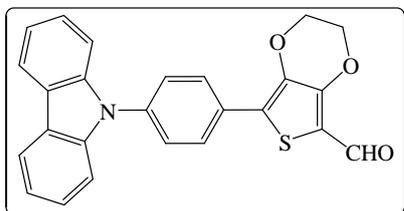
методике, близкой к методике, описанной в [146]. К раствору 2,2'-Бис(3,4-этилендиокси)тиофен-2-ил]-2-карбальдегид **14** (4.9 г, 0.02 моль) в 200 мл ТГФ добавляли *N*-бромсукцинимид (3.66 г, 0.02 моль) и перемешивали в течение 2-3 суток при

комнатной температуре в колбе, защищенной от света. После окончания реакции отгоняли ТГФ, остаток выливали в ледяную воду (500 мл). Выпавший осадок продукта отфильтровывали и очищали колоночно хроматографией на силикагеле, элюент-дихлорметан. Выход 75%, ярко-желтого твердое соединение, т.пл. 220-222°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 4.32-4.34 (м, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 4.37-4.39(м, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 9.91 (с, 1H, CHO).

**Синтез 3,4-этилендиокситиофен-содержащих альдегидов по реакции Сузуки** (общая методика) выполнен по методике, описанной в [141]. Смесь бромзамещенного альдегида **13** или **15** (20 ммоль), 4-(9*H*-карбазол-9-ил)фенилборной кислоты **3** (5.74 г 20 ммоль), катализатора Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (3% от массы бромзамещенного альдегида), бензола (20 мл) и 2М водного раствора Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (10 мл) кипятили в атмосфере аргона 24 ч. После завершения реакции (контроль ТСХ) смесь охлаждали до комнатной температуры, отделяли

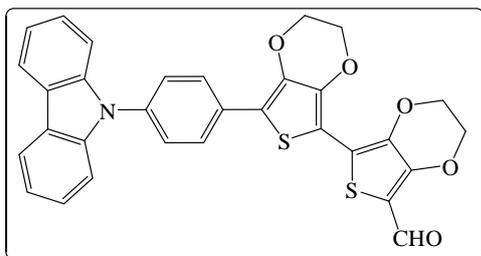
органический слой, водный слой экстрагировали дихлорметаном, органические слои объединяли, растворитель отгоняли. Остаток очищают колоночной хроматографией, элюент дихлорметан.

**5-[4-(9H-Карбазол-9-ил)фенил]-3,4-этилендиокситиофен-2-карбальдегид (16) [210].**



Выход 81%, светло-желтое твердое соединение, т.пл. 106-108°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 4.27 (м, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.37 (м, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 7.30 (т, 2H, карбазол,  $J = 9$ ), 7.39 (д, 2H, карбазол,  $J = 9$ ), 7.44 (т, 2H, карбазол,  $J = 9$ ), 7.64 (д, 2H,  $p\text{-C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 9.6$ ), 7.88 (д, 2H,  $p\text{-C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 9.3$ ), 8.13 (д, 2H, карбазол,  $J = 8.6$ ), 9.92 (с, 1H, CHO). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 412.1  $[\text{M}+1\text{H}]^+$  (27.68), 411.1  $[\text{M}]^+$  (100), 286.1 (31.03). Элементный анализ: вычислено для  $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{S}$  (411.47): %C: 72.9; %H: 4.16; %N: 3.4; %S: 7.79; найдено: %C: 72.91; %H: 4.09; %N: 3.34; %S: 7.82.

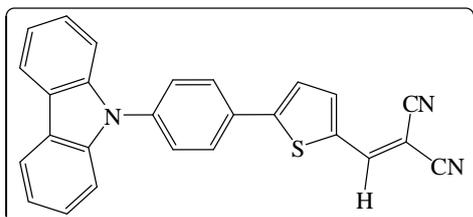
**2-{5'-[4-(9H-Карбазол-9-ил)фенил]-2,2'-би(3,4-этилендиокси)тиофен}-5-ил]-2-**



**карбальдегид (17).** Выход 55%, продукт оранжевое твердое соединение, т.пл. 154-156°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 4.25-4.4 (м, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.36-4.47 (м, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 7.29 (т, 2H, карбазол,  $J = 7.3$ ), 7.41, 7.43 (д, 2H, карбазол,  $J = 7.4$ ), 7.44 (т, 2H, карбазол,  $J = 7.5$ ), 7.57, 7.59 (д, 2H,  $p\text{-C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 8.6$ ), 7.98, 8.00 (д, 2H,  $p\text{-C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 8.5$ ), 8.14, 8.16 (д, 2H, карбазол,  $J = 7.8$ ), 9.91 (с, 1H, CHO).

**Синтеза метилиденмалонитрилов** (общая методика) выполнен по методике, описанной в [147]. Смесь 5 ммоль соответствующего альдегида **6**, **7**, **16**, **17** (5 ммоль)  $\text{CH}_2(\text{CN})_2$  или  $\text{NCCCH}_2\text{COOEt}$ , 0.12 мл конц.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 40 мг  $\text{NH}_4\text{OAc}$  в 5 мл бензола кипятили течение 10 ч с насадкой Дина-Старка, после чего добавляли еще 5 ммоль  $\text{CH}_2(\text{CN})_2$  или  $\text{NCCCH}_2\text{COOEt}$ , 0.12 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 40 мг  $\text{NH}_4\text{OAc}$  и продолжали кипячение в течение 10 ч. По окончании реакцию смесь охлаждали до комнатной температуры, разбавляли 30 мл  $\text{AcOEt}$ , промывали 25 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и 4 мл насыщенного водного раствора  $\text{NaCl}$ , сушили над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Экстракт концентрировали в вакууме, остаток очищали колоночной хроматографией, элюент - дихлорметан.

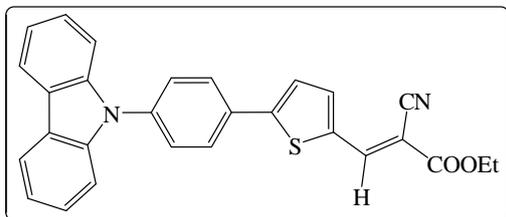
**2-({5-[4-(9H-Карбазол-9-ил)фенил]тиофен-2-ил}-метилиден)малонитрил (18) [203].**



Выход 64%, оранжевое твердое соединение, т.пл. 258-260°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 7.32 (т, 2H, карбазол,  $J = 9$ ), 7.41 (д, 2H, карбазол,  $J = 9$ ), 7.46 (т, 2H, карбазол,  $J = 9.6$ ), 7.53 (д, 1H, тиофен,  $J =$

4.6), 7.77 (д, 1H, тиофен,  $J = 4.6$ ), 7.83 (с, 1H,  $\underline{\text{CH}}=\text{C}(\text{CN})_2$ ), 7.93 (д, 2H,  $p\text{-C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 9.3$ ), 7.96 (д, 2H,  $p\text{-C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 9.6$ ), 8.14 (д, 2H, карбазол,  $J = 8.3$ ). Элементный анализ: вычислено для  $\text{C}_{26}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}$  (401.48): %C: 77.78; %H: 3.77; %N: 10.47; %S: 7.99; найдено: %C 77.70; %H: 3.70; %N: 10.41; %S: 8.02. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2217 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ).

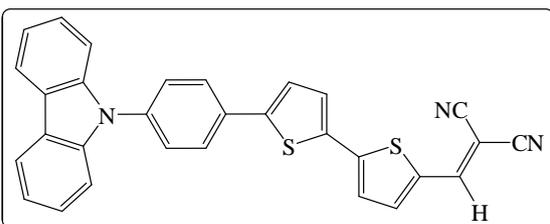
**Этил-3-{5-[4(9H-карбазол-9-ил)фенил]тиофен-2-ил}-2-цианопрор-2-еноат (19) [203].**



Выход 76%, оранжевое медленно кристаллизующееся вещество.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 1.58 (т, 3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 1.26$ ) 4.83 (м, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.30 (т, 2H, карбазол,  $J = 9$ ), 7.38, 7.41 (д, 2H, карбазол,  $J = 9$ ), 7.46, 7.47 (д, 1H, тиофен,  $J =$

4.6), 7.44 (т, 2H, карбазол,  $J = 9$ ), 7.62, 7.65 (д, 2H,  $p\text{-C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 9.6$ ), 7.76, 7.78 (д, 1H, тиофен,  $J = 4.3$ ), 7.86, 7.89 (д, 2H,  $p\text{-C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 9.3$ ), 8.08 (с, 1H,  $=\text{CH}$ ), 8.12, 8.15 (д, 2H, карбазол,  $J = 8.6$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 450.2 (10.14),  $[\text{M}+2\text{H}]^+$ , 420.0 (20.23), 449.2 (33.00)  $[\text{M}+1\text{H}]^+$ , 448.2 (100)  $[\text{M}]^+$ .

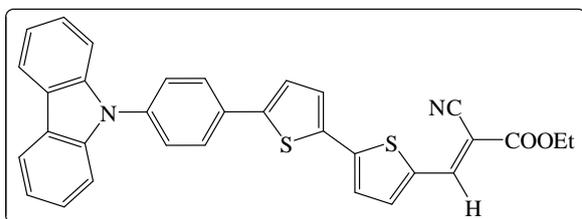
**2-({5'-[4-(9H-Карбазол-9-ил)фенил]-2,2'-битиофен-5-ил}метилен)малонитрил (20) [202].**



[202]. Выход 53%, красно-оранжевое медленно кристаллизующееся вещество.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 7.19 (д, 1H, тиофен,  $J = 4.3$ ), 7.25 (д, 2H, карбазол,  $J = 9.6$ ), 7.31 (д, 2H, карбазол,  $J = 9$ ), 7.33 (д, 1H, тиофен,  $J = 4$ ), 7.41

(д, 1H, тиофен,  $J = 4.3$ ), 7.45 (д, 2H, карбазол,  $J = 9$ ), 7.47 (д, 1H, тиофен,  $J = 4.6$ ), 7.63 (д, 2H,  $p\text{-C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 9.6$ ), 7.77 (с, 1H,  $\underline{\text{CH}}=\text{C}(\text{CN})_2$ ); 7.84 (д, 2H,  $p\text{-C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 9.3$ ), 8.15 (д, 2H, карбазол,  $J = 8.6$ ). Элементный анализ: вычислено для  $\text{C}_{30}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{S}_2$  (483.61): %C: 74.51; %H: 3.54; %N: 8.69; %S: 13.26; найдено: %C: 74.48; %H: 3.50; %N: 8.61; %S: 13.20. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2216 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ).

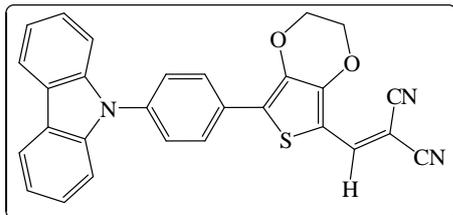
**Этил-3-{5'-[4-(9H-Карбазол-9-ил)фенил]2,2'-битиофен-5-ил}-2-цианопрор-2-еноат.**



(21). Выход 46%, оранжевое медленно кристаллизующееся веществ.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 1.39 (т, 3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 8$ ), 4.33-4.40 (м, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.30 (т, 2H, карбазол,  $J = 8.6$ ), 7.28, 7.30 (д, 2H, карбазол,  $J$

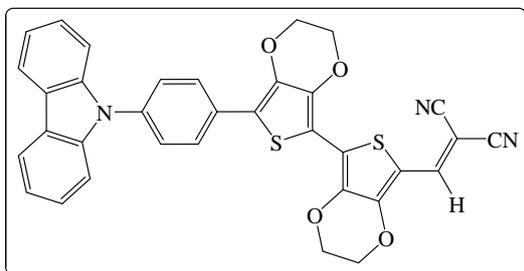
$= 8.6$ ), 7.30, 7.32 (д, 1H, тиофен,  $J = 5$ ), 7.37, 7.39 (д, 1H, тиофен,  $J = 4$ ), 7.42, 7.44 (д, 1H, тиофен  $J = 4.6$ ), 7.42 (т, карбазол, 2H,  $J = 9$ ), 7.46, 7.47 (д, 1H, тиофен,  $J = 4.3$ ), 7.60, 7.63 (д,  $p\text{-C}_6\text{H}_4$ , 2H,  $J = 9.4$ ), 7.68, 7.69 (д, 1H, тиофен,  $J = 4.3$ ), 7.82, 7.82 (д, 2H,  $p\text{-C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 9.6$ ), 8.13, 8.16 (д, 2H, карбазол,  $J = 8.3$ ), 8.28 (с, 1H,  $=\text{CH}$ ).

**({5-[4-(9H-Карбазол-9-ил)фенил]-3,4-этилендиокситиофен-2-ил}метилен)-**



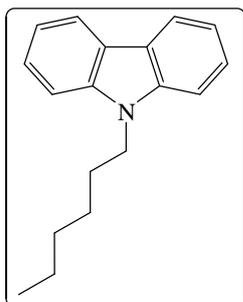
**малононитрил (22)** [210]. Выход 64%, оранжевое твердое вещество, т.пл. 154-156°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 4.25-4.29 (м, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.36-4.39 (м, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 7.30 (т, 2H, карбазол,  $J = 9$ ), 7.41 (д, 2H, карбазол,  $J = 8.6$ ), 7.47 (т, 2H, карбазол,  $J = 8$ ), 7.66 (д, 2H,  $p\text{-C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 9.6$ ), 7.89 (с, 1H,  $\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ ), 8.06 (д, 2H,  $p\text{-C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 9.6$ ), 8.14 (д, 2H, карбазол,  $J = 8.6$ ). Элементный анализ вычислено для  $\text{C}_{28}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$  (459.52): %C: 73.19; %H: 3.73; %N: 9.14; %S: 6.98; найдено %C: 73.15; %H: 3.67; %N: 9.21; %S: 7.05;. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2222 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ).

**2-({5'-[4-(9H-Карбазол-9-ил)фенил]-2,2'-би(3,4-этилендиокси)тиофен-5-ил}метилен)малононитрил (23)**. Выход 64%, медленно кристаллизующееся соединение малинового цвета.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 4.40-4.44 (м, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.52-4.54 (м, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 7.30 (т, 2H, карбазол,  $J = 7.3$ ), 7.41 (д, 2H, карбазол,  $J = 6.8$ ), 7.45 (т, 2H, карбазол,  $J = 7.5$ ), 7.59, 7.61 (д, 2H,  $p\text{-C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 8.6$ ), 7.83 (с, 1H,  $\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ ), 8.00, 8.02 (д, 2H,  $p\text{-C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 8.6$ ), 8.14, 8.16 (д, 2H, карбазол,  $J = 7.8$ ).



**ил}метилен)малононитрил (23)**. Выход 64%, медленно кристаллизующееся соединение малинового цвета.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 4.40-4.44 (м, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.52-4.54 (м, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 7.30 (т, 2H, карбазол,  $J = 7.3$ ), 7.41 (д, 2H, карбазол,  $J = 6.8$ ), 7.45 (т, 2H, карбазол,  $J = 7.5$ ), 7.59, 7.61 (д, 2H,  $p\text{-C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 8.6$ ), 7.83 (с, 1H,  $\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ ), 8.00, 8.02 (д, 2H,  $p\text{-C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 8.6$ ), 8.14, 8.16 (д, 2H, карбазол,  $J = 7.8$ ).

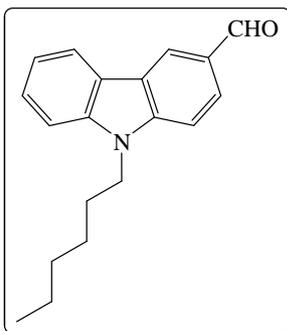
**9-Гексил-9H-карбазол (24)** [155]. NaOH (20 г, 0.5 моль) добавляли к смеси карбазола (3.34 г, 0.02 моль) и 1-бромгексана (3.29 г, 0.02 моль) в 65 мл ДМСО. Реакционную смесь перемешивали в течение 48 ч при комнатной температуре, выливали в холодную воду и экстрагировали метиленхлоридом (водный слой подкисляли и многократно экстрагировали). Объединенные органические слои промывали водой для удаления ДМСО, растворитель выпаривали. Полученный продукт использовали без дополнительной очистки Выход 80%, белое твердое соединение, т.пл = 59-60°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 0.78 (т, 3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 6.9$ ), 1.23 (м, 6H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}$ ), 1.77 (пент, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ,  $J = 7.2$ ), 4.18 (т, 2H,  $\text{NCH}_2$ ,  $J = 6.9$ ), 7.14 (т, 2H, карбазол,  $J = 7.8$ ), 7.31 (д, 2H, Cz,  $J = 8.1$ ), 7.37 (т, 2H, карбазол,  $J = 6.9$ ), 8.01 (д, 2H, карбазол,  $J = 8.1$ ). Совпадает с литературными данными [228].



**9-Гексил-9H-карбазол (24)** [155]. NaOH (20 г, 0.5 моль) добавляли к смеси карбазола (3.34 г, 0.02 моль) и 1-бромгексана (3.29 г, 0.02 моль) в 65 мл ДМСО. Реакционную смесь перемешивали в течение 48 ч при комнатной температуре, выливали в холодную воду и экстрагировали метиленхлоридом (водный слой подкисляли и многократно экстрагировали). Объединенные органические слои промывали водой для удаления ДМСО, растворитель выпаривали. Полученный продукт

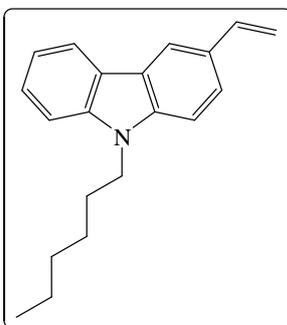
использовали без дополнительной очистки Выход 80%, белое твердое соединение, т.пл = 59-60°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 0.78 (т, 3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 6.9$ ), 1.23 (м, 6H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}$ ), 1.77 (пент, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ,  $J = 7.2$ ), 4.18 (т, 2H,  $\text{NCH}_2$ ,  $J = 6.9$ ), 7.14 (т, 2H, карбазол,  $J = 7.8$ ), 7.31 (д, 2H, Cz,  $J = 8.1$ ), 7.37 (т, 2H, карбазол,  $J = 6.9$ ), 8.01 (д, 2H, карбазол,  $J = 8.1$ ). Совпадает с литературными данными [228].

**9-Гексил-9H-карбазол-3-карбальдегид (25)** [156]. 9-Гексил-9H-карбазол **24** (6 г, 23.88 ммоль) растворяли в 1,2-дихлорэтано (50 мл) в трехгорлой круглодонной колбе, добавляли ДМФА (2.8 г, 38.3 ммоль) и смесь охлаждали на ледяной бане. К раствору прикапывали  $\text{POCl}_3$  (8 г, 52.17 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при 80°C в



течении 6 часов. Через 6 ч реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и выливали в воду. Органическую фракцию отделяли, а водный слой экстрагировали дихлорметаном, сушили над  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и концентрировали. Сырой продукт очищали колоночной хроматографией, элюент гексан-дихлорметан 3:1. Выход 73%, белое твердое вещество,  $t_{\text{пл}} = 86-88^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 0.85 (т, 3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 8.3$ ), 1.24-1.40 (м, 6H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ), 1.82-1.92 (кв, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}-$ ,  $J = 8$ ), 4.32 (т, 2H,  $\text{N}-\text{CH}_2$ ,  $J = 8.3$ ), 7.31 (т, 1H, карбазол,  $J = 8.3$ ), 7.40-7.43 (д, 1H, карбазол,  $J = 8.1$ ), 7.47 (т, 1H, карбазол,  $J = 8.7$ ), 7.98, 8.00 (д, 1H, карбазол,  $J = 8.7$ ), 8.07 и 8.10, 8.13 и 8.16 (д.д, 1H, карбазол,  $J = 8.1$ ), 8.60 (с, 1H, карбазол), 10.08 (с, 1H, CHO). Совпадает с литературными данными [229].

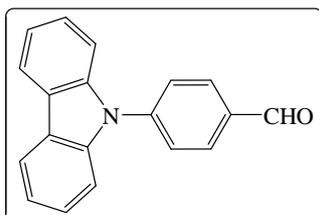
**9-Гексил-3-винил-9H-карбазол (26)** [157].  $t\text{-BuOK}$  (1.75 г, 15.6 ммоль) добавляли в



раствор трифенилметилфосфоний иодида (1.75 г, 19.5 ммоль) в безводном ТГФ (40 мл). После чего, смесь перемешивали 20 минут при комнатной температуре и при  $0^\circ\text{C}$  добавляли 9-гексил-9H-карбазол-3-карбальдегид **25**, затем смесь перемешивали 2 ч при комнатной температуре. По окончании реакции смесь выливали в 300 мл воды и экстрагировали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , органическую фазу объединяли, промывали раствором соли и сушили над безводным

$\text{MgSO}_4$  и отгоняли растворитель. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент - петролейный эфир. Выход 76%. бесцветное масло.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 0.84 (т, 3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 8.3$ ), 1.24-1.37 (м, 6H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ), 1.8-1.89 (кв, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}-$ ,  $J = 8$ ), 4.27 (т, 2H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ,  $J = 8.3$ ), 5.16, 5.19 (д, 1H,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $J = 12$ ), 5.73, 5.78 (д, 1H,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $J = 19.6$ ), 6.85-6.94 (м, 1H,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 7.18-7.25 (м, 2H, карбазол), 7.32-7.39 (м, 2H, карбазол), 7.42, 7.45 (д, 1H, карбазол,  $J = 7.6$ ), 7.55, 7.57 (д, 1H, карбазол,  $J = 8.3$ ), 8.10 (с, 1H, карбазол). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 278.19 (21.9)  $[\text{M}+1\text{H}]^+$ , 277.18 (100)  $[\text{M}]^+$ , 206.05 (100), 204.1 (12.3). Совпадает с литературными данными [230].

**4-(9H-Карбазол-9-ил)бензальдегид (27)** [158]. В колбу, снабженную мешалкой

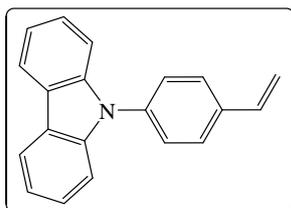


загружали карбазол (0.16 г, 1 ммоль), 4-фторбензальдегид (0.12 г, 1 ммоль) и *tert*-бутилат калия (0.22 г, 2 ммоль) в 50 мл безводного ДМФА. Смесь нагревали при  $110^\circ\text{C}$  в течение 36 ч, затем охлаждали до комнатной температуры и выливали в ледяную воду. Водный слой экстрагировали дихлорметаном и

органический слой дважды промывали холодной водой. Органический растворитель отгоняли, а полученный остаток очищали на хроматографической колонке на силикагеле,

используя хлороформ-гексан (1:3) в качестве элюента. Выход 65%, бледно-желтое кристаллическое соединение, т.пл. 160-162 °С.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 7.32 (т, 2H, карбазол,  $J = 8.1$ ), 7.43 (т, 2H, карбазол,  $J = 6.9$ ), 7.50 (д, 2H, карбазол,  $J = 7.8$ ), 7.57, 7.59 (д, 2H,  $p\text{-C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 8$ ), 7.90, 7.93 (д, 2H,  $p\text{-C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 9.6$ ), 8.12, 8.15 (д, 2H, карбазол,  $J = 8.6$ ), 9.97 (с, 1H, CHO). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 272.1 (20.3)  $[\text{M}^+ + 1\text{H}]^+$ , 271.1 (100)  $[\text{M}]^+$ , 270.1 (55)  $[\text{M}^+ - 1\text{H}]^+$ , 242.1 (24.1), 241.1 (40.8), 240.1 (11). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1679 (C=O). Совпадает с литературными данными [158].

**9-(4-Винилфенил)-9H-карбазол (28)** [154]. Смесь 4-(9H-карбазол-9-ил)бензальдегида **27**

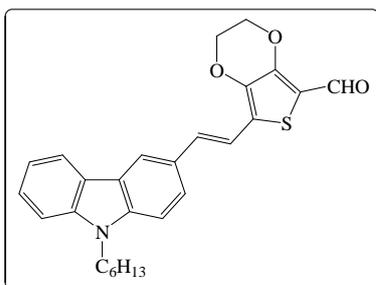


(2.71 г, 10 ммоль), *tert*-бутилата калия (1.68 г, 15 ммоль) и  $\text{CH}_3\text{PPh}_3\text{Br}$  (4.28 г, 12 ммоль) в сухом ТГФ (100 мл) в атмосфере аргона перемешивали в течение 24 ч. Полученную смесь выливали в воду и экстрагировали дихлорметаном, органический слой отгоняли. Полученный продукт очищали колоночной хроматографией, используя смесь

петролейного эфира и дихлорметана (объемное соотношение 5:1) в качестве элюент. Выход 90%, белое твердое соеддинение, т.пл. 155-157°С.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 5.33, 5.37 (д, 1H,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ,  $J = 12$ ), 5.81, 5.87 (д, 1H,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ,  $J = 19.6$ ), 6.77-6.89 (кв, 1H,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ,  $J = 12.3$ ), 7.27 (т, 2H, карбазол,  $J = 8.3$ ), 7.25, 7.28 (д, 2H, карбазол,  $J = 9$ ), 7.41 (т, 2H, карбазол,  $J = 6.6$ ), 7.50, 7.53 (д, 2H,  $p\text{-C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 9.3$ ), 7.61, 7.63 (д, 2H,  $p\text{-C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 7.3$ ), 8.12, 8.14 (д, 2H, карбазол,  $J = 8.3$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 270.1 (21.95)  $[\text{M} + 1\text{H}]^+$ , 269.1 (100)  $[\text{M}]^+$ , 268.1 (10.89)  $[\text{M} - 1\text{H}]^+$ , 267.1 (11.34). Совпадает с литературными данными [154].

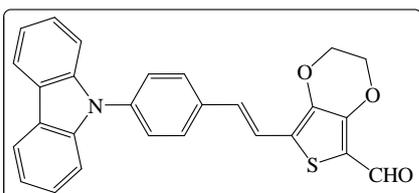
**Синтеза альдегидов 29-30** (общая методика) выполнен по методике, описанной в [159]. Смесь 5-бром-3,4-этилендиокситиофен-2-карбальдегида **13** (0.26 г, 1.1 ммоль), соответствующего винил-9H-карбазол **26** или **28** (1.1 ммоль), тетрабутиламмоний бромида (0.02 г, 0.067 ммоль),  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (0.05 г, 0.22 ммоль), ацетата натрия (0.41 г, 5.7 ммоль) в 8 мл ДМФА дегаэрировали аргоном в течение 10 мин, после чего нагревали при 100°С в атмосфере аргона в течение 48 ч, затем охлаждали и фильтровали. Фильтрат выливали в дистиллированную воду и экстрагировали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , объединенные органические слои сушили б/в  $\text{MgSO}_4$  и концентрировали при пониженном давлении. Сырой продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент -  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

**5-[(9-Гексил-9H-карбазол-3-ил)этэнил]-(3,4-этилендиокси)тиофено-2-ил-2-карбальдегид (29)**. Выход 58%. желтое медленно кристаллизующееся соединение.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 0.85 (т, 3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 7.3$ ), 1.23-1.40 (м, 6H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ), 1.80-1.90 (кв, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}-$ ,  $J = 7.6$ ), 4.22-4.27 (м, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.28-4.32 (м, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.38 (т, 2H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ,  $J = 8.3$ ), 7.17 (т, 1H, карбазол,  $J = 10.6$ ), 7.19,



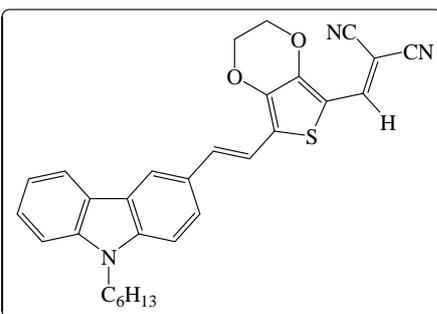
7.22 (д, 1H, карбазол,  $J = 8.6$ ), 7.23 (т, 1H, карбазол,  $J = 7.6$ ), 7.31, 7.35 (д, 1H, карбазол,  $J = 8.3$ ), 7.36, 7.40 (д, 1H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ,  $J = 12.3$ ), 7.44, 7.46 (д, 1H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ,  $J = 13.3$ ), 7.60, 7.63 (д, 1H, карбазол,  $J = 9.3$ ), 8.03, 8.05 (д, 1H, карбазол,  $J = 10$ ), 8.20 (с, 1H, карбазол), 9.87 (с, 1H, CHO).

**5-{2-[4-(9H-Карбазол-9-ил)фенил]этэнил}-3,4-этилендиокситиофен-2-карбальдегид (30)**



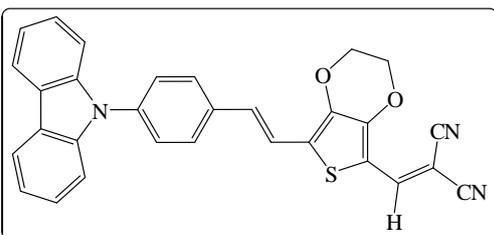
[210]. Выход 61%, желтое твердое вещество, т.пл. 117-119°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 4.27 (м, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.37 (м, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) 7.33 (м, 8H, карбазол,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 7.56 (д, 2H,  $p\text{-C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 9.3$ ), 7.71 (д, 2H,  $p\text{-C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 9.3$ ), 8.13 (д, 2H, карбазол,  $J = 8.6$ ), 9.91 (с, 1H, CHO). Найдено, %: С 74.17; Н 4.41; N 3.25; S 7.40.  $\text{C}_{26}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}$ . Вычислено, %: С: 74.12; Н: 4.38; N: 3.2; S: 7.33.

**({5-[(9-гексил-9H-карбазол-3-ил)этэнил]-(3,4-этилендиокси)тиофено-2-ил}метилен)-малонитрил (31) [212].**



Использована методика, аналогичная методике, описанной в [147]. Выход 54%, красное медленно кристаллизующееся вещество.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 0.87 (т, 3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 7.6$ ), 1.24-1.47 (м, 6H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ), 1.82-1.90 (кв, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}-$ ,  $J = 7.6$ ), 4.29-4.31 (м, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.39-4.43 (м, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 7.18, 7.23 (д, 1H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ,  $J = 17$ ), 7.36, 7.42 (д, 1H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ,  $J = 18$ ), 7.39 (т, 1H, карбазол, 9.3), 7.44, 7.48 (д, 1H, карбазол,  $J = 9.3$ ), 7.45 (т, 1H, карбазол,  $J = 9.3$ ), 7.51, 7.53 (д, 1H, карбазол,  $J = 9.3$ ), 7.62, 7.66 (д, 1H, карбазол,  $J = 9.3$ ), 7.80 (с, 1H,  $\text{CH}=\text{C}$ ), 8.09, 8.11 (д, 1H, карбазол,  $J = 8.6$ ), 8.24 (с, 1H, карбазол). Масс-спектр (прямой ввод) ES ( $m/z$ ): 494 (42.51),  $[\text{M}^+ + 1\text{H}]$ , 493 (100),  $[\text{M}^+]$ , 423 (13.76), 422 (35.46), 264 (11.93), 262 (10.25), 248 (11.03), 247 (14.57), 236 (10.53), 217 (20.93), 216 (14.49), 204 (12.78). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2221 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ).

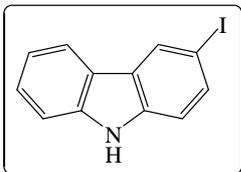
**[(5-{2-[4-(9H-карбазол-9-ил)фенил]этэнил}-3,4-этилендиокситиофен-2-ул)-метилен]малонитрил (32) [210].**



Использована методика, аналогичная методике, описанной в [147]. Выход 57%, красное твердое соединение, т.пл 257-259°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 4.38-4.40 (м, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.30-4.44 (м, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 7.33 (м, 8H, карбазол,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 7.59 (д, 2H,  $p\text{-C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 9.3$ ); 7.73 (д, 2H,  $p\text{-C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 10$ ); 8.85 (с, 1H,  $\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ ); 8.14 (д, 2H, карбазол,  $J = 8.6$ ). Элементный

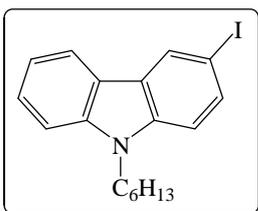
анализ: вычислено для  $C_{30}H_{19}N_3O_2S$  (485.56): %C 74.21; %H 3.94; %N 8.65; %S 6.60; найдено: %C 74.14; %H 3.99; %N 8.71; %S 6.55. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 2224 ( $C\equiv N$ ).

**3-Йод-9H-карбазол (33)** [162]. Карбазол (1.67 г, 0.01 моль) растворяли в 26 мл кипящей



ледяной уксусной кислоты и добавляли иодид калия (1.1 г). Раствор немного охлаждали и добавляли тонко измельченный иодат калия (1.6 г) а затем смесь кипятили приблизительно 10 минут, до тех пор, пока она не приобрела соломенный цвет. Горячий раствор декантировали из нерастворенного иодата калия и давали медленно остыть до  $45^\circ C$  и быстро отфильтровывали выделяющийся осадок, который перекристаллизовывали из ледяной уксусной кислоты или спирта. Выход 60%, белое твердое соединения, т.пл  $192-194^\circ C$ .  $^1H$  ЯМР (300 МГц,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 7.22 (т, 1H, карбазол,  $J = 8.3$ ), 7.40-7.43 (м, 3H, карбазол), 7.63, 7.66 (д, 1H, карбазол,  $J = 9.6$ ), 8.05, 8.08 (д, 1H, карбазол,  $J = 9$ ), 8.37 (с, 1H, карбазол). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 378.07 (19.7)  $[M+1H]^+$ , 377.06 (100)  $[M]^+$ , 306.95 (15.2), 306 (100), 179.1 (26.8), 178.05 (13.2). Совпадает с литературными данными [162].

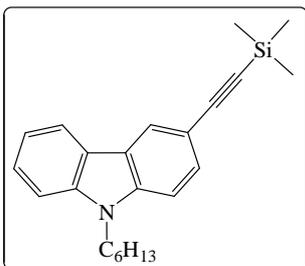
**9-Гексил-2-йод-9H-карбазол (34)** [155]. К перемешиваемому раствору 3-йод-9H-



карбазола **33** (0.27 г, 1.1 ммоль) в 3 мл ДМСО добавляли NaOH (0.40 г) и 1-бромгексан (0.16 г, 0.13 мл, 1.01 ммоль), полученную реакцию массу перемешивали при комнатной температуре в течение 48 ч, после чего выливали в воду и экстрагировали

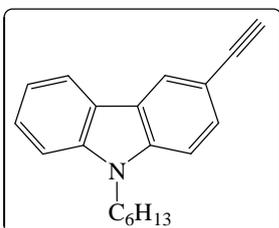
дихлорметаном, сушили б/в  $Na_2SO_4$ , удаляли растворитель, остаток чищали колоночной хроматографией на силикагел (элюент - гексан). Выход 61%, бежевое медленно кристаллизующееся соединение.  $^1H$  ЯМР (300 МГц,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 0.84 (т, 3H,  $CH_3$ ,  $J = 8$ ), 1.25-1.31 (м, 6H,  $-CH_2CH_2CH_2-$ ), 1.82 (кв, 2H,  $NCH_2CH_2$ ,  $J = 8.3$ ), 4.24 (т, 3H,  $NCH_2$ ,  $J = 7.6$ ), 7.16-7.22 (м, 2H, карбазол), 7.36, 7.39 (д, 1H, карбазол,  $J = 8.6$ ), 7.46 (т, 1H, карбазол,  $J = 8.6$ ), 7.66, 7.69 (д, 1H, карбазол, 9.3), 8.00, 8.03 (д, 1H, карбазол,  $J = 9$ ), 8.37 (д, 1H, карбазол). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 293.95 (13.8)  $[M+1H]^+$ , 293 (100)  $[M]^+$ , 166.05 (27.9), 139 (17.9). Совпадает с литературными данными [231].

**Синтез ((триметилсилил)этинил)-9H-карбазолов 35, 39 и 44** (общая методика) выполнен выполнен по методике, описанной в [163]. Смесь 1 ммоль соответствующего йод-9H-карбазола,  $Pd(PPh_3)Cl_2$  (0.035 г, 0.08 ммоль) и  $CuI$  (0.019 г, 0.1 ммоль) в 10 мл толуола деаэрировали аргоном 5 мин, добавляли триэтиламин (0.5 мл), после чего повторно деаэрировали аргоном в течение 20 мин, добавляли триметилсилилацетилен (0.225 г, 1.2 ммоль) и перемешивали при комнатной температуре 12 ч. Растворитель отгоняли, остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент – смесь петролейный эфир-дихлорметан (20:1).

**9-Гексил-3-((триметилсилил)этинил)-9H-карбазол (35)** [163]. Выход 41%. светло-

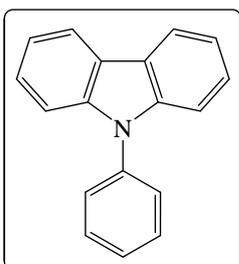
желтое медленно кристаллизующееся соединение.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 0.40 (с, 9H,  $(\text{CH}_3)_3$ ), 0.97 (т, 3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 7.6$ ), 1.38-1.51 (м, 6H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ), 1.97 (кв, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ,  $J = 7.6$ ), 4.38 (т, 3H,  $\text{NCH}_2$ ,  $J = 8$ ), 7.34 (т, 1H, карбазол,  $J = 8.3$ ), 7.40, 7.51 (д, 1H, карбазол,  $J = 9.3$ ), 7.48, 7.51 (д, 1H, карбазол,  $J = 9$ ), 7.57 (т, 1H, карбазол,  $J = 9$ ), 7.66, 7.68 (д, 1H, карбазол,  $J = 9.3$ ), 8.16, 8.18 (д, 1H, карбазол,  $J = 8.6$ ), 8.34 (с, 1H, карбазол). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 348.2 (31.0)  $[\text{M}+1\text{H}]^+$ , 347.2 (100)  $[\text{M}]^+$ , 332.15 (33.7), 277.05 (19.03), 276.1 (75.5), 130.5 (18.9). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2148 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ). Совпадает с литературными данными [232].

**Синтез этинил-9H-карбазолов 36, 40 и 45** (общая методика) выполнен по методике, описанной в [164]. Смесь 7.1 ммоль соответствующего ((триметилсилил)этинил)-9H-карбазола, KOH (1 г, 17.8 ммоль) в 200 мл метанола перемешивали при комнатной температуре в течение 3 ч, концентрировали и выливали в 500 мл 1 М раствора HCl, четырежды экстрагировали хлороформом, объединенные органические слои сушили б/в  $\text{MgSO}_4$ , концентрировали, остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент - петролейный эфир.

**9-Гексил-3-этинил-9H-карбазол (36)** [164]. Выход 88%, желтое медленно

кристаллизующееся соединение.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 0.84 (т, 3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 8$ ), 1.24-1.33 (м, 6H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ), 1.79-1.86 (кв, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ,  $J = 8.3$ ), 3.05 (с, 1H,  $\equiv\text{CH}$ ), 4.24 (т, 3H,  $\text{NCH}_2$ ,  $J = 7.6$ ), 7.24 (т, 1H, карбазол,  $J = 9$ ), 7.31, 7.34 (д, 1H, карбазол,  $J = 9.3$ ), 7.40 (т, 1H, карбазол,  $J = 9$ ), 7.44, 7.47 (д, 1H, карбазол  $J = 7.6$ ),

7.56, 7.59 (д, 1H, карбазол,  $J = 9.3$ ), 8.05, 8.07 (д, 1H, карбазол,  $J = 9$ ), 8.24 (с, 1H, карбазол). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 276.1 (22.1)  $[\text{M}+1\text{H}]^+$ , 275.15 (100)  $[\text{M}]^+$ , 205.1 (16.8), 204.1 (100), 176.05 (10.4).  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3260 ( $\equiv\text{CH}$ ), 2108 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ). Совпадает с литературными данными [232].

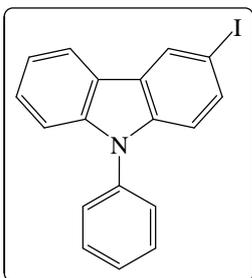
**9-(4-Фенил)-9H-карбазол (37)** [165]. Карбазол (1 г, 5.98 ммоль), йодбензол (1.24 г, 6.1

ммоль) Cu (1.16 г, 18.3 ммоль) и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (2.53 г, 19.3 ммоль) растворяли в ДМФА (12 мл) и перемешивали в течении ночи при  $140^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона. После окончания реакции, смесь выливали в насыщенный раствор NaCl и экстрагировали дихлорметаном. Органическую фазу объединяли, сушили над  $\text{MgSO}_4$  и отгоняли.

Продукт очищали колоночной хроматографией с использованием смеси гексан-этилацетат (9:1). Выход 56%, белое твердое соединение, т.пл.  $91-95^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 7.26 (т, 2H, карбазол,  $J = 9.6$ ), 7.25, 7.27 (д, 2H, карбазол,  $J = 8.3$ ), 7.37-7.46 (м,

5H, карбазол, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.52-7.60 (м, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 8.11, 8.14 (д, 2H, карбазол, *J* = 8.3). Совпадает с литературными данными [166]

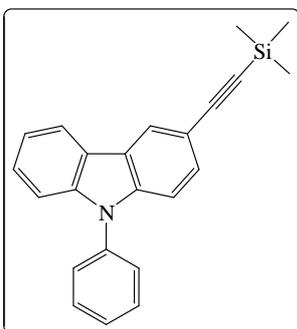
**3-Йод-9-фенил-9H-карбазол (38)** [166]. Карбазол (2.43 г, 0.01 моль) добавляли в 80%



уксусную кислоту (100 мл) и добавляли йод (1.35 г, 5.5 ммоль) и H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub> (0.35 г, 1.46 ммоль). Полученную смесь перемешивали при 80°C в течении 2 часов в инертной атмосфере. По окончании реакции смесь экстрагировали 50 мл диэтилового эфира, органический слой объединяли и сушили над MgSO<sub>4</sub>. Продукт очищали колоночной хроматографией, используя в качестве элюента использовали. Выход

87%, бежевое медленно кристаллизующееся соединение. <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., *J*, Гц): <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., *J*, Гц): 7.15 (т, 1H, карбазол, *J* = 7.15), 7.21, 7.23 (д, 1H, карбазол, *J* = 7.15), 7.30-7.38 (м, 2H, карбазол, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.41-7.47 (м, 3H, карбазол, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.48, 7.51 (д, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *J* = 7.5), 7.92, 7.94 (д, 1H, карбазол, *J* = 7.94), 7.99, 8.01 (д, 1H, карбазол, *J* = 8.01), 8.34 (с, 1H, карбазол). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 370 (20.7) [M+1H]<sup>+</sup>, 369 (100) [M]<sup>+</sup>, 368 (12.4), 241.1 (18.7), 240.05 (14.4), 239.1 (11.1), 120.55 (13.1). Совпадает с литературными данными [167]

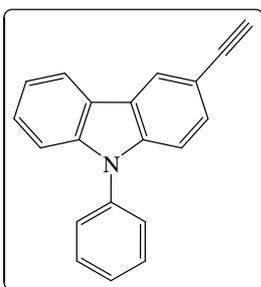
**9-Фенил-3-((триметилсилил)этинил)-9H-карбазол (39)** [163]. Выход 79%, желто-



коричневое медленно кристаллизующееся соединение. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., *J*, Гц): 0.28 (с, 9H, CH<sub>3</sub>), 7.28 (т, 1H, карбазол, *J* = 9), 7.27, 7.30 (д, 1H, карбазол, *J* = 9.3), 7.35-7.41 (м, 2H, карбазол, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.44-7.54 (м, 5H, карбазол, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.57, 7.60 (д, 1H, карбазол, *J* = 8.3), 8.08, 8.11 (д, 1H, карбазол, *J* = 8.6), 8.26 (с, 1H, карбазол). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 340.15 (25.1) [M+1H]<sup>+</sup>, 339.14 (100) [M]<sup>+</sup>, 325.1 (29.5), 324.1 (100), 162.05 (21.0). ИК

спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 2149 (C≡C).

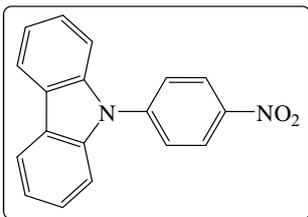
**9-Фенил-3-этинил-9H-карбазол (40)** [164]. Выход 75%, желто-коричневое медленно



кристаллизующееся соединение. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., *J*, Гц): 3.08 (с, 1H, ≡CH), 7.30 (т, 1H, карбазол, *J* = 8.3), 7.30, 7.33 (д, 1H, карбазол, *J* = 10), 7.39-7.54 (м, 7H, карбазол, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.58, 7.60 (д, 1H, карбазол, *J* = 8.3), 8.10, 8.12 (д, 1H, карбазол, *J* = 8.6), 8.29 (с, 1H, карбазол). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 268.1 (22.4) [M+1H]<sup>+</sup>, 267.1 (100) [M]<sup>+</sup>, 266.1 (14.4) [M<sup>+</sup>-1H]<sup>+</sup>, 265.05 (19.1). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>:

3307 (≡CH), 2104 (C≡C).

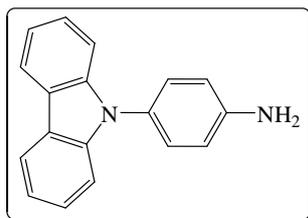
**9-(4-Нитрофенил)-9H-карбазол (41)** [167]. Раствор карбазола (3.34 г, 0.02 моль) и *трет.*-



бутилата калия (2.24 г, 0.02 моль) в 70 мл сухого ДМФА нагревали при 110°C в течение 30 мин, после чего добавляли 4-фторнитробензол (2.82 г, 2.12 мл, 0.02 моль) и грели при этой же температуре в течение 36 часов, охлаждали до комнатной температуры, выливали в воду со льдом, выпавший осадок

отфильтровывали и очищали промыванием большим количеством метанола. Выход 86%, желтое кристаллическое соединение, т.пл. 208-210°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., J, Гц): 7.33 (т, 2H, карбазол, J = 8), 7.43 (д, 2H, карбазол, J = 9), 7.47 (т, 2H, карбазол, J = 9), 7.78 (д, 2H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, J = 8.6), 8.13 (д, 2H, карбазол, J = 8.3), 8.44 (д, 2H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, J = 8.6). Масс-спектр, *m/z* (I<sub>отн.</sub>, %): 289 (20.5) [M+1H]<sup>+</sup>, 288 (100) [M]<sup>+</sup>, 242 (46.1), 241 (75.6), 240 (13.3), 120 (12.6). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1591 (NO<sub>2</sub>). Совпадает с литературными данными [233].

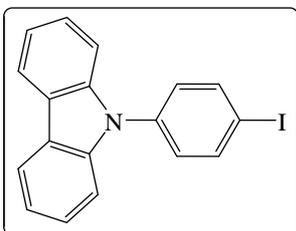
**9-(4-Аминофенил)-9H-карбазол (42)**. [168]. Смесь 9-(4-нитрофенил)-9H-карбазола **41**



(1.98 г, 6.9 ммоль) и SnCl<sub>2</sub>\*2H<sub>2</sub>O (42,1 ммоль) в этиловом спирте (25 мл) нагревали до 70°C в течение 4.5 часов, затем охлаждали до комнатной температуры, добавляли 1М раствор NaOH до pH~12, экстрагировали этилацетатом, органический слой объединяли,

сушили над MgSO<sub>4</sub>, растворитель удаляли, остаток очищали колоночной хроматографией, элюент - дихлорметан. Выход 53%, коричневое масло. <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., J, Гц): 3.86 (с, уш. NH<sub>2</sub>), 6.85 (д, 2H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, J = 9.0) 7.24 (т, 2H, карбазол, J = 8.3), 7.29 (т, 2H, карбазол, J = 9.3) 7.37 (д, 2H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, J = 7.6) 8.12 (д, 2H, карбазол, J = 8.3). Масс-спектр, *m/z* (I<sub>отн.</sub>, %): 259 (20.5) [M+1H]<sup>+</sup>, 258 (100) [M]<sup>+</sup>, 257 (17.4) [M-1H]<sup>+</sup>, 256 (9.21) [M-2H]<sup>+</sup>. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3416, 3351 (NH<sub>2</sub>). Совпадает с литературными данными [169].

**9-(4-Йодфенил)-9H-карбазол (43)** [169]. Раствор, содержащий 9-(4-аминофенил)-9H-

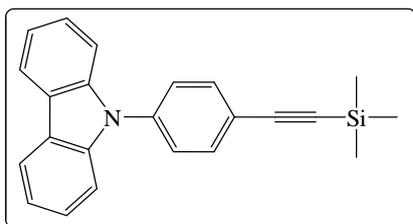


карбазол **42** (4.08 г, 15.8 ммоль), в смеси 40 мл диоксана и 60 мл воды, подкисленной 5 мл конц. HCl охлаждали до 3-5°C, затем, при энергичном перемешивании по каплям добавляли раствор NaNO<sub>2</sub> (1.3 г, 18.7 ммоль) в 5 мл воды. Охлаждение убирали и к суспензии соли диазония довалялри раствор KI (5.2 г, 31.3 ммоль) в 10 мл

воды и нагревали до 70-80°C. Цвет раствора менялся от оранжевого до темно-коричневого и выделялся NO<sub>2</sub>. После 30 минут нагревания, смесь охлаждали до комнатной температуры и добавляли раствор 1 г Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 1 г Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в 5 мл воды, в результате образовывался коричневый раствор. Смесь отфильтровывали, маточный раствор экстрагировали хлороформом, органическую фазу отгоняли, сырой продукт очищали

колоночной хроматографией, элюент петролейный эфир-дихлорметан (5:1). Выход 72%, белое кристаллическое соединения, т.пл 139-141°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 8.11, 8.13 (д, 2Н, карбазол,  $J = 8.6$ ), 7.69, 7.72 (д, 2Н,  $p\text{-C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 9.6$ ), 7.56, 7.59 (д, 2Н,  $p\text{-C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 8.6$ ), 7.40 (т, 2Н, карбазол,  $J = 7.3$ ), 7.367, 7.39 (д, 2Н, карбазол,  $J = 7.6$ ), 7.28 (т, 2Н, карбазол,  $J = 8$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 370 (21.1)  $[\text{M}+1\text{H}]^+$ , 369 (100)  $[\text{M}]^+$ , 242.05 (18.3), 241.05 (41.1), 120.7 (17.0). Совпадает с литературными данными [169].

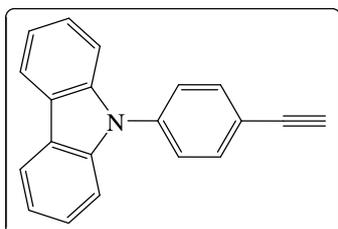
**9-(4-(2-Триметилсилилэтинил)фенил)-9H-карбазол (44)** Получено по методике,



близкой к методике, описанной в [163]. Выход 72%, белое твердое соедниение, т.пл.149-151°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 0.28 (с, 9Н,  $\text{CH}_3$ ), 7.72 (т, 2Н, карбазол,  $J = 9$ ), 7.26, 7.29 (д, 2Н, карбазол,  $J = 8.3$ ), 7.39 (т, 2Н, карбазол,  $J = 9$ ), 7.49, 7.52 (д, 2Н,  $p\text{-C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 10$ ), 7.67,

7.70 (д, 2Н,  $p\text{-C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 9.3$ ), 8.11, 8.13 (д, 2Н, карбазол,  $J = 8.6$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 340.15 (30.9)  $[\text{M}+1\text{H}]^+$ , 339.2 (100)  $[\text{M}]^+$ , 325.05 (18.8), 324.15 (63.3), 162.05 (18.8). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2157 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ). Совпадает с литературными данными [234].

**9-(4-Этинилфенил)-9H-карбазол (45)** Получены по методике, близкой к методике,



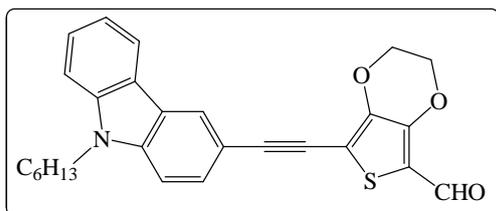
описанной в [164]. Выход 86%, белое твердое соединие.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 3.17 (с, 1Н,  $\equiv\text{CH}$ ), 7.28 (т, 2Н, карбазол,  $J = 8.6$ ), 7.27, 7.30 (д, 2Н, карбазол,  $J = 9$ ), 7.40 (т, 2Н, карбазол,  $J = 9$ ), 7.52, 7.55 (д, 2Н,  $p\text{-C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 9.6$ ), 7.70, 7.73 (д, 2Н,  $p\text{-C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 9.3$ ), 8.11, 8.14 (д, 2Н, карбазол,  $J = 8.6$ ).

Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 268.05 (21.8)  $[\text{M}+1\text{H}]^+$ , 267.05 (100)  $[\text{M}]^+$ , 266.1 (14.4)  $[\text{M}-1\text{H}]^+$ , 265 (53.4). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3261 ( $\equiv\text{CH}$ ), 2112 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ). Совпадает с литературными данными [234].

**Синтез альдегидов по реакции кросс-сочетания Соногаширы** (общая методика) выполнен по методике, описанной в [170]. Смесь соответствующего этинил-9H-карбазола **36**, **40** или **45** (0.37 ммоль), 5-бром-3,4-этилендиокситиофен-2-карбальдегида **13** (0.09 г, 0.39 ммоль), 3 мг  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (0.004 ммоль) и 1 мг  $\text{CuI}$  (0.01 ммоль) в 20 мл смеси триэтиламина и ТГФ (соотношение 2:1) кипятили в атмосфере аргона в течение 24 ч, после чего растворитель удаляли, добавляли воду и экстрагировали дихлорметаном. Объединенные органические вытяжки сушили б/в  $\text{MgSO}_4$ , растворитель удалили, остаток очищали колоночной хроматографией, элюент - дихлорметан.

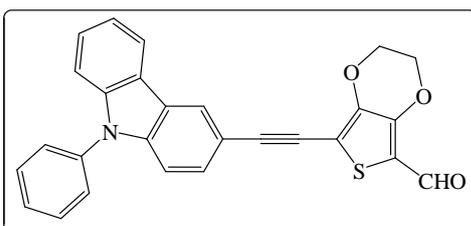
**5-[(9-Гексил-9H-карбазол-3-ил)этинил]-(3,4-этилендиокси)тиофено-2-ил-2-**

**карбальдегид ид (46)**. Выход. 54%, желтое медленно кристаллизующееся соединение.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 0.85 (т, 3Н,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 7.3$ ), 1.24-1.31 (м, 6Н, -



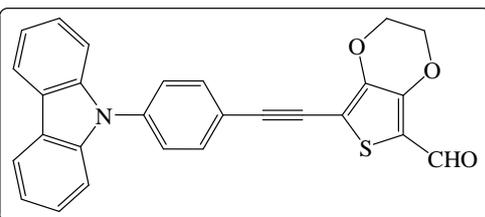
CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 1.84-1.92 (кв, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>,  $J = 8.3$ ), 4.25-4.29 (м, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 4.35-4.37 (м, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 4.39 (т, 3H, NCH<sub>2</sub>,  $J = 7.6$ ), 7.18 (т, 1H, карбазол,  $J = 8$ ), 7.35, 7.37 (д, 1H, карбазол,  $J = 9.6$ ), 7.40 (т, 1H, карбазол,  $J = 8.3$ ), 7.46, 7.48 (д, 1H, карбазол,  $J = 8.6$ ), 7.76, 7.79 (д, 1H, карбазол,  $J = 8.6$ ), 8.06, 8.08 (д, 1H, карбазол,  $J = 9$ ), 8.30 (с, 1H, карбазол), 9.90 (с, 1H, CHO). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2202 (C≡C).

#### 5-[(9-Фенил-9H-карбазол-3-ил)этинил]-(3,4-этилендиокси)тиофено-2-ил-2-



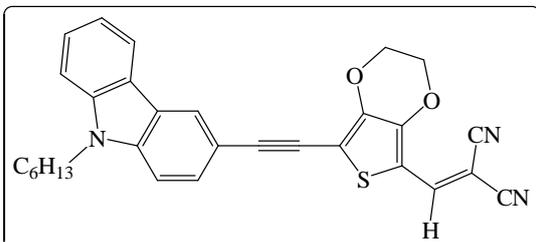
**карбальдегид (47)** м. Выход 72%, желтое твердое соединение, т.пл. 102-104°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 4.31-4.34 (м, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 4.37-4.39 (м, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 7.29 (т, 1H, карбазол,  $J = 8.6$ ), 7.30, 7.34 (д, 1H, карбазол,  $J = 9.6$ ), 7.35-7.42 (м, 2H, карбазол, 4-фенил), 7.56, 7.59 (д, 1H, карбазол,  $J = 8$ ), 7.60, 7.63 (д, 1H, карбазол,  $J = 8$ ), 7.44-7.58 (м, 4H, фенил), 8.10, 8.12 (д, 1H, карбазол,  $J = 8.6$ ), 8.33 (с, 1H, карбазол), 9.90 (с, 1H, CHO). <sup>13</sup>C ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 64.83, 65.15, 80.22, 99.69, 109.95, 110.11, 110.13, 113.16, 117.56, 120.50, 120.65, 122.82, 123.47, 124.32, 126.62, 127.13, 127.93, 129.56, 130.01, , 137.13, 141.06, 143.09, 147.60, 156.13, 179.38. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 2221 (C≡N), 2202 (C≡C).

#### 5-{2-[4-(9H-Карбазол-9-ил)фенил]этинил}3,4-этилендиокситиофен-2-карбальдегид



**(48)**. Выход 54%, желто-оранжевое твердое вещество, т. пл. 224-226°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 4.22-4.26 (м, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 4.31-4.34 (м, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 7.28 (т, 2H, карбазол,  $J = 9$ ); 7.26, 7.29 (д, 2H, карбазол,  $J = 8.3$ ); 7.40 (т, 2H, карбазол,  $J = 9$ ); 7.56, 7.58 (д, 2H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  $J = 9.6$ ), 7.74, 7.76 (д, 2H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  $J = 9.3$ ); 9.91 (с, 1H, CHO). <sup>13</sup>C ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 64.32, 65.25, 80.22, 99.69, 108.76, 109.67, 118.24, 120.35, 120.87, 123.63, 126.08, 126.76, 133.17, 138.42, 140.37, 143.83, 147.43, 179.50.

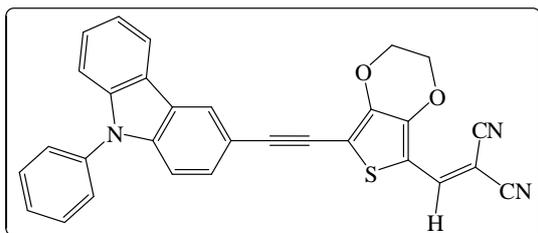
#### {5-[(9-Гексил-9H-карбазол-3-ил)этинил]-(3,4-этилендиокси)тиофено-2-ил}-



**метилен)-малононитрил (49)** [212]. Получено по методике, близкой к методике, описанной в [147]. Выход 46%, красного медленно кристаллизующееся соединение. <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>

,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 0.88 (т, 3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 8$ ), 1.23-1.30 (м, 6H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ), 1.81-1.87 (кв, 2H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ,  $J = 8.3$ ), 4.24-4.27 (м, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.36-4.39 (м, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 7.38 (т, 1H, карбазол,  $J = 8$ ), 7.40, 7.24 (д, 1H, карбазол,  $J = 8.6$ ), 7.50 (т, 1H, карбазол,  $J = 9.6$ ), 7.67, 7.70 (д, 1H, карбазол,  $J = 9.6$ ), 7.79, 7.81 (д, 1H, карбазол,  $J = 9$ ), 7.89 (с, 1H,  $\text{CH}=\text{C}$ ), 8.06, 8.08 (д, 1H, карбазол,  $J = 7.6$ ), 8.29 (с, 1H, карбазол). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ .

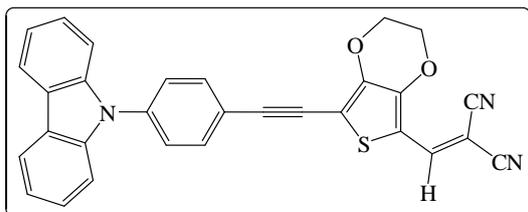
**{5-[(9-Фенил-9H-карбазол-3-ил)этинил]-(3,4-этилендиокси)тиофено-2-**



**ил}метилен)-малонитрил (50) [212].**

Получено по методике, близкой к методике, описанной в [147]. Выход 67%, темно-красное твердое соединение, т.пл. 262-264°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 4.31-4.35 (м, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.37-4.39 (м, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 7.29-7.46 (м, 4H, карбазол, фенил), 7.52, 7.54 (д, 2H, фенил,  $J = 9.3$ ), 7.54 (т, 2H, фенил,  $J = 8.6$ ), 7.56, 7.59 (д, 1H, карбазол  $J = 9$ ), 7.61, 7.64 (д, 1H, карбазол,  $J = 8.6$ ), 7.83 (с, 1H,  $\text{CH}=\text{C}$ ), 8.11, 8.13 (д, 1H, карбазол,  $J = 8.3$ ), 8.33 (с, 1H, карбазол).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 64.80, 65.65, 77.27, 104.50, 106.07, 110.17, 110.24, 112.71, 120.52, 120.78, 124.52, 126.76, 127.11, 128.03, 129.56, 130.05, 136.95, 144.92, 145.02, 152.79, 156.32, 157.25, 168.02, 179.13. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2223 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 2189 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ). Масс-спектр (прямой ввод) ES ( $m/z$ ): 484 (33.02) [ $\text{M}+1\text{H}$ ], 483 (100) [ $\text{M}^+$ ], 310 (38.11), 278 (28.73), 242 (13.08), 155 (11.22).

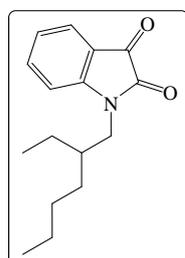
**[(5-{2-[4-(9H-Карбазол-9-ил)фенил]этинил}-3,4-этилендиокситиофен-2-ул)-**



**метилен]-малонитрил (51) [212].** Получено

по методике, близкой к методике, описанной в [147]. Выход 67%, оранжевое кристаллическое соединение, т.пл 251-253°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 4.40 (м, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 7.30 (т, 2H, карбазол,  $J = 8.6$ ), 7.38, 7.41 (д, 2H, карбазол,  $J = 9$ ), 7.43 (т, 2H, карбазол,  $J = 8$ ), 7.59, 7.62 (д, 2H,  $p\text{-C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 9.6$ ), 7.74, 7.77 (д, 2H,  $p\text{-C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 9.3$ ), 7.86 (с, 1H,  $\text{CH}=\text{C}$ ), 8.12, 8.14 (д, 2H, карбазол,  $J = 8.3$ ). Масс-спектр (прямой ввод) ES ( $m/z$ ): 484 (34.48) [ $\text{M}+1\text{H}$ ] $^+$ , 483 (100) [ $\text{M}$ ] $^+$ , 310 (20.96), 278 (21.39), 242 (13.43), 155 (19.75). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2220 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 2194 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ )

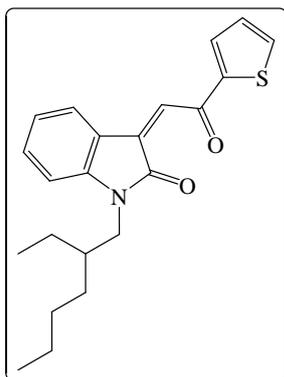
**1-(2-Этилгексил)изатин (52) [175].** К раствору 2-этилгексилбромида (1.12 г, 6.0 ммоль) в



30 мл ДМФА добавляли изатин (0.74 г, 5.0 ммоль) и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (1.04 г). Смесь перемешивали при 50°C в течение 12 ч, затем растворитель удаляли при пониженном давлении, остатки растворяли в  $\text{CHCl}_3$  (100 мл), промывали

водой и раствором соли, затем сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Растворитель отгоняли, сырой продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент - смесь петролейного эфира и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , соотношением 2:1. Выход, 65%, оранжевое медленно кристаллизующееся соединение.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 0.84 (т, 3Н,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 8.3$ ), 0.93 (т, 3Н,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 8$ ), 1.28-1.40 (м, 8Н), 1.77-1.85 (м, 1Н), 3.57, 3.60 (д, 2Н,  $\text{NCH}_2$ ,  $J = 8.3$ ), 6.84, 6.87 (д, 1Н, изатин,  $J = 8.6$ ), 7.09 (т, 1Н, изатин,  $J = 8.3$ ), 7.55 (т, 1Н, изатин,  $J = 9$ ), 7.57, 7.59 (д, 1Н, изатин,  $J = 8.3$ ). Соплассуется с литературными данными [176].

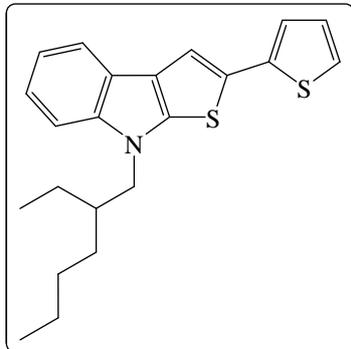
**1-(2-Этилгексил)-3-(2-оксо-2-(тиофен-2-ил)этилиден)индолин-2-он (54)** [172]. Раствор



1-(2-этилгексил)изатина **52** (0.77 г, 3 ммоль), ацетилтиофена (0.38 г, 3 ммоль) и *N,N*-диэтиламина (0.062 мл, 0,6 ммоль) в 15 мл  $\text{EtOH}$  перемешивали. при комнатной температуре в течение 48 ч, затем концентрировали при пониженном давлении с получением неочищенного аддукта, который затем, для чего к суспензии неочищенного аддукта в уксусной кислоте (3 мл) добавляли каплю соляной кислоты. Полученную смесь перемешивали при  $100^\circ\text{C}$  в течение 30 мин, охлаждали, выливали в воду и экстрагировали

дихлорметаном. Полученный халкон использовался в дальнейшем без дополнительной очистки. Выход 59%, густое красное масло,  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 0.87 (т, 3Н,  $J = 8.3$ ), 0.92 (т, 3Н,  $J = 8.3$ ), 1.35 (м, 8Н), 2.11 (м, 1Н), 4.06 (д, 2Н,  $J = 8.6$ ), 7.12 (т, 1Н,  $J = 4.3$ ), 7.02 (т, 1Н,  $J = 8.3$ ), 7.12 (т, 1Н,  $J = 4.3$ ), 7.17 (д, 1Н,  $J = 7.6$ ), 7.34 (д, 1Н,  $J = 7.6$ ), 7.36 (т, 1Н,  $J = 9$ ), 7.46 (с, 1Н), 7.74 (д, 1Н,  $J = 5.3$ ), 7.93 (д, 1Н,  $J = 4.6$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 369.05 (11.4)  $[\text{M}+2\text{H}]^+$ , 368.1 (25.8)  $[\text{M}+1\text{H}]^+$ , 367.1 (100)  $[\text{M}]^+$ , 270 (9.6), 269 (41.7), 268 (49.1), 256 (19.0), 255 (19.0), 158 (18.6), 130 (10.1), 129 (13.6), 111 (100), 97(11.4).

**8-(2-Этилгексил)-2-(тиофен-2-ил)-8Н-тиено[2,3-*b*]индол (55)** [172]. Реактив Лавессона

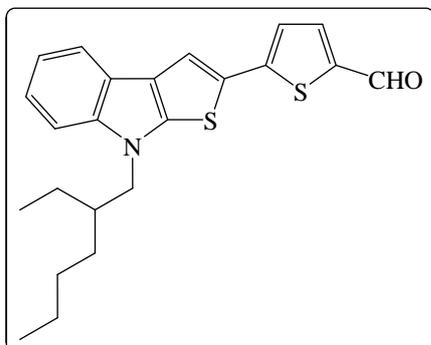


(0.40 мг, 1 ммоль) добавляли к раствору 1-(2-этилгексил)-3-(2-оксо-2-(тиофен-2-ил)этилиден)индолина- 2-она **54** (0.17 г, 1 ммоль) в сухом толуоле (5 мл), полученную смесь кипятили с обратным холодильником в течение часа, после чего концентрировали при пониженном давлении. Остаток растворяли в дихлорметане и фильтровали через слой силикагеля. Сырой продукт очищали колоночной

хроматографией на силикагеле, элюент - дихлорметан. Выход 59%, густое красно-оранжевое масло.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta$ : 0.84 (т, 3Н,  $J = 7.3$ ), 0.91 (т, 3Н,  $J = 8.6$ ), 1.35 (м, 8Н), 2.11 (м, 1Н), 4.04 (д, 2Н,  $J = 8.6$ ), 7.00 (т, 1Н,  $J = 5$ ), 7.06 (д, 1Н,  $J$

= 4.6), 7.13 (д, 1H,  $J = 4$ ), 7.16 (т, 1H,  $J = 7.3$ ), 7.25 (т, 1H,  $J = 7.6$ ), 7.34 (д, 1H,  $J = 9$ ), 7.46 (с, 1H), 7.77 (д, 1H,  $J = 7.6$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 367.1  $[M]^+$  (100), 368.2 (24), 369.1 (9), 369.2 (3), 370.1 (2).

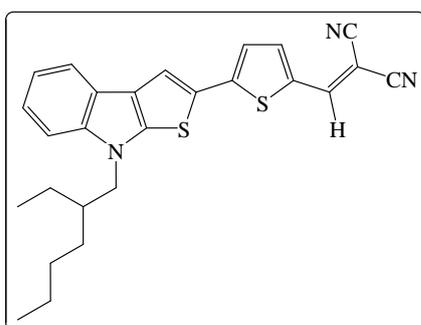
**5-{8-(2-Этилгексил)-8H-тиено[2,3-*b*]индол-2-ил}тиофен-2-карбальдегид (56) [156]**



$\text{POCl}_3$  (0.28 мл, 3 ммоль) добавляли к раствору ДМФА (0.37 мл, 3 ммоль) в сухом PhCl (10 мл). Раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин, после чего добавляли 8-(2-этилгексил)-2-(тиофен-2-ил)-8H-тиено[2,3-*b*]индол **55** (0.36 г, 1 ммоль) и нагревали при 50-60°C в течение 6 ч. Затем реакционную смесь выливали в ледяную воду (50 мл) и экстрагировали

органический слой дихлорметаном (3×30 мл). Объединенные органические слои сушили б/в  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и растворитель удаляли, сырой продукт очищали колоночной хроматографии, элюент - дихлорметан. Выход 79%, желтое твердое соединение.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 0.87 (т, 3H,  $J = 8.3$ ), 0.92 (т, 3H,  $J = 8.3$ ), 1.35 (м, 8H), 2.01 (м, 1H), 4.04, 4.06 (д, 2H,  $J = 8$ ), 7.16, 7.17 (д, 1H,  $J = 4.6$ ), 7.20 (т, 1H,  $J = 9$ ), 7.29 (т, 1H,  $J = 8.3$ ), 7.33, 7.36 (д, 1H,  $J = 8.6$ ), 7.63, 7.64 (д, 1H,  $J = 4.3$ ), 7.67 (с, 1H), 7.78, 7.81 (д, 2H,  $J = 8.3$ ), 9.81 (с, 1H, CHO). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 397.2 (12.9)  $[M+2H]^+$ , 396.2  $[M+1H]^+$ , 395.95  $[M]^+$  (100.0), (27.9), 297 (13.3), 296 (63.3), 283 (20.0).

**{[8-(2-Этилгексил)-8H-тиено[2,3-*b*]индол-2-ил]тиофен-2-**



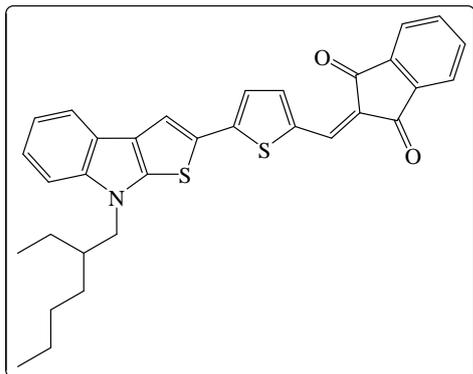
**илметилен}малононитрил (57) [215].** Использована методика, близкая к методике, описанной в [147]. Выход 70%, темно-красное твердое соединение, т.пл 104-106°C.

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 0.82 (т, 3H,  $J = 8$ ), 0.89 (т, 3H,  $J = 7.5$ ), 1.34 (м, 8H), 2.08 (м, 1H), 4.04 (д, 2H,  $J = 7.5$ ), 7.16 (д, 1H,  $J = 4.2$  Hz), 7.19 (т, 1H,  $J = 8$ ), 7.27 (д, 1H,  $J = 8.3$ ), 7.31 (т, 1H,  $J = 8$ ), 7.50 (д, 1H,  $J = 4.2$ ), 7.74 (с, 1H), 7.76 (д, 1H,  $J = 7.8$ ).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 10.6, 13.9, 22.6, 24.2, 28.7, 31.9, 39.1, 50.7, 74.1, 109.7, 113.8, 114.7, 119.2, 122.4, 123.2, 125.9, 129.8, 130.8, 131.8, 140.4, 141.0, 142.7, 146.3, 147.0, 149.5, 152.0. Элементный анализ: вычислено для  $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{S}_2$  (443.63): %C: 70.39; %H: 5.68; %N: 9.47; %S: 14.46; найдено: %C: 70.32; %H: 5.65; %N: 9.53; %S: 14.41. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2222 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ).

**2-({5-[8-(2-Этилгексил)-8H-тиено[2,3-*b*]индол-2-ил}тиофен-2-ил]метилен)-2,3-**

**дигидро-1H-инден-1,3-дион (58) [215].** Использована методика описанная в [176]. 1,3-Индандион (0.21 г, 1.4 ммоль) и 5- {8-(2-этилгексил)-8H-тиено[2,3-*b*]индол-2-ил}тиофен-

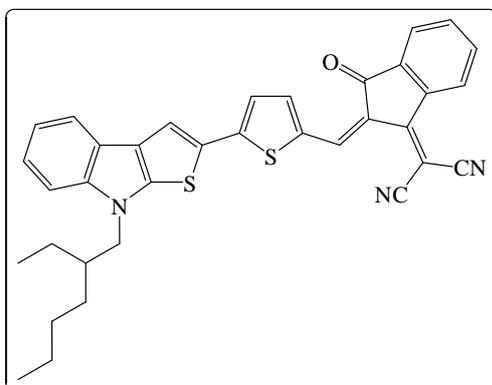
2-карбальдегид **56** (0.45 г, 1.14 ммоль) растворяли в 15 мл н-буанола и кипятили 3 часа. По



окончании реакции смесь охлаждали до комнатной температуры, смесь фильтровали и очищали колоночной хроматографией элюент:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /гексан 1:1. Выход 68%, фиолетовое твердое соединение, т.пл 115-117 °С.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 0.80 (т, 3H,  $J = 7.3$ ), 0.92 (т, 3H,  $J = 7.6$ ), 1.27 (м, 8H), 2.11 (м, 1H), 4.04, 4.06 (д, 2H,  $J = 7.5$ ), 7.18 (т, 1H,  $J = 8$ ), 7.24, 7.27 (д, 1H,  $J = 8.4$ ), 7.31 (т, 1H,  $J = 8.1$ ),

7.37, 7.39 (д, 1H,  $J = 8.3$ ), 7.69, 7.72 (м, 2H), 7.76, 7.78 (д, 1H,  $J = 7.6$ ), 7.80 (с, 1H), 7.82, 7.83 (д, 1H,  $J = 4.1$ ), 7.73 (с, 1H), 7.91 (м, 2H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 10.6, 13.9, 22.6, 24.2, 28.6, 31.8, 39.1, 50.7, 119.7, 116.7, 119.9, 120.2, 121.9, 122.5, 122.7, 125.1, 127.2, 128.8, 132.6, 134.5, 134.7, 135.3, 136.1, 137.8, 140.5, 141.9, 142.6, 144.0, 151.4, 154.6, 158.8, 188.5, 192.5. Элементный анализ: вычислено для  $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{NO}_2\text{S}_2$  (523.71): %С: 73.39; %Н: 5.58; %N: 2.67; %S: 12.25; найдено: %С: 73.36; %Н: 5.53; %N: 2.71; %S: 12.15. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1716 (C=O).

**2-[2-({5-[8-(2-Этилгексил)-8H-тиено[2,3-*b*]индол-2-ил}тиофен-2-ил}метилен)-3-оксо-**



**2,3-дигидро-1H-инден-1-илиден]пропандинитрил**

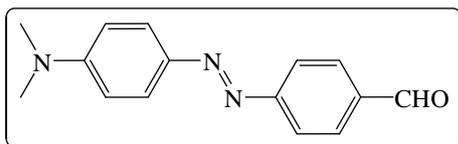
(**59**) [215]. Использована методика описанная в [174]. 3-(Дицианоэтилиден)индан-1-он **56** (0.03 г, 0.18 ммоль) добавляли в смесь 5-{8-(2-этилгексил)-8H-тиено [2,3-*b*]индол-2-ил}тиофен-2-карбальдегида (0.1 г, 0.25 ммоль) в горячем этаноле (6 мл, 60°C), реакцию смесь перемешивали 5 мин, охлаждали до комнатной температуры, концентрировали в

вакууме и очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент -  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /гексан 1:1. Выход 56 %, темно-синее твердое соединение, т.пл. 194-196°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 0.86 (т, 3H,  $J = 8$ ), 0.91 (т, 3H,  $J = 7.6$ ), 1.36 (м, 8H), 2.11 (м, 1H), 4.03, 4.05 (д, 2H,  $J = 7.5$ ), 7.20 (т, 1H,  $J = 8.4$ ), 7.25, 7.26 (д, 1H,  $J = 4.2$ ), 7.32 (т, 1H,  $J = 8$ ), 7.37, 7.39 (д, 1H,  $J = 8.8$ ), 7.68 (т, 2H,  $J = 9.6$ ), 7.72, 7.73 (д, 1H,  $J = 4.4$ ), 7.78, 7.89 (д, 2H,  $J = 8$ ), 7.88 (с, 1H), 8.62, 8.64 (д, 2H,  $J = 8$ ), 8.78 (с, 1H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц):  $\delta = 10.5, 14.0, 22.9, 24.2, 29.3, 31.8, 38.9, 50.6, 76.4, 112.1, 113.7, 116.3, 120.0, 122.1, 123.4, 124.2, 125.5, 125.9, 128.0, 128.7, 130.8, 132.2, 134.1, 134.7, 135.6, 140.4, 143.7, 146.8, 149.5, 153.8, 156.8, 158.7, 159.7, 167.6, 190.9$ . Элементный анализ: вычислено для  $\text{C}_{35}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{OS}_2$

(571.75): %C: 73.52; %H: 5.11; %N: 7.35; %S: 11.22; найдено %C: 73.49; %H: 5.07; %N: 7.27; %S: 11.16. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2220 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1690 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

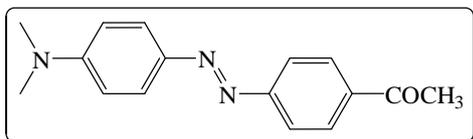
**Синтез азо-соединений с помощью реакции диазотирования** (общая методика) выполнен по методике, описанной в [180]. Соответствующий амин **61** или **63** (0.02 моль) частично растворяли в смеси дистиллированной воды (8 мл) и концентрированной водной HCl (8 мл), нагревая реакционную массу на водяной бане. Затем, смесь охлаждали на ледяной бане и добавляли раствор нитрита натрия (1.38 г, 0.02 моль) в дистиллированной воде (5 мл); смесь становилась однородной. Через 1 ч охлажденный раствор *N,N*-диметиланилина (2.42 г, 0.02 моль) в смеси дистиллированной воды (20 мл) и концентрированной HCl (4 мл) добавляли по каплям в течение 30 минут при температуре 0 ~ 5 °C. После перемешивания в бане со льдом в течение 2 часов смесь нейтрализовали 1М раствором KOH, смесь фильтровали и промывали дистиллированной водой. Красный порошок сушили и использовали без дополнительной очистки.

**4-[2-[4-(Диметиламино)фенил] diazen-1-ил]бензальдегид (62)**. Выход .89%, красно-



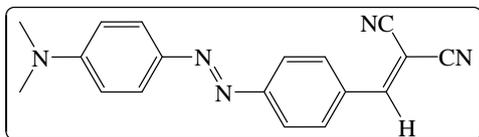
оранжевое твердое вещество, т.пл 145-147°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 3.22 (с, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 6.93, 6.95 (д, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 8.6$ ), 7.97, 7.99 (д, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 8.3$ ), 8.10, 8.12 (д, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 8.3$ ), 8.17, 8.19 (д, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 7.3$ ), 10.06 (с, 1H, CHO). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1702 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Соплауется с литературными данным [180].

**(3-(4-((4-(Диметиламино)фенил) diazen-1-ил)-фенил)этан-1-он (64)**. Выход 87%,



красное твердое вещество, т.пл. 194-196°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 2.65 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.12 (с, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 6.76, 6.79 (д, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 9.1$ ), 7.88, 7.90 (д, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 7.9$ ), 7.91, 7.93 (д, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 9.1$ ), 8.06, 8.08 (д, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 8.6$ ). Соплауется с литературными данным [180].

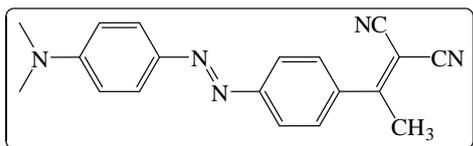
**2-({4-[2-[4-(Диметиламино)фенил] diazen-1-ил]фенил} метилиден)малонитрил (65)**



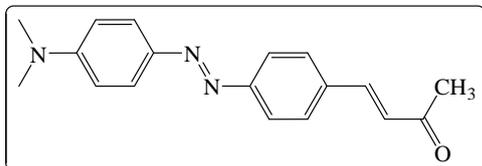
[147]. Выход 78%, кристаллическое вещество пурпурного цвета, т.пл 227-229°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 3.25 (с, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 6.92, 6.93 (д, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 9.1$ ), 7.75 (с, 1H,  $\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ ), 7.98, 8.01 (с, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 8$ ), 8.03, 8.05 (д, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 7.1$ ), 8.10, 8.12 (д, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 8.1$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2221 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ). Соплауется с литературными данным [180].

**{3-(4-((4-(Диметиламино)фенил) diazen-1-ил)-фенил)этилиден}малонитрил (66)**

[147]. Выход 66%, малиновое кристаллическое вещество, т.пл. 195-196°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 2.67 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.12 (с, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 6.76, 6.78 (д, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $J$

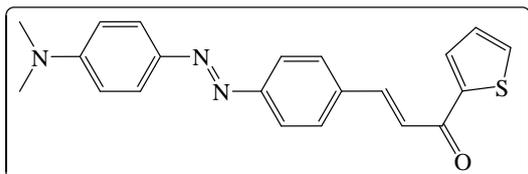


= 9.1), 7.68, 7.71 (д, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *J* = 8.6), 7.90, 7.91 (д, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *J* = 7.9), 7.92, 7.94 (д, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *J* = 8.6). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 316.06 (22.6) [M<sup>+</sup>+1H]<sup>+</sup>, 315.1 (100) [M]<sup>+</sup>, 105 (15.3), 104 (12.9), 77 (16.3), 42 (11.3).). Сogласуется с литературными данными [180].



**(3-(4-((4-(Диметиламино)фенил)дiazен-1-ил)-фенил)-1-(метил)проп-2-ен-1-он (67)** [181]. К раствору 4-[2-[4-(диметиламино)фенил]дiazен-1-ил]бензальдегида **62** (0.1 г, 0.395 ммоль) в ацетоне (0.06 г, 1.09 ммоль) медленно при перемешивании и охлаждении водой прибавляли раствор 10% водного гидроксида натрия (0.1 мл). После прибавления щелочи реакционную массу перемешивали в течение 2 ч при комнатной температуре, после чего подкисляли с помощью HCl до pH 7 и экстрагировали дихлорметаном. Органическую фазу сушили б\в MgSO<sub>4</sub> и концентрировали, сырой продукт очищали колоночной хроматографией, элюент - дихлорметан. Выход 77%, оранжевое кристаллическое вещество, т.пл. 198-200°C. <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., *J*, Гц): 3.11 (с, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.77, 6.79 (д, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *J* = 9.3), 7.13, 7.17 (д, 1H, CH=CH-COCH<sub>3</sub>, *J* = 15.9), 7.72, 7.75 (д, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *J* = 8.5), 7.78, 7.72 (д, 1H, CH=CH-COCH<sub>3</sub>, *J* = 16), 7.88-7.90 (д, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *J* = 8.1), 7.90, 7.92 (д, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *J* = 7.9). Элементный анализ: вычислено для C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O (293.36): %C: 73.69; %H: 6.53; %N: 14.32; найдено %C: 73.77; %H: 6.51; %N: 14.41.

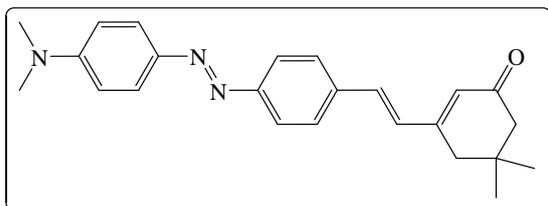
**3-(4-((4-(Диметиламино)фенил)дiazен-1-ил)-фенил)-1-(тиофен-2-ил)проп-2-ен-1-он**



**(68)** [182]. Раствор 10%-ного водного раствора гидроксида натрия (0.4 мл) медленно добавляли по каплям к перемешиваемому раствору 4-[2-[4-(диметиламино)фенил]дiazен-1-ил]бензальдегида **62** (0.1 г, 0.395 ммоль) и ацетилтиофена (0.05 г, 0.395 ммоль) в 1-1,5 мл этанола, охлаждая реакционную массу водяной баней со льдом. Полученную реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре около 10 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывали, сырой продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент - дихлорметан-гексан (1:1). Выход 70%, темно красное кристаллическое соединение, т.пл. 182-184°C. <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., *J*, Гц): 3.12 (с, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.78, 6.80 (д, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *J* = 9.3), 7.20 (т, 1H, тиофен, *J* = 4.9), 7.44, 7.48 (д, 1H, CH=CH-COTh *J* = 15.6), 7.68, 7.70 (д, 1H, тиофен, *J* = 5), 7.74, 7.76 (д, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *J* = 8.5), 7.88, 7.89 (д, 1H, тиофен, *J* = 4.6), 7.89-7.91 (м, 3H C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, CH=CH-COTh), 7.92, 7.94 (д, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *J* = 7.9). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1600 (C=O). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1642 (C=O). Элементный анализ:

вычислено для  $C_{21}H_{19}N_3OS$  (361.46): %C: 69.78; %H: 5.30; %N: 11.63; %S: 8.87; найдено: 69.89; %H: 5.17; %N: 11.77; %S: 8.75.

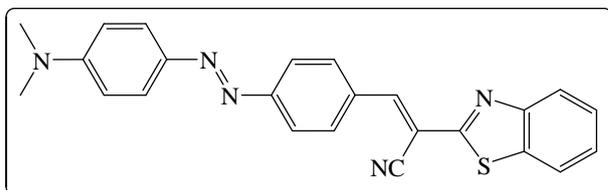
**[3-(4-((4-(Диметиламино)фенил) diazen-1-ил)-фенил)этенил]-5,5-диметилциклогекс-2-**



**ен-1-он (69)** [183]. Раствор 4-[2-[4-(диметиламино)фенил] diazen-1-ил]бензальдегида **62** (0.1 г, 0.39 ммоль), изофорона (0.06 г, 0.47 ммоль), гидроксида

калия (0.02 г) и воды (0.02 мл) в 1 мл этанола перемешивали при комнатной температуре в течение 48 ч. После нейтрализации уксусной кислотой смесь конденсировали при пониженном давлении. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент - дихлорметан-гексан (1:1). Продукт получен в виде темно красных кристаллов, выход 92%, т.пл. 195-197°C.  $^1H$  ЯМР (400 МГц,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 1.13 (с, 6H,  $(CH_3)_2$ ), 2.33 (с, 2H,  $\underline{CH_2}$ -C $(CH_3)_2$ ), 2.50 (с, 2H,  $\underline{CH_2}$ -CO), 3.12 (с, 6H, N $(CH_3)_2$ ), 6.11 (с, 1H, C= $\underline{CH}$ -CO), 6.79, 6.71 (д, 2H,  $C_6H_4$ ,  $J = 8.6$ ), 6.95, 7.02 (д, 1H,  $C_6H_4$ - $\underline{CH}=\underline{CH}$ ,  $J = 18$ ), 6.99, 7.06 (д, 1H,  $C_6H_4$ - $\underline{CH}=\underline{CH}$ ,  $J = 18$ ), 7.59, 7.61 (д, 2H,  $C_6H_4$ ,  $J = 8.3$ ) 7.87, 7.89 (д, 2H,  $C_6H_4$ ,  $J = 8.4$ ), 7.92, 7.94 (д, 2H,  $C_6H_4$ ,  $J = 8.5$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1647 (C=O). Элементный анализ: вычислено для  $C_{24}H_{27}N_3O$  (373.49): %C: 77.18; %H: 7.29; %N: 11.25; найдено %C: 77.12; %H: 7.24; %N: 11.33.

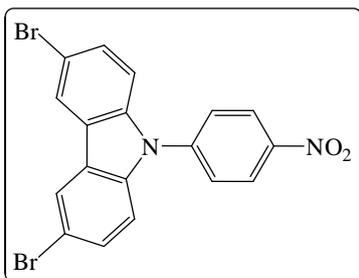
**(3-(4-((4-(Диметиламино)фенил) diazen-1-ил)-фенил)проп-2-еннитрил (71)** [184]. Смесь



4-[2-[4-(диметиламино)фенил] diazen-1-ил]бензальдегида **62** (0.12 г, 0.5 ммоль), бензотиазолацетонитрила (0.09 г, 0.55 ммоль) и нескольких капель пиперидина в 1

мл сухого этанола кипятили с обратным холодильником при 80°C в течение 3 ч при непрерывном перемешивании. Ход реакции контролировали с помощью ТСХ. После завершения реакции раствор охлаждали. Полученный таким образом тяжелый осадок фильтровали и дополнительно очищали с помощью колоночной хроматографии, элюент дихлорметан-гексан, 1:1. Выход 44%, твердое соединения пурпурного цвета, т.пл. 200-202°C.  $^1H$  ЯМР ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 3.14 (с, 6H, N $(CH_3)_2$ ), 6.78, 6.80 (д, 2H,  $C_6H_4$ ,  $J = 9.3$ ), 7.44 (т, 1H, бензотиазол,  $J = 7.6$ ), 7.54 (т, 1H, бензотиазол,  $J = 7.5$ ), 7.91-7.98 (м, 4H, 2 $C_6H_4$ , бензотиазол), 8.09, 8.11 (д, 1H, бензотиазол,  $J = 8.8$ ), 8.15, 8.17 (д, 2H,  $C_6H_4$ ,  $J = 8.5$ ), 8.30 (с, 1H,  $\underline{CH}=\underline{C}(\underline{CN})$ ). Элементный анализ: вычислено для  $C_{24}H_{19}N_5S$  (409.51): %C: 70.39; %H: 4.68; %N: 17.1; %S: 7.83; найдено: %C: 70.30; %H: 4.76; %N: 17.16; %S: 7.76.

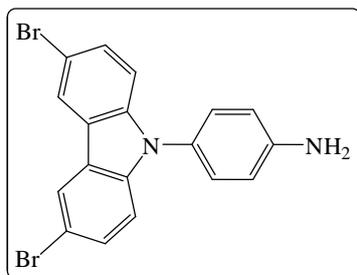
**3,6-Дибром-9-(4-нитрофенил)-9H-карбазол (72)** [168]. Раствор 3,6-дибромкарбазола (3.34 г, 0.02 моль) и трет.-бутилата калия (2.24 г, 0.02 моль) в 70 мл сухого ДМФА



нагревали при 110°C в течение 30 мин, после чего добавляли 4-фторнитробензол (2.82 г, 2.12 мл, 0.02 моль) и грели при этой температуре 36 ч. Смесь охлаждали до комнатной температуры, выливали в воду со льдом, выпавший осадок отфильтровывали и очищали промыванием большим количеством метанола. Выход 68%, желтое кристаллическое

соединение, т.пл. 125-126°C. <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., J, Гц): 7.60, 7.62 (д, 2H, карбазол, J = 8.6), 7.66, 7.69 (д, 2H, карбазол, J = 7.3), 7.83, 7.85 (д, 4H, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, J = 8), 8.35 (с, 2H, карбазол), 8.49, 8.52 (д, 2H, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, J = 9.3). Масс-спектр, m/z (I<sub>отн.</sub>, %): 448 (50.67) [M+2H]<sup>+</sup>, 447 (20.4) [M+1H]<sup>+</sup>, 446 (100) [M]<sup>+</sup>, 445 (10.1) [M-1H]<sup>+</sup>, 444 (50.6) [M-2H]<sup>+</sup>, 416 (11.5), 400 (10.1), 321 (31), 319 (32.1), 240 (40), 239.2 (61.12), 238 (16), 164 (18.5), 120 (32). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1592 (NO<sub>2</sub>). Согласуется с литературными данным [235].

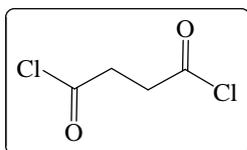
**3,6-дибром-9H-9-(4-аминофенил)карбазол (73).** Получен по методике, описанной в



[169]. Выход 53%, желто-коричневое медленно кристаллизующееся соединение. <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., J, Гц): 3.29 (с, уш, NH<sub>2</sub>), 7.17, 7.20 (д, 2H, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, J = 9.3), 7.31, 7.33 (д, 2H, карбазол, J = 9.3), 7.44, 7.46 (д, 2H, карбазол, J = 9.3), 7.48, 7.51 (д, 2H, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, J = 9.6), 8.18 (с, 2H, Cz). Масс-спектр, m/z (I<sub>отн.</sub>, %): 418 (45.7) [M+2H]<sup>+</sup>, 417 (20) [M+1H]<sup>+</sup>, 416

(100) [M]<sup>+</sup>, 415 (15.2) [M-1H]<sup>+</sup>, 414 (51.9), 335 (12.2), 256 (28.7), 255 (13), 228 (11.7), 128 (24.2), 114 (12.7). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3469, 3389 (NH<sub>2</sub>). Согласуется с литературными данными [236].

**Сукцинил хлорид (75)** [188]. Янтарный ангидрид (50.04 г, 0.5 моль) добавляли



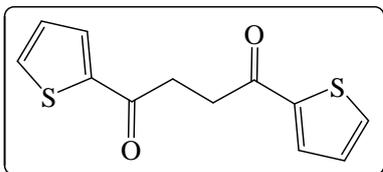
небольшими порциями к смеси тионилхлорида (75 мл, 118.97 г, 1 моль) и безводного ZnCl<sub>2</sub> (0.55 г, 4 ммоль). Реакционную массу

кипятили с обратным холодильником 6 ч. Избыток тионил хлорида отгоняли при атмосферном давлении, оставшуюся жидкость перегоняли в вакууме. Выход 60%, бесцветная жидкость, т.кип. 190-192°C. Согласуется с литературными данными [188].

**Общая методика получения 1,4-ди(2-тиенил)бутан-1,4-дионов 76-77.** Использована методика, близкая к методике, описанной в [186-187]. К суспензии AlCl<sub>3</sub> (80 г, 0.6 моль) в 250 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, прикапывали раствор (48 мл, 0.60 моль) тиофена или 2-бромтиофена (0.25 моль) и сукцинил хлорида **75** в 100 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> так, чтобы температура раствора была 15-20°C, затем смесь перемешивали 4 ч при этой температуре. После этого реакционную массу выливали в холодную воду, осторожно нейтрализовали соляной кислотой и продукт

экстрагировали хлороформом. Органический слой промывали и сушили безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . После удаления растворителя, полученный продукт очищали.

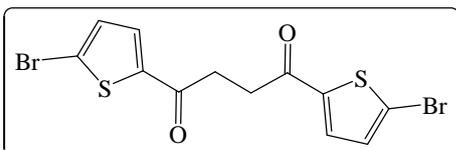
**1,4-Ди(2-тиенил)бутан-1,4-дион (76)** [185]. Продукт очищали перекристаллизацией из



этанол. Выход 57%, белое кристаллическое соединение, т.пл. 132-133°C  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 3.40 (с, 4H, 2 $\text{CH}_2$ ), 7.15 (т, 2H, тиофен,  $J = 3.9$ ), 7.65 (д, 2H, 2 $\text{SCCH-Th}$ ,  $J = 3.9$ ), 7.82 (д, 2H, 2 $\text{SCH-Th}$ ,  $J = 3.9$ ). ИК

спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1712 (C=O) Согласно с литературными данными [185].

**1,4-Ди(5-бромтиофен-2-ил)бутан-1,4-дион (77)** [186]. Продукт очищали хроматографией



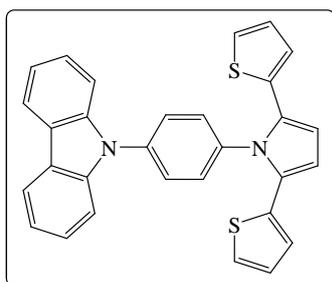
на колонке, элюент дихлорметан. Выход 66%, светло-оранжевое кристаллическое соединение, т.пл. 184-186°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 3.28 (с, 4H, OC- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -CO), 7.1 (д, 2H, 2Th,  $J = 4.2$ ), 7.53 (д, 2H, 2Th,  $J = 4.2$ ). Масс-спектр,  $m/z$

( $I$ , %): 410 (54) [ $\text{M}+2\text{H}$ ] $^+$ , 409 (14), [ $\text{M}+1\text{H}$ ] $^+$ , 408 (100) [ $\text{M}$ ] $^+$ , 406 (49), 219 (28), 217 (27), 190 (100), 189 (97), 82 (38). Согласно с литературными данными [186].

**Синтез дитиенилпирролов** (общая методика) выполнен по методике, описанной в [188].

К суспензии дикетона (7 ммоль) и 4-(9H-карбазол-9-ил)анилина или 4-(3,6-дибром-9H-карбазол-9-ил)анилина (10 ммоль) в 250 мл сухого толуола добавляли ПТСК (моногидрат) (0.14 г, 0.8 ммоль). Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 24 ч, после чего растворитель упаривали, остаток очищали колоночной хроматографией (элюент – смесь  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hex}$ , 2:1).

**9-{4-[2,5-Ди(тиофен-2-ил)-1H-пиррол-1-ил]фенил}-9H-карбазол (78)**. Выход 72%,

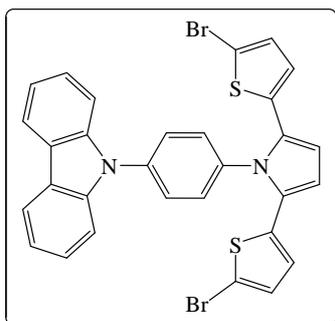


бледно желтое кристаллическое соединение, т.пл. 188-189°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 6.59 (с, 2H, пиррол), 6.71, 6.72 (д, 2H, тиофен,  $J = 4$ ), 6.91 (т, 2H, тиофен,  $J = 4$ ), 7.12, 7.14 (д, 2H, тиофен,  $J = 5.6$ ), 7.31 (д, 2H, карбазол,  $J = 9$ ), 7.44 (д, 2H, карбазол,  $J = 9$ ), 7.50 (т, 2H, карбазол,  $J = 8$ ), 7.53 (д, 2H,  $p$ - $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 9.6$ ), 7.62 (д, 2H,  $p$ - $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $J = 9.3$ ), 8.15 (д, 2H, карбазол,  $J = 8.4$ ).

Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 473 (34.4) [ $\text{M}+1\text{H}$ ] $^+$ , 472 (100) [ $\text{M}$ ] $^+$ , 241 (13.7), 236. (19.2), 197 (16). Элементный анализ: вычислено для  $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2$  (472.62): %C: 76.24; %H: 4.27; %N: 5.93; %S: 13.57; найдено: %C: 76.11; %H: 4.40; %N: 6.01; %S: 13.50.

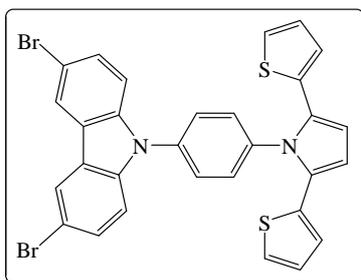
**9-{4-[2,5-Ди(5-бромтиофен-2-ил)-1H-пиррол-1-ил]фенил}-9H-карбазол (79)**. Выход

73%, бежевое твердое соединение, т.пл 151-153°C.  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 6.50, 6.51 (д, 2H, тиофен,  $J = 4.6$ ), 6.54 (с, 2H, пиррол), 6.85, 6.87 (д, 2H, тиофен,  $J = 4.3$ ), 7.32 (т, 2H, карбазол,  $J = 8.3$ ), 7.40, 7.42 (д, 2H, карбазол,  $J = 8$ ), 7.44 (т, 2H, карбазол,



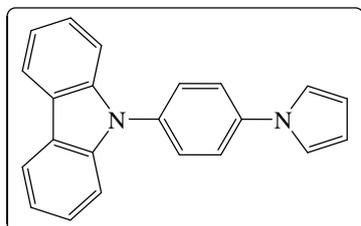
$J = 8.6$ ), 7.50, 7.52 (д, 2H,  $p$ -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  $J = 9.3$ ), 7.63, 7.66 (д, 2H,  $p$ -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  $J = 9.6$ ), 8.14, 8.17 (д, 2H, карбазол,  $J = 8.3$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 632 (59.4) [M+2H]<sup>+</sup>, 361 (34.5) [M+1H]<sup>+</sup>, 630 (100) [M]<sup>+</sup>, 629 (3.4) [M-1H]<sup>+</sup>, 552 (20.6), 550 (19), 472 (10.5) 316 (13.8), 303 (10.6), 276 (11.7), 241 (34), 240 (12), 213 (15), 166 (12.5), 82 (15), 80 (13.3). Элементный анализ: вычислено для C<sub>30</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (630.42): %C 57.16; %H: 2.88; %N 4.44; %S: 10.17; найдено: %C 57.27; %H: 2.84; %N 4.50; %S: 10.05.

**3,6-Дибром-9-{4-[2,5-ди(тиофен-2-ил)-1H-пиррол-1-ил]фенил}-9H-карбазол (80).**



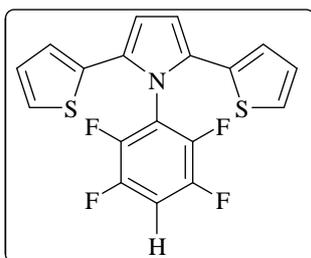
Выход 70%, бежевое твердое соединение, т.пл 125-127°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.,  $J$ , Гц): 6.53 (с, 2H, пиррол), 6.58, 6.60 (д, 2H, тифен,  $J = 5$ ), 7.03 (т, 2H, тиофен,  $J = 5.6$ ), 7.21, 7.23 (д, 2H, тиофен,  $J = 5.6$ ), 7.31, 7.33 (д, 2H, карбазол,  $J = 9.3$ ), 7.44, 7.46 (д, 2H, карбазол,  $J = 9.3$ ), 7.48, 7.51 (д, 2H,  $p$ -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  $J = 9.6$ ), 7.96, 7.98 (д, 2H,  $p$ -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  $J = 9.3$ ), 8.20 (с, 2H, карбазол). Элементный анализ: вычислено для C<sub>30</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (630.42): %C: 57.16; %H: 2.88; %N: 4.44; %S: 10.17; найдено: %C: 57.03; %H: 2.91; %N: 4.52; %S: 10.11.

**9-[4-(1H-пиррол-1-ил)фенил]-9H-карбазол (81).** Использована методика, описанная в



[190]. 4-(9H-Карбазол-9-ил)анилин (**44**) (1.29 г, 5 ммоль) растворяли в минимальном количестве уксусной кислоты, добавляли избыток 2,5-диметокситетрагидрофурана (0.93 г, 0.91 мл, 7 ммоль) и кипятили с обратным холодильником в течение 1 ч. По окончании реакции смесь выливали в холодную воду и экстрагировали CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, органические слои объединяли, растворитель упаривали, образовавшийся остаток очищали колоночной хроматографией, элюент CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Выход 89%, желтое твердое соединение, т.пл 161-162°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.,  $J$ , Гц): 6.41 (т, 2H, пиррол,  $J = 2.6$ ), 7.17 (д, 2H, пиррол,  $J = 2.3$ ), 7.23 (т, 2H, карбазол,  $J = 9.3$ ), 7.41 (д, 2H, карбазол,  $J = 7$ ), 7.61 (т, 2H, карбазол,  $J = 7$ ), 8.1 (д, 2H,  $p$ -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  $J = 8.6$ ), 8.07 (д, 2H,  $p$ -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  $J = 8.6$ ), 8.15 (д, 2H, карбазол,  $J = 8.6$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 309 (24.8) [M+1H]<sup>+</sup>, 308 (100) [M]<sup>+</sup>, 307 (6.1) [M-1H]<sup>+</sup>. Элементный анализ: вычислено для C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (308.38): %C: 85.69; %H: 5.23; %N: 9.08; найдено %C: 85.80; %H: 5.31; %N: 8,91.

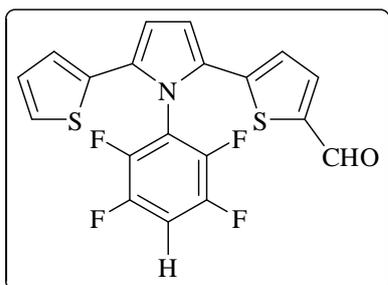
**1-(2,3,5,6-Тетрафторфенил)-2,5-ди(тиофен-2-ил)-1H-пиррол (82)** [222]. Получено по методике, близкой к методике, описанной в [185]. Выход 88 %, белое кристаллическое соединение, т.пл = 210-213°C. ЯМР <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.,  $J$ , Гц): 6.60 (с, 2H,



пиррол), 6.79 (д, 2Н, тиофен,  $J = 5.3$ ), 6.91 (т, 2Н, тиофен,  $J = 4$ ), .17 (д, 2Н, тиофен,  $J = 5.3$ ), 7.21 (с, 1Н, фенил). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 379 (100%)  $[M]^+$ , 380 (22.2%)  $[M+1H]^+$ , 381 (11.2%)  $[M+2H]^+$ . Элементный анализ: вычислено для  $C_{18}H_9F_4NS_2$  (379.39): %С: 56.98; %Н: 2.39; %N: 3.69; %S: 16.9; найдено: %С:

57.05; %Н: 2.30; %N: 3.64; %S: 16.2.

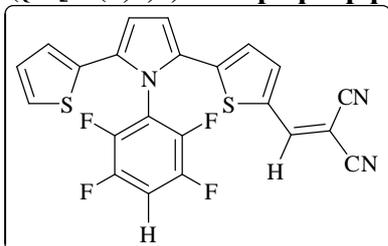
### 5-[1-(2,3,5,6-Тетрафторфенил)-5-(тиофен-2-ил)-1Н-пиррол-2-ил]тиофен-2-



карбальдегид (83) [222]. Получено по методике, близкой к методике, описанной в [156]. Выход 58%, желтое твердое соединение, т.пл. =185°C.  $^1H$  ЯМР (300 МГц,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 6.9 (д, 1Н, тиофен,  $J = 3.7$ ); 6.97 (д, 1Н, тиофен,  $J = 3.7$ ); 7.01 (д, 1Н, тиофен,  $J = 4.0$ ); 7.06 (т, 1Н, тиофен,  $J = 3.7$ ); 7.12 (д, 1Н, пиррол,  $J = 3.7$ ); 7.18 (с, 1Н, фенил), 7.25 (д,

1Н, пиррол,  $J = 3.2$ ); 7.44 (д, 1Н, тиофен,  $J = 5.28$ ); 9.8 (с, 1Н, НСО). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 406.9 (100.0%)  $[M]^+$ , 407.9 (23.9%)  $[M+1H]^+$ , 408.9 (11.5%)  $[M+2H]^+$ . Элементный анализ: вычислено для  $C_{19}H_9F_4NOS_2$  (407.4): С (56.01%), Н (2.23%), N (3.44%), S (15.74%); найдено

### {5-[1-(2,3,5,6-Тетрафторфенил)-5-(тиофен-2-ил)-1Н-пиррол-2-ил]тиофен-2-



ил}метилен)пропандинитрил (84) [222]. Получено по методике, близкой к методике, описанной в [147]. Выход 82%, медленно кристаллизующаяся соединение красного цвета.  $^1H$  ЯМР (300 МГц,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 6.66 (д, 1Н, тиофен,  $J = 4.6$ ), 6.85 (д, 1Н, тиофен,  $J = 5.3$ ), 6.88 (д, 1Н,

пиррол,  $J = 4.0$ ), 6.90 (д, 1Н, пиррол,  $J = 3.7$ ), 6.93 (т, 1Н, тиофен,  $J = 4.3$ ), 6.9 (д, 1Н, тиофен,  $J = 5.0$ ), 7.47 (д, 1Н, тиофен,  $J = 5$ ), 7.59 (с, 1Н, фенил), 7.78 (с, 1Н,  $\underline{HC}=(CN)_2$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 455.02 (100%)  $[M]^+$ , 456.0 (27.4%)  $[M+1H]^+$ , 457.0 (12.7%)  $[M+2H]^+$ . ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 2220 ( $C\equiv N$ ). Элементный анализ: вычислено для  $C_{22}H_9F_4N_3S_2$  (455.45): %С: 58.02; %Н: 1.99; %N: 9.23; %S: 14.08; найдено 57.55; %Н: 1.91; %N: 9.28; %S: 14.12.

## Список условных обозначений

- OLED – органический светоизлучающий диод
- OSC – органическая солнечная батарея
- HOMO – высшая занятая молекулярная орбиталь
- LUMO – низшая свободная молекулярная орбиталь
- TPA – трифениламин
- DSSCs (DSCs) – сенсibilизированные красителем солнечные батареи
- BHJ-OSC – солнечная батарея с объемным гетеропереходом
- ICT – внутримолекулярный перенос заряда
- ЦВА – циклическая вольтамперограмма
- DCV – дициановиниленовый фрагмент
- $\varepsilon$  – коэффициент молярного поглощения
- $\Delta\nu$  – сдвиг Стокса [нм];
- ITO – рабочий электрод на основе индий-олово оксида;
- ЦВА – циклическая вольтамперометрия, циклическая вольтамперограмма;
- $V_{oc}$  – напряжение холостого хода
- $J_{sc}$  – ток короткого замыкания
- FF – фактор заполнения
- NLO – нелинейно оптические материалы
- $\beta$  – гиперполяризуемость
- EDOT – 3,4-этилендиокситиофен
- $E_g^{opt}$  – ширина запрещенной зоны, рассчитанная, исходя из данных УФ-спектров поглощения [эВ];
- $E_g^{el}$  – ширина запрещенной зоны, рассчитанная, исходя из данных ЦВА [эВ];
- PC<sub>61</sub>BM – [6,6]-фенил-C<sub>61</sub>-масляной кислоты
- PC<sub>71</sub>BM – [6,6]-фенил-C<sub>71</sub>-масляной кислоты
- АСМ – атомно-силовая микроскопия
- СТМ – сканирующая туннельная микроскопия

## Список литературы

1. Forrest, S. R. Introduction: organic electronics and optoelectronics / S. R. Forrest, M. E. Thompson // Chem. Rev. – 2007. – Vol. 107. – P. 923-1386.
2. Miller, R. D. Introduction: materials for electronics / R. D. Miller, E. A. Chandross // Chem. Rev. – 2010. – Vol. 110. – P. 1-2.
3. He, G. S. Multiphoton absorbing materials: molecular designs, characterizations, and applications / G. S. He, L. -S. Tan, Q. Zheng, P. N. Prasad // Chem. Rev. – 2008. – Vol. 108. – P. 1245–1330.
4. Ohmori, Y. Development of organic light-emitting diodes for electro-optical integrated devices / Y. Ohmori // Laser Photonics Rev. – 2010. – Vol. 4. – P. 300-310.
5. Kulhánek, J. 1,4-Phenylene and 2,5-thienylene  $\pi$ -linkers in charge-transfer chromophores / J. Kulhánek, F. Bures, J. Opršal, W. Kuznik, T. Mikysek, A. Ruzicka // Asian J. Org. Chem. – 2013. – Vol. 2. – P. 422-431.
6. Jarowski, P. D. Two states are not enough: quantitative evaluation of the valence-bond intramolecular charge-transfer model and its use in predicting bond length alternation effects / P. D. Jarowski, Y. Mo // Chem. Eur. J. – 2014. – Vol. 20. – P. 17214-17221.
7. Meier, H. Conjugated oligomers with terminal donor–acceptor substitution / H. Meier // Angew. Chem. Int. Ed. – 2005. – Vol. 44. – P. 2482-2506.
8. Lee, J. Y. Intramolecular charge transfer of  $\pi$ -conjugated *push–pull* systems in terms of polarizability and electronegativity / J. Y. Lee, K. S. Kim, B. J. Mhin // J. Chem. Phys. – 2001. – Vol. 115. – P. 9484-9489.
9. Bures, F. Solvatochromism as an efficient tool to study *N,N*-dimethylamino- and cyano-substituted  $\pi$ -conjugated molecules with an intramolecular charge-transfer absorption / F. Bures, O. Pytela, M. Kivala, F. Diederich // J. Phys. Org. Chem. – 2011. – Vol. 24. – P. 274-281.
10. Bures, F. Fundamental aspects of property tuning in *push–pull* molecules / F. Bures // RSC Adv. – 2014. – Vol. 4. – P. 58826-58851.
11. Nalwa, H. S. Organic materials for third-order nonlinear optics / H. S. Nalwa // Adv. Mater. – 1993. – Vol. 5. – P. 341-358.
12. Verbiest, T. Second-order nonlinear optical materials: recent advances in chromophore design / T. Verbiest, S. Houbrechts, M. Kauranen, K. Clays, A. Persoons // J. Mater. Chem. – 1997. – Vol. 7. – P. 2175-2189.
13. Eaton, D. F. Nonlinear optical materials / D. F. Eaton // Science. – 1991. – Vol. 253 – P. 281-287.

14. Dalton, L. R. Electric field poled organic electro-optic materials: state of the art and future prospects / L. R. Dalton, P. A. Sullivan, D. H. Bale // *Chem. Rev.* – 2010. – Vol. 110. – P. 25-55.
15. Batail, P. Introduction: Molecular conductors / P. Batail // *Chem. Rev.* – 2004. – Vol. 104. – P. 4887-4890.
16. Allard, S. Organic semiconductors for solution-processable field-effect transistors (OFETs) / S. Allard, M. Forster, B. Souharce, H. Thiem, U. Scherf // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – Vol. 47. – P. 4070-4098.
17. Hara, K. Molecular design of coumarin dyes for efficient dye-sensitized solar cells / K. Hara, T. Sato, R. Katoh, A. Furube, Y. Ohga, A. Shinpo // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – Vol. 107. – P. 597-606.
18. Hara, K. Novel conjugated organic dyes for efficient dye-sensitized solar cells / K. Hara, T. Sato, R. Katoh, A. Furube, T. Yoshihara, M. Murai, M. Kurashige, S. Ito, A. Shinpo, S. Suga, H. Arakawa // *Adv. Funct. Mater.* – 2005. – Vol. 15. – P. 246-252.
19. Li, G. Efficient structural modification of triphenylamine-based organic dyes for dye-sensitized solar cells / G. Li, K.-J. Jiang, Y.-F. Li, S.-L. Li, L.-M. Yang // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – Vol. 112. – P. 11591-11599.
20. Srinivas, K. A combined experimental and computational investigation of anthracene cased sensitizers for DSSC: comparison of cyanoacrylic and malonic acid electron withdrawing groups binding onto the TiO<sub>2</sub> anatase (101) surface / K. Srinivas, K. Yesudas, K. Bhanuprakash, V. J. Rao, L. Giribabu // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – Vol. 113. – P. 20117- 20126.
21. Gupta, K. S. V. Effect of the anchoring group in the performance of carbazole-phenothiazine dyads for dye-sensitized solar cells / K. S. V. Gupta, J. Zhang, G. Marotta, M. A. Reddy, S. P. Singh, A. Islam, L. Han, F. De Angelis, M. Chandrasekharam, M. Pastore // *Dyes Pigm.* – 2015. – Vol. 113. – P. 536-545.
22. Reddy, G. S. Bi-anchoring organic sensitizers of type D-( $\pi$ -A)<sub>2</sub> comprising thiophene-2-acetonitrile as  $\pi$ -spacer and malonic acid as electron acceptor for dye sensitized solar cell applications / G. S. Reddy, S. Ramkumar, A. M. Asiri, S. Anandan // *Spectrochim. Acta Part A.* – 2015. – Vol. 145. – P. 531-539.
23. Wu, Y. Organic sensitizers from D- $\pi$ -A to D-A- $\pi$ -A: effect of the internal electron-withdrawing units on molecular absorption, energy levels and photovoltaic performances / Y. Wu, W. Zhu // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – Vol. 42. – P. 2039-2058.
24. Freeman, F. Chemistry of malononitrile / F. Freeman // *Chem. Rev.* – 1969. – Vol. 69. – P. 591-624.

25. Zou, W. Synthesis of new donor-acceptor copolymer and its application in organic bulk hetero-junction solar cells / W. Zou, Y. Liu, Q. Jia, Z. Ge // *Chin. J. Org. Chem.* – 2013. – Vol. 33. – P. 1522-1526.
26. Pereira, R. V. H-bonding assisted intramolecular charge transfer in 1-aminopyrene derivatives / R. V. Pereira, M. H. Gehlen // *Chem. Phys. Lett.* – 2006. – Vol. 426. – P. 311-317.
27. Coluccini, C. Switching of emissive and NLO properties in *push-pull* chromophores with crescent PPV-like structures / C. Coluccini, A. K. Sharma, M. Caricato, A. Sironi, E. Cariati, S. Righetto, E. Tordin, C. Botta, A. Forni, D. Pasini // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – Vol. 15. – P.1666-1674.
28. Mokbel, H. Photoinitiating systems of polymerization and *in situ* incorporation of metal nanoparticles into polymer matrices upon exposure to visible light: *push-pull* malonate and malononitrile based dyes / H. Mokbel, F. Dumur, S. Telitel, L. Vidal, P. Xiao, D.-L. Versace, M.-A. Tehfe, F. Morlet-Savary, B. Graff, J. -P. Fouassier, D. Gigmes, J. Toufaily, T. Hamieh, J. Lalevée // *Polym. Chem.* – 2013. – Vol. 4. – P. 5679-5687.
29. Caricato, M. From red to blue shift: switching the binding affinity from the acceptor to the donor end by increasing the  $\pi$ -bridge in *push-pull* chromophores with coordinative ends / M. Caricato, C. Coluccini, D. A. Vander Griend, A. Forni, D. Pasini // *New J.Chem.* – 2013. – Vol. 37. – P. 2792-2799.
30. Pereira, R. V. Photoinduced intramolecular charge transfer in 9-Aminoacridinium derivatives assisted by intramolecular H-bond / R. V. Pereira, M. H. Gehlen // *J. Phys. Chem. A.* – 2006. – Vol. 110. – P. 7539-7546.
31. Flores, P. A solvatochromic derivative of Meldrum's acid / P. Flores, M. C. Rezende, F. Jara // *Dyes Pigm.* – 2004. – Vol. 62. – P. 277-281.
32. Boiadjev, S. E. Strongly fluorescent dipyrinones. Internal quenching / S. E. Boiadjev, D. A. Lightner // *Monatsh. Chem.* – 2008. – Vol. 139. – P. 503–511.
33. Crawford, L. A. Preparation and structure of some sulfanylpropenylidene derivatives of Meldrum's acid / L. A. Crawford, H. McNab // *Collect. Czech. Chem. Commun.* – 2009. – Vol. 74. – P. 995–1009.
34. Wang, S. New solvatochromic merocyanine dyes based on Barbituric acid and Meldrum's acid / S. Wang, S.-H. Kim // *Dyes Pigm.* – 2009. – Vol. 80. – P. 314-320.
35. Kowalski, K. Synthesis and spectroelectrochemistry of ferrocenyl-meldrum's acid donor-acceptor systems / K. Kowalski, L.Szczupak, J. Skiba, O. S. Abdel-Rahman, R. F. Winter, R. Czerwieniec, B. Therrien // *Organometallics.* – 2014. – Vol. 33. – P. 4697-4705.

36. Nagao, Y. Synthesis and properties of barbiturate indolenine heptamethinecyanine dyes / Y. Nagao, T. Sakai, K. Kozawa, T. Urano // *Dyes Pigm.* – 2007. – Vol. 73. – P. 344-352.
37. Rezende, M. C. Merocyanine-type dyes from barbituric acid derivatives / M. C. Rezende, P. Campodonico, E. Abuin, J. Kossanyi // *Spectrochim. Acta Part A.* – 2001. – Vol. 57. – P. 1183-1190.
38. Kim, S.-H. Synthesis and optical chromic properties of new barbituric acid based dye molecules having *push- $\pi$ -pull* system / S.-H. Kim, Y.-S. Kim, D.-H. Lee, Y. -A. Son // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2011. – Vol. 550. – P. 240-249.
39. Razvi, M. A. N. Synthesis, characterization and determination of third-order optical nonlinearity by cw *z*-scan technique of novel thiobarbituric acid derivative dyes / M. A. N. Razvi, A. H. Bakry, S. M. Afzal, S. A. Khan, A. M. Asiri // *Mater. Lett.* – 2015. – Vol. 144. – P. 131-134.
40. Lee, S. M. Second-order nonlinear optical activity vs. chromophore content in simple organic glass/PMMA system / S. M. Lee, W. S. Jahng, J. H. Lee, B. K. Rhee, K. H. Park // *Chem. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 411. – P. 496-500.
41. Garín, J. Second-order nonlinear optical properties of tetrathiafulvalene- $\pi$ -(thio)barbituric acid chromophores / J. Garín, J. Orduna, J. I. Rupérez, R. Alcalá, B. Villacampa, C. Sánchez, N. Martín, J. L. Segura, M. González // *Tetrahedron Lett.* – 1998. – Vol. 39. – P. 3577-3580.
42. Andreu, R. Novel NLO-phores with proaromatic donor and acceptor groups / R. Andreu, J. Garín, J. Orduna, R. Alcalá, B. Villacampa // *Org. Lett.* – 2003. – Vol. 5. – P. 3143-3146.
43. Cho, B. R. Molecular hyperpolarizabilities of barbituric acid and cyclobutene-1,2-dione derivatives. Electronic and steric effects / B. R. Cho, J. T. Je, S. J. Lee, S. H. Lee, H. S. Kim, S. J. Jeon, O. -K. Song, C. H. Wang // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* – 1996. – P. 2141-2144.
44. Zhou, X. Second-order Nonlinear Optical Properties of a Series of Azulene Derivatives / X. Zhou, A.-M. Ren, J.-K. Feng, X.-J. Liu, C.-C. Shu // *Chin. J. Chem.* – 2004. – Vol. 22. – P. 38-46.
45. El-Sayed, M. Synthesis, properties, and solvatochromism of 1,3-dimethyl-5-((thien-2-yl)-[4-(1-piperidyl)phenyl]methylidene)-(1*H*,3*H*)-pyrimidine-2,4,6-trione / M. El-Sayed, S. Spange // *J. Phys. Org. Chem.* – 2007. – Vol. 20. – P. 264-270.

46. Wu, F. Engineering of organic dyes for highly efficient p-type dye-sensitized solar cells / F. Wu, L. Zhu, S. Zhao, Q. Song, C. Yang // *Dyes Pigm.* – 2016. – Vol. 124. – P. 93-100.
47. Gerischer, H. Sensitization of charge injection into semiconductors with large band gap / H. Gerischer, M. E Michel-Beyerle, F. Reberndt, H. Tributsch // *Electrochimica Acta.* –1968. – Vol. 13. – P. 1509-1515.
48. O'Regan, B. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films / B. O'Regan, M. Grätzel // *Nature.* – 1991. – Vol. 353. – P. 737-740.
49. Grätzel, M. Recent advanced in sensitized mesoscopic solar cell / M. Grätzel // *Acc. Chem. Res.* – 2009. – Vol. 42. – P. 1788-1798.
50. Hagfeldt, A. Dyes-sensitized solar cell / A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson. // *Chem. Rev.* – 2010. – Vol. 110. – P. 6595-6663.
51. Lee, J.-K. Progress in light harvesting and charge injection of dyes-sensitized solar cells / J.-K. Lee, M. Yang // *Mater. Sci. Eng. B.* – 2011. – Vol. 176. – P. 1142-1160.
52. Bessho, T. New paradigm in molecular engineering of sensitizers for solar cell application / T. Bessho, E. Yoneda, J. -H. Yum, M. Guglielmi, I. Tavernelli, H. Imai, U. Rothlisberger, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – Vol. 131. – P. 5930-5934.
53. Wadman, S. H. Cyclometalated ruthenium complexes for sensitizing nanocrystalline TiO<sub>2</sub> solar cells / S. H. Wadman, J. M. Kroon, K. Bakker, M. Lutz, A. L. Spek, G. P. M. van Klink, G. van Koten // *Chem. Commun.* – 2007. – P. 1907-1909.
54. Mayo, E. I. Cyclometalated iridium(III)-sensitized titanium dioxide solar cells / E. I. Mayo, K. Kilsa, T. Tirrell, P. I. Djurovich, A. Tamayo, M. E. Thompson, N. S. Lewis, H. B. Gray // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2006. – Vol. 5. – P. 871-873.
55. Dragonetti, C. Simple novel cyclometallated iridium complexes for potential application in dye-sensitized solar cells / C. Dragonetti, A. Valore, A. Colombo, S. Righetto, V. Trifiletti // *Inorganica Chimica Acta.* – 2012. – Vol. 388. – P. 163–167.
56. Peter L. M. Dye-sensitized nanocrystalline solar cells / L. M. Peter // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2007. – Vol. 9. – P. 2630-2642.
57. Echeverry, C. A. Organic and organic-inorganic solar cells: from bulk heterojunction to perovskite solar cells / C. A. Echeverry, E. Castro // *Int. J. Chem. Res.* – 2018. – Vol. 1. – P. 1-8.
58. Clarke, T. M. Charge photogeneration in organic solar cells / T. M. Clarke, J. R. Durrant // *Chem. Rev.* – 2010. – Vol. 110. – P. 6736-6767.

59. Wei, D. Dye Sensitized Solar Cells / D. Wei // *Int. J. Mol. Sci.* – 2010. Vol. 11. – P. 1103-1113.
60. Селиванова Д. Г. Хромофоры для сенсibilизированных красителем солнечных батарей (DSSCs) / Д. Г. Селиванова, Е. В. Шкляева, Г. Г. Абашев // *Вестник Пермского Университета.* – 2014. – Т. 4, – № 16. – С. 74-97.
61. Insuasty, A. 2-(1,1-dicyanomethylene) rhodanine: A novel, efficient electron acceptor / A. Insuasty, A. Ortiz, A. Tigreros, E. Solarte, B. Insuasty, N. Martín // *Dyes Pigm.* – 2011. – Vol. 88. – P. 385-390.
62. Mao, J. Stable Dyes Containing Double Acceptors without COOH as Anchors for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells / J. Mao, N. He, Z. Ning, Q. Zhang, F. Guo, L. Chen, W. Wu, J. Hua, H. Tian // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – Vol. 124. – P. 10011-10014.
63. Sandoval-Torrientes, R. Rhodanine-based dyes absorbing in the entire visible spectrum / R. Sandoval-Torrientes, J. Calbo, D. García-Fesnadillo, J. Santos, E. Ortí, N. Martín // *Org. Chem. Front.* – 2017. – Vol. 4. – P. 1024-1028.
64. Fischer, M. K. R. D- $\pi$ -A sensitizers for dye-sensitized solar cells: linear vs branched oligothiophenes / M. K. R. Fischer, S. Wenger, M. Wang, A. Mishra, S. M. Zakeeruddin, M. Gratzel, P. Bauerle // *Chem. Mater.* – 2010. – Vol. 22. – P. 1836-1845.
65. Jia, J. Synthesis of dendritic triphenylamine derivatives for dye-sensitized solar cells / J. Jia, Y. Zhang, P. Xue, P. Zhang, X. Zhao, B. Liu, R. Lu // *Dyes Pigm.* – 2013. – Vol. 96. – P. 407-413.
66. Duana, T. V-shaped organic dyes with triphenylamine core for dye-sensitized solar cells: Simple synthesis with enhanced open-circuit voltage / T. Duana, K. Fanb, T. Pengb, C. Zhongb, Y. Hea, X. Chen // *Synth. Met.* – 2016. – Vol. 211. – P. 19-24.
67. Li, X. Insight into quinoxaline containing D- $\pi$ -A dyes for dye-sensitized solar cells with cobalt and iodine based electrolytes: the effect of  $\pi$ -bridge on the HOMO energy level and photovoltaic performance / X. Li, Y. Hub, I. Sanchez-Molinac, Y. Zhoua, F. Yua, S. A. Haquec, W. Wua, J. Huaa, H. Tiana, N. Robertson // *J. Mater. Chem. A.* – 2015. – Vol. 3. – P. 21733-21743.
68. Zhou, N. Metal-free tetrathienoacene sensitizers for high-performance dye-sensitized solar cells / N. Zhou, K. Prabakaran, B. Lee, S. H. Chang, B. Harutyunyan, P. Guo, M. R. Butler, A. Timalisina, M. J. Bedzyk, M. A. Ratner, S. Vegiraju, S. Yau, C.-G. Wu, R. P. H. Chang, A. Facchetti, M. -C. Chen, T. J. Marks // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – Vol. 137. – P. 4414-4423.

69. Shi, J. New triphenylamine-based sensitizers bearing double anchor units for dye-sensitized solar cells / J. Shi, Z. Chai, R. Tang, J. Hua, Q. Li, Z. Li // *Sci. China Chem.* – 2015. – Vol. 58. – P. 1144-1151.
70. Lee, Y. H. Triphenylamine-based tri-anchoring organic dye with enhanced electron lifetime and long-term stability for dye sensitized solar cells / Y. H. Lee, H. J. Yun, S. K. Choi, Y. S. Yang, T. Park, K.-S. Ahn, T. Suresha, J. H. Kim // *Synthetic Met.* – 2016. – Vol. 217. – P. 248-255.
71. Xie, Y. Novel indeno[2,1-*b*]carbazole donor-based organic dyes for dyesensitized solar cells / Y. Xie, J. Gao, S. Zhang, L. Wu // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2018. – Vol. 17. – P. 423-431.
72. Wan, Z. A Strategy to boost the efficiency of rhodanine electron acceptor for organic dye: from nonconjugation to conjugation / Z. Wan, C. Jia, Y. Wang, X.-J. Yao // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2017. – Vol. 9. – P. 25225-25231.
73. Fernandes, S. S. M. Optical and photovoltaic properties of thieno[3,2-*b*]thiophene based *push-pull* organic dyes with different anchoring groups for dye-sensitized solar cells / S. S. M. Fernandes, M. C. R. Castro, A. I. Pereira, A. Mendes, C. Serpa, J. Pina, L. L. G. Justino, H. D. Burrows, M. M. M. Raposo // *ACS Omega.* – 2017. – Vol. 2. – P. 9268-9279.
74. Cinar, M. E. Thienothiophenes, dithienothiophenes, and thienoacenes: synthesis, oligomers, polymers, and properties / M. E. Cinat, T. Ozturk // *Chem. Rev.* – 2015. – Vol. 115. – P. 3036-3140.
75. Chen, Y. -C. Thieno[3,4-*b*]thiophene-based organic dyes for dye-sensitized solar cells / Y.-C. Chen, H.-H. Chou, M. C. Tsai, S.-Y. Chen, J. T. Lin, C.-F. Yao, K. Chen // *Chem. Eur. J.* – 2012. – Vol. 18. – P. 5430-3437.
76. Selopal, G. S. Metal-free organic dyes for TiO<sub>2</sub> and ZnO dye-sensitized solar cells / G. S. Selopal, H.-P. Wu, J. Lu, Y.-C. Chang, M. Wang, A. Vomiero, I. Concina, E. W.-G. Diau // *Scientific Reports.* – 2016. – Vol. 6. – P. 18756-18768.
77. Jiao, Y. Effects of meta or para connected organic dyes for dye-sensitized solar cell / Y. Jiao, L. Mao, S. Liu, T. Tan, D. Wang, D. Cao, B. Mi, Z. Gao, W. Huang // *Dyes Pigm.* – 2018. – Vol. 158. – P.165-174.
78. Naika, P. Highly efficient carbazole based co-sensitizers carrying electron deficient barbituric acid for NCSU-10 sensitized DSSCs / P. Naika, K. S. Keremanea, M. R. Elmorsyb, R. Sub, A. El-Shafeib, A. V. Adhikari // *Solar Energy.* – 2018. – Vol. 169 – P. 386–391.

79. Hosseinzadeha, B. Novel organic dyes with anchoring group of barbituric/thiobarbituric acid and their application in dye-sensitized solar cells / B. Hosseinzadeha, A. S. Benia, A. N. Chermahinib, R. Ghaharyc, A. Teimouri // *Synthetic Met.* – 2015. – Vol. 209. – P. 1-10.
80. Beni, A. S. Molecular design of carbazole-based dyes and the influence of alkyl substituent on the performance of dye-sensitized solar cells / A. S. Beni, M. Zarandia, A. R. Madramb, Y. Bayatb, A. N. Chermahinic, R. Ghahary // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2016. – Vol. 629. – P. 29-43.
81. Zhang, J. A Star-shaped photovoltaic organic molecule based on 1,3-diethyl-2-thiobarbituric acid reaches a power conversion efficiency of 3.07% / J. Zhang, L. Xu, J. Chen, P. Shen, M. Ye, N.-Y. Yuan, J. -N. Ding // *Thin Solid Films.* – 2018. – Vol. 645. – P. 129-133.
82. Coughlin, J. E. Design and synthesis of molecular donors for solution-processed high-efficiency organic solar cells / J. E. Coughlin, Z. B. Henson, G. C. Welch, G. C. Bazan // *Accounts Chem. Res.* – 2014. – Vol. 47. – P. 257-270.
83. Chen, Y. High performance photovoltaic applications using solution-processed small molecules / Y. Chen, X. Wan, G. Long // *Accounts Chem. Res.* – 2013. – Vol. 46. – P. 2645-2655.
84. Boudreault, P. L. T. Processable low-bandgap polymers for photovoltaic applications / P. L. T Boudreault, A. Najari, M. Leclerc // *Chem. Mater.* – 2011. – Vol. 23 – P. 456-469.
85. 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.
86. Li, Y. Molecular design of photovoltaic materials for polymer solar cells: toward suitable electronic energy levels and broad absorption / Y. Li // *Accounts Chem. Res.* – 2012. – Vol. 45. – P. 723-733.
87. 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.
88. Son, H. J. Are we there yet? Design of better conjugated polymers for polymer solar cells / H. J. Son, F. He, B. Carsten, L. Yu // *J. Mater. Chem.* – 2011. – Vol. 21. – P. 18934-18945.
89. Kularatne, R. S. Donor-acceptor semiconducting polymers for organic solar cells / R. S. Kularatne, H. D. Magurudeniya, P. Sista, M. C. Biewer, M. C. Stefan // *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* – 2013. – Vol. 51. – P. 743-768.

90. Cowan, S. R. Identifying a threshold impurity level for organic solar cells: Enhanced first-order recombination via well defined PC<sub>84</sub>BM traps in organic bulk heterojunction solar cells / S. R. Cowan, W. L. Leong, N. Banerji, G. Dennler, A. J. Heeger // *Adv. Funct. Mater.* – 2011. – Vol. 21. – P. 3083-3092.
91. He, Y. Fullerene derivatives acceptors for high performance polymer solar cells / Y. He, Y. Li. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – Vol. 13. – P. 1970-1983.
92. Ye, Q. Bulk heterojunction solar cells-opportunities and challenges / Q. Ye, J. Wei Xu // *ACS. Appl. Mater. Inter.* – 2014. – P. 359-388
93. Roquet, S. Triphenylaminethienylenevinylene hybrid systems with internal charge transfer as donor materials for heterojunction solar cells / S. Roquet, A. Cravino, P. Leriche, O. Aleveque, P. Frere, J. Roncali // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 128. – P. 3459-3466.
94. Schulze, K. Efficient vacuum-deposited organic solar cells based on a new low bandgap oligothiophene and fullerene C<sub>60</sub> / K. Schulze, C. Uhrich, R. Schüppel, K. Leo, M. Pfeiffer, E. Brier, E. Reinold, P. Bauerle // *Adv. Mater.* – 2006. Vol. 18. – P. 2872-2875.
95. Kim, Y. J. A *push-pull* organic semiconductor with efficient intramolecular charge transfer for solutionprocessed small molecule solar cells / Y. J. Kim, G. B. Lee, C. W. Jeon, Y.-H. Kim, D. S. Chung, C. E. Park // *RSC Adv.* – 2015. – Vol. 5. – P. 3435-3442.
96. Dominguez, R. Cyclopentadithiophene-based co-oligomers for solution-processed organic solar cells / R. Dominguez, G. L. Schulz, P. Cruz, P. Bauerle, F. Langa // *Dyes Pigm.* – 2017. – Vol. 143. – P. 112-122.
97. Geng, Y. Conjugated materials containing dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrole and its derivatives for organic and hybrid solar cell applications / Y. Geng, A. Tang, K. Tajima, Q. Zeng, E. Zhou // *J. Mater. Chem. A.* – 2019. – Vol. 7. – P. 64-96.
98. Polander, L. E. Benzothiadiazole-dithienopyrrole donor acceptor donor and acceptor donor acceptor triads: synthesis and optical, electrochemical, and charge-transport properties / L. E. Polander, L. Pandey, S. Barlow, S. P. Tiwari, C. Risko, B. Kippelen, J.-L. Bredas, S. R. Marder // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – Vol. 115. – P. 23149-23163.
99. Lin, G.  $\pi$ -Conjugated dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrole (DTP) oligomers for organic thin-film transistors / G. Lin, Y. Qin, Y.-S. Guan, H. Xu, W. Xu, D. Zhu // *RSC Adv.* – 2016. – Vol. 6. – P. 4872-4876.
100. Ata, I. The influence of branched alkyl side chains in A-D-A oligothiophenes on the photovoltaic performance and morphology of solution-processed bulk-heterojunction solar

- cells / I. Ata, S. B. Dkhil, M. Pfannmöller, S. Bals, D. Duché, J. -J. Simon, T. Koganezawa, N. Yoshimoto, Ch. Videlot-Ackermann, O. Margeat, J. Ackermann, P. Bäuerle // *Org. Chem. Front.* – 2017. – Vol. 4. – P. 1561-1573.
101. Arora, N. Donor-acceptor-type S,N-heteroacene based hole transporting materials for efficient perovskite solar cells / N. Arora, C. Wetzel, M. I. Dar, A. Mishra, P. Yadav, C. Steck, S. M. Zakeeruddin, P. Bäuerle, M. Grätzel // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2017. – Vol. 9. – P. 44423-44428.
102. Gao, L. Synthesis and photovoltaic properties of a star-shaped molecule based on a triphenylamine core and branched terthiophene end groups / L. Gao, J. Zhang, C. He, S. L. Shen, Y. Zhang, H. T. Lui, Q. J. Sun, Y. F. Li // *Sci. China. Chem.* July. – 2013. – Vol. 56. – 997-1003.
103. Zhang, F. Dopant-free star-shaped hole-transport materials for efficient and stable perovskite solar cells / F. Zhang, X. Zhao, C. Yi, D. Bi, X. Bi, P. Wei, X. Liu, S. Wang, X. Li, S. M. Zakeeruddin, M. Gratzel // *Dyes Pigm.* – 2017. – Vol. 136. – P. 273-277.
104. Luponosov, Y. N. Highly soluble and thermally stable alkyl-free star-shaped D- $\pi$ -A oligomer with electron-withdrawing phenyldicyanovinyl groups for organic photovoltaics / Y. N. Luponosov, A. N. Solodukhin, A. L. Mannanov, V. A. Trukhanov, S. M. Peregudova, S. A. Pisarev, A. V. Bakirov, M. A. Shcherbina, S. N. Chvalun, D. Y. Paraschuk, S. A. Ponomarenko // *Org. Electron.* – 2017. – Vol. 51. – P. 180-189.
105. Sun, P. Diketopyrrolopyrrole-based acceptors with multiarms for organic solar cells / P. Sun, X. Li, Y. Wang, H. Shan, J. Xu, C. Liu, C. Zhang, F. Chen, Z. Xu, Z.-K. Chen, W. Huang // *RSC Adv.* – 2018. – Vol. 8. – P. 25031-25039.
106. Wen, P. A- $\pi$ -D- $\pi$ -A carbazole derivatives with remarkable solvatochromism and mechanoreponsive luminescence turn-on / P. Wen, Z. Gao, R. Zhang, A. Li, F. Zhang, J. Li, J. Xie, Y. Wu, M. Wu, K. P. Guo // *J. Mater. Chem. C.* – 2017. – Vol. 5. – P. 6136-6143.
107. Reichardt C. Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators / C. Reichardt // *Chem Rev.* – 1994. – Vol. 94. – P. 2319-2358.
108. Kothavale, S. Novel pyrazino-phenanthroline based rigid donor- $\pi$ -acceptor compounds: A detail study of optical properties, acidochromism, solvatochromism and structure-property relationship / S. Kothavale, N. Sekar // *Dyes Pigm.* – 2017. – Vol. 136. – P. 31-45.
109. Kalinin A. A. Isomeric indolizine-based  $\pi$ -expanded *push-pull* nlo-chromophores: Synthesis and comparative study / A. A. Kalinin, G. G. Yusupova, T. I. Burganov, Y. B.

- Dudkina, L. N. Islamova, A. I. Levitskaya, A. R. Khamatgalimov, S. A. Katsyuba, Y. H. Budnikova, M. Yu. Balakina // *J. Mol. Struct.* – 2018. – Vol. 156. – P. 74-82.
110. Ma, X. Toward highly efficient NLO chromophores: Synthesis and properties of heterocycle-based electronically gradient dipolar NLO chromophores / X. Ma, F. Ma, Z. Zhao, N. Song, J. Zhang // *J. Mater. Chem.* – 2010. – Vol. 20. – P. 2369–2380.
111. Yang, Y. Novel chromophores with excellent electro-optic activity based on double-donor chromophores by optimizing thiophene bridges / Y. Yang, S. Bo, H. Wang, F. Liu, J. Liu, L. Qiu, Z. Zhen, X. Li // *Dyes Pigm.* – 2015. – Vol. 122. – P. 139-146.
112. Melikian, G. Synthesis of substituted dicyanomethylendihydrofurans / G. Melikian, F. P. Rouessac, C. Alexandre // *Synth. Commun.* – 1995. – Vol. 25. – P. 3045-3051.
113. Umezawa, H. Second-order nonlinear optical properties of mexylaminotriazine functionalized glassforming azobenzene derivatives / H. Umezawa, M. Jackson, O. Lebel, J.-M. Nunzi, R. G. Sabat // *Opt. Mater.* – 2016. – Vol. 60. – P. 258-263.
114. Shelkovnikov, V. Second-order nonlinear optical properties of composite material of an azo-chromophore with a tricyanodiphenyl acceptor in a poly(styrene co-methyl methacrylate) matrix / V. Shelkovnikov, G. Selivanova, G. Lyubas, S. Korotaev, I. Shundrina, E. Tretyakov, E. Zueva, A. Plekhanov, S. Mikerin, A. Simanchuk // *Opt. Mater.* – 2017 – Vol. 69 – P. 67-72.
115. Chen, A. Broadband Optical Modulators Science, Technology, and Applications / Edited by Antao Chen Edmond J. Murphy // – 2011. – P. 223-257.
116. He, M. Synthesis of Chromophores with Extremely High Electro-optic Activity. 1. Thiophene-Bridge-Based Chromophores / M. He, T. M. Leslie, J. A. Sinicropi // *Chem. Mater.* – 2002. Vol. 14. – P. 4662-4668.
117. Inada, S. Substituent modification of electro-optic chromophores with 4-cyano-5-dicyanomethylene-2,5-dihydro-1*H*-pyrrol-2-one as an acceptor / S. Inada, T. Araki, Y. Sato, Y. Tatewaki, S. Okada // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2016. – Vol. 639. – P. 24-29.
118. Andreu, R. 4*H*-Pyran-4-ylidenes: Strong Proaromatic Donors for Organic Nonlinear Optical Chromophores / R. Andreu, L. Carrasquer, S. Franco, J. Garin, J. Orduna, N. Martinez de Baroja, R. Alicante, B. Villacampa, M. Allain // *J. Org. Chem.* – 2009. – Vol. 74. – P. 6647-6657.
119. Cheng, Y. -J. Donor-acceptor thiolated polyenic chromophores exhibiting large optical nonlinearity and excellent photostability / Y.-J. Cheng, J. Luo, S. Huang, X. Zhou, Z. Shi, T.-D. Kim, D. H. Bale, S. Takahashi, A. Yick, B. M. Polishak, S.-H. Jang, L. R. Dalton, P. J. Reid, W. H. Steier, A. K.-Y. Jen // *Chem. Mater.* – 2008. – Vol. 20. – P. 5047-5054.

120. Xu, H. Monolithic NLO chromophores with different pendant groups and matrix-assisted-poling effect: synthesis and characterization / H. Xu, N. Wang, X. Zhang, Z. Li, G. Deng // *Dyes Pigm.* – 2018 – Vol. 157 – P. 230-237.
121. Cho, M. J. Heterocyclic nonlinear optical chromophores composed of phenothiazine or carbazole donor and 2-cyanomethylene-3-cyano-4,5,5-trimethyl-2,5-dihydrofuran acceptor / M. J. Cho, J. Y. Kim, J. H. Kim, S. H. Lee, L. R. Dalton, D. H. Choi // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 26. – P. 77-84.
122. Liu, F. Using phenoxazine and phenothiazine as electron donors for second-order nonlinear optical chromophore: Enhanced electro-optic activity / F. Liu, H. Wang, Y. Yang, H. Xu, D. Yang, S. Bo, J. Liu, Z. Zhen, X. Liu, L. Qiu // *Dyes Pigm.* – 2015. – Vol. 114. – P. 196-203.
123. Liu, F. Auxiliary donor for tetrahydroquinoline-containing nonlinear optical chromophores: enhanced electro-optical activity and thermal stability / F. Liu, M. Zhang, H. Xiao, Y. Yang, H. Wang, J. Liu, S. Bo, Z. Zhen, X. Liu, L. Qiu // *J. Mater. Chem. C.* – 2015. – Vol. 3. – P. 9283-9291.
124. Yang, Y. Synthesis and characterization of a novel second-order nonlinear optical chromophore based on a new julolidine donor / Y. Yang, F. Liu, H. Wang, M. Zhang, H. Xu, S. Bo, J. Liu, L. Qiu, Z. Zhen, X. Liu // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 16. – P. 20209-20215.
125. Liu, F. Synthesis of chromophores with ultrahigh electro-optic activity: Rational combination of the bridge, donor and acceptor groups / F. Liu, H. Xiao, H. Xu, S. Bo, C. Hu, Y. He, J. Liu, Z. Zhen, X. Liu, L. Qiu // *Dyes Pigm.* – 2017. – Vol. 136. – P. 182-190.
126. Hu, C. Synthesis and characterization of a novel indoline based nonlinear optical chromophore with excellent electro-optic activity and high thermal stability by modifying  $\pi$ -conjugated bridge / C. Hu, Z. Chen, H. Xiao, Z. Zhen, X. Liu, S. Bo // *J. Mater. Chem. C.* – 2017. – Vol. 5. – P. 5111-5118.
127. Mishra, A. High performance A-D-A oligothiophene-based organic solar cells employing two-step annealing and solution-processable copper thiocyanate (CuSCN) as an interfacial hole transporting layer / A. Mishra, T. Rana, A. Looser, M. Stolte, F. Würthner, P. Bäuerle, G. D. Sharma // *J. Mater. Chem. A.* – 2016. – Vol. 4. – P. 17344-17353.
128. Liu, Y. Efficient carbazole-based small-molecule organic solar cells with an improved fill factor / Y. Liu, Y. Sun, M. Li, H. Feng, W. Ni, H. Zhang, X. Wan, Y. Chen // *RSC Adv.* – 2018. – Vol. 8. – P. 4867-4871.

129. Lim, E. Synthesis of a BDT-based small-molecule acceptor with dye end groups for organic photovoltaic cell application / E. Lim // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2016. – Vol. 635. – P. 94-101.
130. Komiyama, H. Oligothiophene–indandione-linked narrow-bandgap molecules: impact of  $\pi$ -conjugated chain length on photovoltaic performance / H. Komiyama, T. To, S. Furukawa, Y. Hidaka, W. Shin, T. Ichikawa, R. Arai, T. Yasuda // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2018. – Vol. 10. – 11083-11093.
131. Mishra, A. High performance A-D-A oligothiophene-based organic solar cells employing two-step annealing and solution-processable copper thiocyanate (CuSCN) as an interfacial hole transporting layer / A. Mishra, T. Rana, A. Looser, M. Stolte, F. Würthner, P. Bäuerle, G. D. Sharma // *J. Mater. Chem. A.* – 2016. – Vol. 4. – P. 17344-17353.
132. Kang, Z. *Push-pull* type non-fullerene acceptors for polymer solar cells: effect of the donor core / Z. Kang, S. -C. Chen, Y. Ma, J. Wang, Q. Zheng // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2017. – Vol. 9. – P. 24771-24777.
133. Park, S. H. Effect of Methyl Thiophene-3-carboxylate Bridge in Indacenodithiophene-based Acceptor-Donor-Acceptor-Type Molecule on the Performance of Non-Fullerene Polymer Solar Cells / S. H. Park, G. E. Park, S. Choi, Y. U. Kim, S. Y. Park, C. G. Park, M. J. Cho, D. H. Choi // *J. Mater. Chem. C.* – 2018. – Vol. 6. – P. 7549-7556.
134. Zhang, G. Nonfullerene acceptor molecules for bulk heterojunction organic solar cells / G. Zhang, J. Zhao, P. C. Y. Chow, K. Jiang, J. Zhang, Z. Zhu, J. Zhang, F. Huang H. Yan // *Chem. Rev.* – 2018. – Vol. 118. – P. 3447-3507.
135. Huang, C. Highly efficient organic solar cells based on S,N-heteroacene non-fullerene acceptors / C. Huang, X. Liao, K. Gao, L. Zuo, F. Lin, X. Shi, C.-Z. Li, H. Liu, X. Li, F. Liu, Y. Chen, H. Chen, A.K.-Y. Jen // *Chem. Mater.* – 2018. – Vol. 30. – 5429-5434.
136. Dai, S. Effect of core size on performance of fused-ring electron acceptors / S. Dai, Y. Xiao, P. Xue, J. J. Rech, K. Liu, Z. Li, X. Lu, W. You, X. Zhan // *Chem. Mater.* – 2018. – Vol. 30. – P. 5390-5396.
137. Li, C. Asymmetric selenophene-based non-fullerene acceptors for high-performance organic solar cells / C. Li, T. Xia, J. Song, H. Fu, H.S. Ryu, K.g Weng, L. Ye, H.Y. Woo, Y. Sun // *J. Mater. Chem. A.* – 2019. – Vol. 7. – P. 1435-1441.
138. Miyaura, N. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds / N. Miyaura, A. Suzuki // *Chem. Rev.* – 1995. – Vol. 95. – P. 2457-2483.

139. Kong, L. Substituted effect on opto-electrochemical properties of thienyl-derivatives poly(phenylcarbazole)s / L. Kong, W. Yang, J. Xu, J. Zhao, X. Ju, S. Li // Int. J. Electrochem. Sci. – 2014. – Vol. 9. – P. 3501-3512.
140. You, J. Dendrimers with tetraphenylsilane core and 9-phenylcarbazole-based dendrons: synthesis, photophysics, and electrochemical behavior / J. You, G. Li, Z. Wang // RCS Adv. – 2012. – Vol. 2. – P. 9488-9494.
141. Song, Q. -B. Pd-catalyzed Synthesis of  $\beta$ -Biarylacryl Ferrocenes via Suzuki Cross-coupling / Q. -B. Song, R. -X. Li, Z. -P. Yang, C. -Z. Qi // Molecules. – 2005. – Vol. 10. – P. 634-639.
142. Lu, J. D- $\pi$ -A structured porphyrins for highly efficient dye-sensitized solar cells / J. Lu, X. Xu, K. Cao, J. Cui, Y. Zhang, Y. Shen, X. Shi, L. Liao, Y. Cheng, M. Wang // J. Mater. Chem. A. – 2013. – Vol. 1. – P. 10008-10015.
143. Cortizo-Lacalle, D. Solution processable diketopyrrolopyrrole (DPP) cored small molecules with BODIPY end groups as novel donors for organic solar cells / D. Cortizo-Lacalle, C. T. Howells, U. K. Pandey, J. Cameron, N. J. Findlay, A. R. Inigo, T. Tuttle, P. J. Skabara, I. D. W. Samuel // Beilstein J. Org. Chem. – 2014. – Vol. 10 – P. 2683-2695.
144. Amaladass, P. Pd-mediated C-H arylation of EDOT and synthesis of *push-pull* systems incorporating EDOT / P. Amaladass, J. A. Clement, A. K. Mohanakrishnan // Tetrahedron. – 2007. – Vol. 63. – P. 10363–10371.
145. Yang, Y. Synthesis of new double-donor chromophores with excellent electro-optic activity by introducing modified bridges / Y. Yang, H. Wang, F. Liu, D. Yang, S. Bo, L. Qiu, Z. Zhen, X. Liu // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2015. – Vol. 17. – P. 5776-5784.
146. Huo, L. Synthesis, characterization and photovoltaic properties of poly{[1',4'-bis-(thienyl-vinyl)]-2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene-vinylene} / L. Huo, J. Huo, C. He, M. Han, Y. Li // Synth. Met. – 2006. – Vol. 156. – P. 276-281.
147. Селиванова, Д. Г. Синтез *push-pull* хромофоров, включающих *N*-[4-(4-метоксифенокс)бутил]карбазольный фрагмент / Д. Г. Селиванова, О. А. Майорова, Е. В. Шкляева, Г. Г. Абашев // ЖОрХ. – 2015. – Т. 51,– № 5. – С. 751–755
148. Yoges, O. S. The Heck reaction of aryl bromides: a green protocol for synthesis of 2-ethylhexyl-4-methoxy cinnamate / O. Y. Sharma, M. S. Degani // Green Chem. Lett. Rev. – 2010. – Vol. 3. – P. 201-204.
149. Mizoroki, T. Arylation of olefin with aryl iodide catalyzed by palladium / T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1971. – Vol. 44. – P. 581-581.

150. Heck, R. F. Acylation, methylation, and carboxyalkylation of olefins by Group VIII metal derivatives / R. F. Heck // *J. Am. Chem. Soc.* – 1968. – Vol. 90. – P. 5518-5526.
151. Jagtap, S. Heck reaction – state of the art / S. Jagtap // *State of the Art Catalysts.* – 2017. – Vol. 7. – P. 267.
152. Sanjaykumar, S. R. Recyclable, ligand free palladium (II) catalyst for Heck reaction / S. R. Sanjaykumar, B. D. Mukri, S. Patil, G. Madras, M. S. Hegde // *J. Chem. Sci.* – 2011. – Vol. 123. – P. 47-54.
153. Dieck, H. A. Organophosphinepalladium complexes as catalysts for vinylic hydrogen substitution reactions / H. A. Dieck, R. F. Heck // *J. Am. Chem. Soc.* – 1974. – Vol. 96. – P. 1133–1136.
154. Ren, W. Enhancing the coplanarity of the donor moiety in a donor-acceptor molecule to improve the efficiency of switching phenomenon for flash memory devices / W. Ren, H. Zhuang, Q. Bao, S. Miao, H. Li, J. Lu, L. Wang // *Dyes Pigm.* – 2014. – Vol. 100. – P. 127-134.
155. Бакиев, А. Н. Получение и исследование поли[9-гексадецил-3-фенил-6-(4-финилфенил)-9*H*-карбазола] / А. Н. Бакиев, Е. В. Шкляева, И. В. Лунегов, И. Г. Мокрушин, Г. Г. Абашев // *ЖОХ.* – 2014. – Т. 84, – № 7. – С. 1117-1123.
156. Сюткин, Р. В. Новые карбазолсодержащие халконы и пиримидины на их основе: синтез и электрохимическое исследование / Р. В. Сюткин, Г. Г. Абашев, Е. В. Шкляева, П. Г. Кудрявцев // *ЖОрХ.* – 2011. – Т. 47, – № 4. – С. 532-537.
157. Aich, K. Carbazole-benzimidazole based dyes for acid responsive ratiometric emissive switches / K. Aich, S. Das, S. Goswami, C. K. Quah, D. Sarkar, T. K. Mondal, H.-K. Fun // *New J. Chem.* – 2016. – Vol. 40. – P. 6907-6915.
158. Shao, H. Synthesis and fluorescence properties of carbazole and fluorene-based compounds / H. Shao, X. Chen, Z. Wang, P. Lu // *J. Lumin.* – 2007. – Vol. 127. – P. 349-354.
159. Bijesh, S. Triphenylamine functionalized unsymmetrical quinoxalines / S. Bijesh, R. Misra // *Asian J. Org. Chem.* – 2018. – Vol. 7. – P. 1882-1892.
160. Schilz M. A guide to sonogashira cross-coupling reactions: The influence of substituents in aryl bromides, acetylenes, and phosphines / M. Schilz, H. Pleni // *J. Org. Chem.* – 2012. – Vol. 77. – P. 2798-2807
161. Chinchilla, R. The Sonogashira reaction: A booming methodology in synthetic organic chemistry / R. Chinchilla, C. Najera // *Chem. Rev.* – 2007 – Vol. 107 – P. 874-922.
162. Tucker, S. Iodination in the carbazole series / S. Tucker // *J. Chem. Soc.* – 1926. – Vol. 129. – P. 546-553.

163. Lei Y. Carbazole-based conjugated polymer with tethered acetylene groups: Synthesis and characterization / Y. Lei, Q. Niu, H. Mi, Y. Wang, I. Nurulla, W. Shi // *Dyes Pigm.* – 2013. – Vol. 96. – P. 138-147.
164. Häussler, M. Synthesis, thermal stability, and linear and nonlinear optical properties of hyperbranched polyarylenes containing carbazole and/or fluorene moieties / M. Häussler, J. Liu, R. Zheng, J.W.Y. Lam, A.Qin, B.Z. Tang // *Macromolecules.* – 2007. – Vol. 40. – P. 1914-1925.
165. Kim, S. H. Highly efficient deep-blue emitting organic light emitting diode based on the multifunctional fluorescent molecule comprising covalently bonded carbazole and anthracene moieties / S. H. Kim, I. Cho, M. K. Sim, S. Park, S. Y. Park // *J. Mater. Chem.* – 2011. – Vol. 21. – P. 9139-9148.
166. Lee, J.-S. Organic light-emitting device / J.-S. Lee, S.-O. Kim, Y.-S. Kim, D.-W. Shin, I. Naoyuki // *Patent.* – 2015. – US 20150349266 A1.
167. Hu, B. Effects on the electrochemical and electrochromic properties of 3,6 linked polycarbazole derivative by the introduction of different acceptor groups and copolymerization / B. Hu, X. Lv, J. Sun, G. Bain, M. Ouyang, Z. Fu, P. Wang, C. Zhang // *Org. Electron.* – 2013. – Vol. 14. – P. 1521-1520.
168. Wang, H. Synthesis and optical properties of copolymers containing carbazole and 1,3,4-oxadiazole groups as blue host matrix and charge transport materials for polymer light emitting devices / H. Wang, J.-T. Ryu, Y. S. Han, D.-H. Kim, B. D. Choi, Y. Kwon // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2007. – Vol. 463. – P. 3-13.
169. Chen, Y.-C. High triplet energy polymer as host for electrophosphorescence with high efficiency / Y.-C. Chen, G.-S. Huang, C.-C. Hsiao, S.-A. Chen // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 128. – P. 8549-8558.
170. Lee, D. H. Organic dyes incorporating low-band-gap chromophores based on p-extended benzothiadiazole for dye-sensitized solar cells / D. H. Lee, M. J. Lee, H. M. Song, B. J. Song, K. D. Seo, M. Pastore, C. Anselmi, S. Fantacci, F. De Angelis, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, H. K. Kim // *Dyes Pigm.* – 2011. – Vol. 91. – P. 192-198.
171. Boeini H. Z. Highly Efficient Synthesis of Thieno[2,3-*b*]indole Derivatives / H. Z.Boeini // *Helvetica Chim. Acta.* – 2009. – Vol. 92. – P. 1268-1272.
172. Irgashev, R. A. A new and convenient synthetic way to 2-substituted thieno[2,3-*b*]indoles / R. A. Irgashev, A. A. Karmatsky, G. L. Rusinov, V. N. Charushin // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2015. – Vol. 11. – P. 1000-1007.
173. Irgashev, R. A. A facile and convenient synthesis and photovoltaic characterization of novel thieno[2,3-*b*]indole dyes for dye-sensitized solar cells / R. A. Irgashev, A. A.

- Karmatsky S. A. Kozyukhin, V. K. Ivanov, A. Sadovnikov, V. V. Kozik, V. A. Grinberg, V. V. Emets, G. L. Rusinov, V. N. Charushin // *Synth. Met.* – 2015. – Vol. 199. – P. 152-158.
174. Baert, F. Thieno[2,3-*b*]indole-based small *push-pull* chromophores: synthesis, structure, and electronic properties / F. Baert, C. Cabanetos, M. Allain, V. Silvestre, P. Leriche, P. Blanchard // *Org. Lett.* – 2016. – Vol. 18. – P. 1582-1585.
175. Dou, J. -H. Fine tuning of crystal packing and charge transport properties of BDOPV derivatives through fluorine substitution / J.-H. Dou, Y.-Q. Zheng, Z.-F. Yao, Z.-A. Yu, T. Lei, X. Shen, X. Y. Luo, J. Sun, S.-D. Zhang, Y.-F. Ding, G. Han, Y. Yi, J.-Y. Wang, J. Pei // *Adv. Funct. Mater.* – 2016. – Vol. 26. – P. 2695-2705.
176. Kim, B. -S. Synthesis and solvatofluorochromism behaviors on intramolecular charge transfer system of novel D- $\pi$ -A dyes / B.-S. Kim, H. Yu, Y.-A Son // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2012. – Vol. 563. – P. 257-271.
177. Vakhonina, T. A. Nonlinear-optical properties of methacrylic (co)polymers with azo chromophores in the side chain / T. A. Vakhonina, N. V. Ivanova, N. N. Smirnov, A. V. Yakimansky, M. Yu. Balakina, O. G. Sinyashin // *Mendeleev Commun.* – 2014. – Vol. 24. – P. 138-139.
178. Wang, H. Study on two thermostable NLO chromophores with different  $\pi$ -electron bridges using fluorene as donor / H. Wang, F. Liu, Y. Yang, M. Zhang, C. Peng, S. Bo, X. Liu, L. Qiu, Z. Zhen // *New J. Chem.* – 2015. – Vol. 39. 1038-1044.
179. Miao, S. Molecular length adjustment for organic azo-based nonvolatile ternary memory devices / S. Miao, H. Li, Xu, N. Li, J. Zheng, R. Sun, J. Lu, C. M. Li // *J. Mater. Chem.* – 2012. – Vol. 22. – P. 16582-16589.
180. Choi, Y. S. Synthesis, spectral property and dyeing assessment of azo disperse dyes containing carbonyl and dicyanovinyl groups / Y. S. Choi, K. S. Lee, H. J. Kim, J. Y. Choi, S. B. Kang, E. J. Lee, G. G. Keum // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2013. – Vol. 34. – P. 863-867.
181. Практикум по органической химии. Под редакцией академика РАН Н. С. Зефирова // БИНОМ, Москва. – 2010. – С. 206-207.
182. Liu, Q. A salification-induced charge transfer effect for improving the resistive memory performance of azo derivative-based devices / Q. Liu, Q. Xu, H. Dong, H. Li, D. Chen, L. Wang, Y. Lib, J. Lu // *RSC Adv.* – 2016. – Vol. 6. – P. 10471–10477.
183. Zhang, C. Low  $V\pi$  electrooptic modulators from CLD-1: chromophore design and synthesis, material processing, and characterization / C. Zhang, L. R. Dalton // *Chem. Mater.* – 2001. – Vol. 13. – P. 3043–3050.

184. Rajeshirke, M. NLO properties of ester containing fluorescent carbazole based styryl Dyes-Consolidated spectroscopic and DFT approach / M. Rajeshirke, N. Sekar // *Optical Materials*. – 2018. – Vol. 76. – P. 191-209.
185. Nakazaki, J. Design and preparation of pyrrole-based spin-polarized donors / J. Nakazaki, I. G. Chung, M. M. Matsushita, T. Sugawara, R. Watanabe, A. Izuoka, Y. Kawada // *J. Mater. Chem.* – 2003. – Vol. 13. – P. 1011-1022.
186. Sotzing, G. A. Electrochromic Conducting Polymers via Electrochemical Polymerization of Bis(2-(3,4-ethylenedioxy)thienyl) / G. A. Sotzing, J. R. Reynolds, P. J. Steel // *Chem. Mater.* – 1996. – Vol. 8. – P. 882-889
187. Laosooksathit, S. Optimization and scale up (stage 1) of the synthesis of a medicinal compound / S. Laosooksathit, P. C. Ternai, B. Ternai, J. Dechaboonya // *The Journal of KMITNB*. – 2003. – Vol. 13. – P. 29-36.
188. Varis, S. Synthesis and characterization of a new soluble conducting polymer and its electrochromic device / S. Varis, M. Ak, C. Tanyeli, I. M. Akhmedov, L. Toppare // *Solid State Sci.* – 2006. – Vol. 8. – P. 1477-1483.
189. Chen, F. Copper/ $\beta$ -diketone-catalysed N-arylation of carbazoles / F. Chen, N. Liu, E. Ji, B. Dai // *RSC Advances*. – 2015. – Vol. 5. – P. 51512-51523.
190. Ferraris, J. P. Steric effects on the optical and electrochemical properties of *N*-substituted pyrrole–thiophene monomers and polymers / J. P. Ferraris, R. G. Andrus, D. C. Hrcir // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1989. – P. 1318-1320.
191. Ogura, K. Definition and design of diagonalization reactions. Reactions of 1,2-heteraazetidine *N*-oxides / K. Ogura, H. Yanai, M. Miokawa, M. Akazome // *Tetrahedron Lett.* – 1999. – Vol. 40. – P. 8887-8896.
192. Bushueva, A. Yu. New pyrimidines incorporating thiophene and pyrrole moieties: synthesis and electrochemical polymerization / A. Yu. Bushueva, E. V. Shklyueva, G. G. Abashev // *Mendeleev Commun.* – 2009. – Vol. 19. – P. 329-331.
193. Ogura, K. A new  $\pi$ -system: 1-aryl-2,5-di(2-thienyl)pyrroles / K. Ogura, H. Yanai, M. Miokawa, M. Akazome // *Tetrahedron Lett.* – 1999. – Vol. 40. – P. 8887-8896.
194. Soyleyici, H. C. New class of 2,5-di(2-thienyl)pyrrole compounds and novel optical properties of its conducting polymer / H. C. Soyleyici, M. Ak, Y. Sahin, D. O. Demikol, S. Timur // *Mater. Chem. Phys.* – 2013. – Vol. 14. – P. 303-310.
195. Eken, S. Synthesis of New Thienylene Pyrrole Monomers and Their Electropolymerizations / S. Eken, B. B. Carbas, A. Akdag, A. M. Önal // *J. Electrochem. Soc.* – 2014. – Vol. 161. – P. G115.

196. Беленький, Л. И. Реакции 2,5-ди(2-тиенил)пирролов / Л. И. Беленький, Г. П. Громова, В. И. Смирнов // ХГС. – 2008. – Т. 1356, – С. 1092.
197. Noureen, S. Strong  $\pi$ -delocalization and substitution effect on electronic properties of dithienylpyrrole-containing bipyridine ligands and corresponding ruthenium complexes / S. Noureen, S. Caramori, A. Monari, X. Assfeld, R. Argazzi, C. A. Bignozzi, M. Beley, P. C. Gros // Dalton Trans. – 2012. – Vol. 41. – P. 4833-4844.
198. Lin, J. Dye compound / J. Lin, Y. Yen, Y. Hsu, T. Yin // US Patent 7560704, 08.04.2009.
199. Tamilivan, V. Facile synthesis of 1-(2,6-diisopropylphenyl)-2,5-di(2-thienyl)pyrrole-based narrow band gap small molecules for solar cell applications / V. Tamilivan, M. Song, J.-W. Kang, M. H. Hyun // Synthetic Metals. – 2013. – Vol. 176. – P. 96-103.
200. Walker, B. Small molecule solution-processed bulk heterojunction solar cells / B. Walker, C. Kim, T. -Q. Nguyen // Chem. Mater. – 2011. – Vol. 23. – P. 470-482.
201. Li, P. Small molecules based on 2,7-carbazole for efficient solution-processed organic solar cells / P. Li, H. Tong, J. Ding, Z. Xie, L. Wang // J. Mater. Chem. A. – 2013. – Vol. 1 – P. 8805-8812.
202. Бакиев, А. Н. Новые тиофенсодержащие *push-pull* хромофоры, включающие карбазольный и трифениламинный фрагменты: исследование оптических и электрохимических свойств / А. Н. Бакиев, Д. Г. Селиванова, И. В. Лунегов, А. Н. Васянин, О. А. Майорова, А. А. Горбунов, Е. В. Шкляева, Г. Г. Абашев // ХГС. – 2016. – Т. 52, – № 6. – С. 379–387.
203. Бакиев, А. Н. Получение 5-[4-(карбазол-9-ил)фенил]тиофен-2-карбальдегида и его конденсация с производным малоновой кислоты. Оптические и электрохимические свойства / А. Н. Бакиев, А. А. Горбунов, И. В. Лунегов, Е. В. Шкляева, Г. Г. Абашев // Бутлеровские сообщения. – 2015. – Т. 42, – № 4. – С. 66-70.
204. Granovsky, A. A. // Firefly, version 8 [Electronic resource] / A. A. Granovsky. ☐ Access mode: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
205. Schmidt, M. W. General atomic and molecular electronic structure system / M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery // J. Comput. Chem. – 1993. – Vol. 14. – P. 1347.
206. Li, Y. Solution processable D-A small molecules for bulk-heterojunction solar cells / Y. Li, Q. Guo, Z. Li, J. Pei, W. Tian // Energy Environ. Sci. – 2010. – Vol. 3. – P. 1427-1436.

207. Naarmann, H. Handbook of polymers. Part B. Principles of carrier transport / H. Naarmann, P. Strohhriegl // New York: Marcel Dekker, P. – 1992-1353.
208. Liu, L. Synthesis, characterization, and photovoltaic properties of acceptor-donor-acceptor organic small molecules with different terminal electron-withdrawing groups / L. Liu, H. Li, X. Zhang, Y. Wei, J. Li, W. Tian // J. Mater. Sci. – 2014. – Vol. 49. – P. 5279-5288.
209. Li, Y. Energy level and molecular structure engineering of conjugated donor-acceptor copolymers for photovoltaic applications / Y. Li, L. Xue, H. Li, Z. Li, B. Xu, S. Wen, W. Tian // Macromolecules – 2009. – Vol. 42. – P. 4491-4499.
210. Bakiev, A. N. New chromophores based on combination of ethylenedioxythiophene and carbazole fragments: synthesis and optoelectronic properties / A. N. Bakiev, O. A. Mayorova, A. A. Gorbunov, I. V. Lunegov, E. V. Shklyayeva, G. G. Abashev // Org. Photonics Photovolt. – 2016. – Vol. 4. – P. 44-51.
211. Lee, D. H. Organic dyes incorporating low-band-gap chromophores based on p-extended benzothiadiazole for dye-sensitized solar cells / D. H. Lee, M. J. Lee, H. M. Song, B. J. Song, K. D. Seo, M. P. C. Anselmi, S. Fantacci, F. De Angelis, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, H. K. Kim // Dyes Pigm. – 2011. – Vol. 91. – P. 192-198.
212. Бакиев, А. Н. Новые карбазол-содержащие D- $\pi$ -A хромофоры: синтез, исследование оптических и электрохимических свойств в зависимости от положения и природы  $\pi$ -спейсера / А. Н. Бакиев, О. А. Майорова, Е. В. Шкляева, Г. Г. Абашев // Современные синтетические методологии создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (MOSM 2019) Екатеринбург. – 2019. – С. 228.
213. Baek, N. S. Functionalized alkyne bridged dendron based chromophores for dye-sensitized solar cell applications / N. S. Baek, J. S. Yum, H. K. Kim, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel // Energy & Environmental Science. – 2009. – Vol. 2. – P. 1082-1087.
214. Hagberg, D. P. A novel organic chromophore for dye-sensitized nanostructured solar cells / D. P. Hagberg, T. Edvinsson, T. Marinado, G. Boschloo, A. Hagfeldt, L. Sun // Chem. Commun. – 2006. – P. 2245-2247.
215. Bakiev, A. N. Synthesis, optical and electrochemical properties of new thieno[2,3-*b*]indole-based dyes / A. N. Bakiev, R. A. Irgashev, E. V. Shklyayeva, A. N. Vasyanin, G. G. Abashev, G. L. Rusinov, V. N. Charushin // Arkivoc. – 2018. – Part. V. – P.11-19.

216. Park, Y. Work function of indium tin oxide transparent conductor measured by photoelectron spectroscopy / Y. Park, V. Choong, Y. Gao, B. R. Hsieh, C. W. Tang // *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – Vol. 68. – P. 2699-2701.
217. Chen, Y. Geometry relaxation induced large Stokes shift in red-emitting boron-dipyrromethanes (BODIPY) and application in fluorescent thermal probes / Y. Chen, J. Zhao, H. Guo, L. Xie // *J. Org. Chem.* – 2012. – Vol. 7715. – P. 2192-2206.
218. Hudson, B. Linear polyene electronic structure and spectroscopy / B. Hudson, B. Kohler. // *Annu. Rev. Phys. Chem.*, – 1974. – Vol. 25. – P. 437.
219. Larumbe, D. Theoretical study of the oxidation mechanism of aromatic amines / D. Larumbe, M. Moreno, I. Gallardo, J. Bertrán, C. P. Andrieux // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* – 1991. – P. 1437-1443.
220. Audebert, P. Electrochemistry and polymerization mechanisms of thiophene-pyrrole-thiophene oligomers and terthiophenes: experimental and theoretical modeling studies / P. Audebert, J. -M. Catel, G. L. Coustumer, V. Duchenet, P. Hapiot // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – Vol. 102. – P. 8661-8669.
221. Bredas, J. L. Chain-length dependence of electronic and electrochemical properties of conjugated systems: polyacetylene, polyphenylene, polythiophene, and polypyrrole / J. L. Bredas, R. Silbey, D. S. Boudreux, R. R. Chance // *J. Am. Chem. Soc.* – 1983. Vol. 105. – P. 6555-6559.
222. Chikunova, I. Novel 1-Hetaryl-2-(4-nitrophenyl)diazenes: Synthesis, Further Chemical Modification, Optical and Electrochemical Investigation / I. Chikunova, A. Bakiev, E. Shklayeva, G. Abashev // III международная конференция «Современные синтетические методологии создания лекарственных препаратов и функциональных материалов»: сб. тезисов докладов. Екатеринбург, 2019. – С. 226.
223. CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.37.33 (release 27-03-2014 CrysAlis171 .NET).
224. Palatinus, L. EDMA: a computer program for topological analysis of discrete electron densities / L. Palatinus, S. J. Prathapa, S. van Smaalen // *J. Appl. Cryst.* – 2012. – Vol. 45. – P. 575-580.
225. Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL / G. M. Sheldrick. // *Acta Cryst.* – 2015. – Vol. C71. – P. 3-8.
226. Sheldrick, G. M. A short history of SHELX / G. M. Sheldrick. // *Acta Cryst.* – 2008. – Vol. A64. – P. 112-122.

227. Tan, L. -L. Novel organic dyes incorporating a carbazole or dendritic 3,6-diiodocarbazole unit for efficient dye-sensitized solar cells / L.-L. Tan, L.-J. Xie, Y. Shen, J.-M. Liu, L.-M. Xiao, D.-B. Kuang, C.-Y. Su // *Dyes Pigm.* – 2014. – Vol. 100. – P. 269-277.
228. Sathiyar, G. Synthesis of carbazole-based copolymers containing carbazole-thiazolo[5,4-*d*]thiazole groups with different dopants and their fluorescence and electrical conductivity applications / G. Sathiyar, R. Thangamuthub, P. Sakthivel // *RSC Advances.* – 2016. – Vol. 6. – P. 69196-69205.
229. Beni, A. S. Density functional theory study of carbazole dyes: Potential application of carbazole dyes in dye-sensitized solar cells / A. S. Beni, M. Zarandi, B. Hosseinzadeh, A. N. Chermahini // *J. M. Struct.* – 2018. – Vol. 1164. – P. 155-163.
230. Grisorio, R. Influencing the spectral stability and the electroluminescence behavior of new blue-emitting bifluorene-based materials by the 7,7'-functionalization of the core / R. Grisorio, C. Piliego, P. Fini, P. Cosma, P. Mastroilli, G. Gigli, G. P. Suranna, C. F. Nobile // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – Vol. 112. – P. 7005-7014.
231. Karuppasamy, A. Synthesis, molecular structure and vibrational analysis of D-D-A based carbazole decorated phenothiazine-3-carbaldehyde: Experimental (FT-IR, UV and NMR) and density functional theory (DFT) calculations / A. Karuppasamy, K. G. Krishnan, M. P. V. Pillai, C. Ramalingan // *J. Mol. Struct.* – 2017. – Vol. 1128. – P. 674-684.
232. Wang, L. Tuning photovoltaic performance of DOBT-based dyes via molecular design with ethynyl-linker and terminal electron-donating segment / L. Wang, L. Yin, L. Wang, B. Xie, C. Ji, Y. Li // *Dyes Pigm.* – 2017. – Vol. 140. – P. 203-211.
233. Wang, H. -M. Substituent effects on electrochemical and electrochromic properties of aromatic polyimides with 4-(carbazol-9-yl)triphenylamine moieties / H. -M. Wang, S. -H. Hsiao // *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* – 2014. – Vol. 52. – P. 1172-1184.
234. Vicente, J. Synthesis and luminescence of poly(phenylacetylene)s with pendant iridium complexes and carbazole groups / J. Vicente, J. Gil-Rubio, G. Zhou, H. J. Bolink, J. Arias-Pardilla // *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* – 2010. – Vol. 48. – P. 3744-3757.
235. Hu, B. Effects on the electrochemical and electrochromic properties of 3,6 linked polycarbazole derivative by the introduction of different acceptor groups and copolymerization / B. Hu, X. Lv, J. Sun, G. Bian, M. Ouyang, Z. Fu, P. Wang, C. Zhang // *Org. Electron.* – 2013. – Vol. 14. – P. 1521-1530.
236. Kanelidis, I. Arylamino-functionalized fluorene- and carbazole-based copolymers: Color-tuning their CdTe nanocrystal composites from red to white / I. Kanelidis, Y.

Ren, V. Lesnyak, J. -C. Gasse, R. Frahm, A. Eychmüller, E. Holder // J. Polym. Sci. Pol. Chem. – 2011. – Vol. 49. P. 392-402.