

На правах рукописи



БАКИЕВ АРТУР НАИЛЕВИЧ

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

02.00.03 – Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Пермь – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Пермский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук (в лаборатории синтеза активных реагентов «Института технической химии Уральского отделения Российской академии наук» – филиала Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук (ИТХ УрО РАН))

Научный руководитель: **Абашев Георгий Георгиевич**
доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории синтеза активных реагентов «Института технической химии Уральского отделения Российской академии наук» – филиала Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук

Официальные оппоненты: **Вербицкий Егор Владимирович**
доктор химических наук, старший научный сотрудник лаборатории гетероциклических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук

Тухватшин Вадим Салаватович
кандидат химических наук, доцент кафедры органической и биоорганической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет», г. Воронеж

Защита состоится «21» октября 2020 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 002.198.02 на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук по адресу: 450054, Республика Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 141 (ИНК УФИЦ РАН, конференц-зал). Тел./факс: (347) 2356066. E-mail: dissovetioh@anrb.ru.

С диссертацией и авторефератом диссертации можно ознакомиться в научной библиотеке Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук и на официальном сайте Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук по адресу:

http://ufaras.ru/wp-content/uploads/2020/05/2020_5_BakievAN_disser.pdf

Автореферат разослан « » _____ 2020 г.

И.о. ученого секретаря диссертационного совета
доктор химических наук, профессор



Валеев Ф.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 π -спейсера позволяет эффективно настраивать физико-химические характеристики получаемых соединений. Меняя природу гетероциклических фрагментов, входящих в состав D- π -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- π -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 селективного введения в структуру, таких как карбазол, тиофен, 3,4-этилендиокситиофен и др., широкого ряда различных заместителей позволит менять в широких пределах электрофизические и оптические свойства синтезируемых соединений и достичь высоких показателей при разработке перспективных материалов органической электроники, что является **актуальной задачей органической химии.**

Степень разработанности темы исследования. В последние годы значительное количество исследований направлено на разработку методов синтеза и оптимизации физико-химических характеристик D- π -A хромофоров, при этом основные усилия сосредоточены на изменении и модификации электронодонорных фрагментов и π -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 дициановинилден (DCV), индандион, $-C(CN)COOH$ и др. Значительное внимание уделено природе и типу π -спейсера, соединяющего донор и акцептор в единую сопряженную систему.

Цель работы - синтез D- π -A хромофоров, содержащих в своем составе электронодонорные и электроноакцепторные фрагменты различной природы как составляющие единой π -сопряженной системы, а также исследование оптических и электрохимических свойств полученных соединений и тонких пленок на их основе для достижения требуемых физико-химических характеристик, определяющих возможность и область применения синтезируемых сопряженных соединений в устройствах органической электроники.

Задачи исследования.

1. Разработка методов получения и синтез новых D- π -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 π -спейсеры различного типа и природы, установление структуры синтезированных хромофоров.
2. Исследование оптических и электрохимических свойств полученных D- π -A хромофоров с целью определения значений физико-химических характеристик, таких как ширина запрещенной зоны, энергия фронтальных орбиталей (НОМО и LUMO), коэффициент молярного поглощения и др.
3. Получение тонких пленок синтезированных D- π -A хромофоров различными методами, исследование морфологии их поверхности и оптических свойств этих пленок.

Научная новизна. Синтезированы ранее не описанные 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 НОМО 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-дитиенилпиррольного) 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 которых позволяет получать их в достаточном количестве, что 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 электроноакцепторными 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 D-π-A 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 ^1H , ЯМР ^{13}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 D-π-A 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 неопределенные 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)малононитрилом; 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 ¹H и ¹³C 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); 3rd International Fall School on Organic Electronics – 2016 (Moscow region, Istra district, Kostrovo, Russian Federation, 2016); 13th 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 и 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 наименования 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 исследований синтезированных соединений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение включает в себя кратко описанные актуальность, цели и задачи выполненного исследования, научную новизну и практическую значимость работы. **Первая глава** содержит обзор литературы, касающейся синтеза и свойства сопряженных структур, содержащих в своем составе различные электроноакцепторные фрагменты, а также их использование как материалов в различных устройствах органической электроники. **Во второй главе** обсуждаются результаты проведенных исследований, приводится анализ оптических и электрохимических свойств синтезированных соединений. **Третья глава** содержит описание экспериментальных методик, физические и спектральные характеристики синтезированных соединений.

1 Синтез *push-pull* хромофоров D-π-A типа, включающих различные гетероциклические фрагменты

1.1 Синтез карбазол-содержащих D-π-A хромофоров, включающих тиофеновый и 3,4-этилендиокситиофеновый π-спейсер

Для синтеза D-π-A хромофоров **17-22**, включающих тиофеновый и 3,4-этилендиокситиофеновый (EDOT) π-спейсеры, первоначально была синтезирована борная кислота **3** последовательным *N*-арилацией карбазола, литированием бромпроизводного **2**, дальнейшим взаимодействием с $B(OCH_3)_3$ и гидролизом реакционной массы. Далее реакцией Сузуки кислоты **3** с карбальдегидами **4-5** получены альдегиды **6-7** (Схема 1).

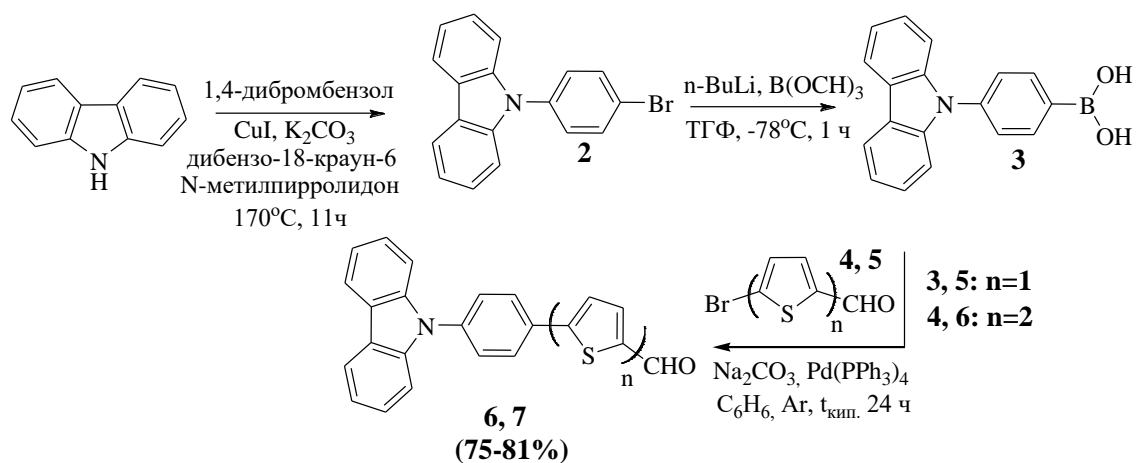


Схема 1

Альдегид **4** получен формилированием 2-бромтиофена; для синтеза альдегида **5** потребовалось две стадии – формилирование битиенила **9** с образованием альдегида **10** и его последующее бромирование с образованием альдегида **4** (Схема 2).

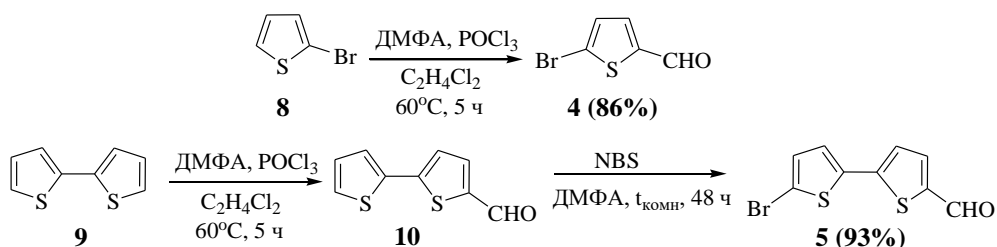


Схема 2

Формилированием EDOT получен карбальдегид **12**, бромирование которого с помощью NBS приводило к образованию альдегида **13**. Палладий-катализируемой реакцией альдегида **13** и EDOT получен альдегид **14**, бромирование которого привело к образованию альдегида **15** (Схема 3).

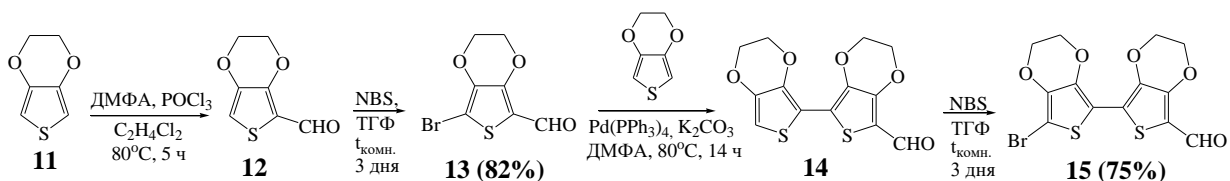


Схема 3

Взаимодействием борной кислоты **3** и альдегидов **13, 15** в условиях реакции Сузуки получены альдегиды **16-17**, включающие один (**16**) и два (**17**) EDOT фрагмента (Схема 4).

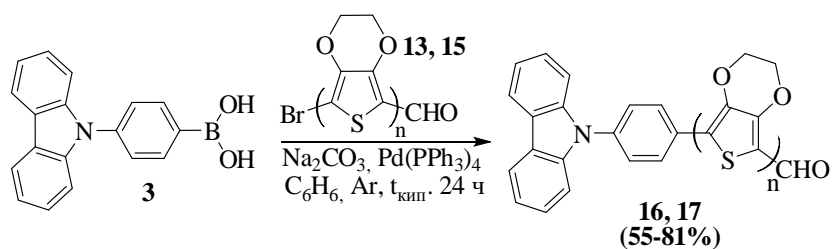


Схема 4

Дальнейшее взаимодействие альдегидов **6-7** и **16-17** с малонитрилом или циануксусным эфиром в бензоле в присутствии каталитических количеств ацетата

аммония и уксусной кислоты приводило к образованию соответствующих хромофоров **18-23**.

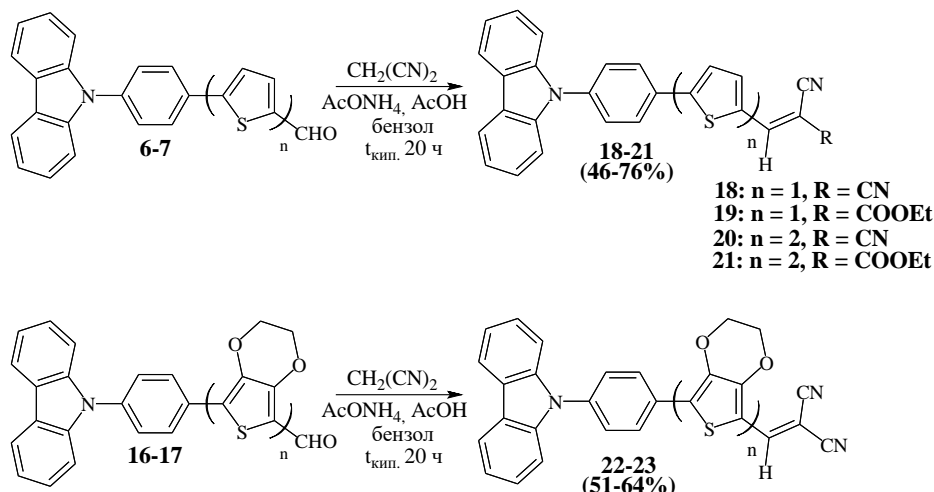


Схема 5

1.2 Синтез карбазол-содержащих D-π-A хромофоров с различным положением электроноакцепторного заместителя и разной природой π-спейсера

Для получения целевых D-π-A хромофоров по реакции Хека первоначально алкилированием карбазола действием 1-гексилбромидом был получен карбазол **24**, его формилирование приводило к образованию альдегида **25** (Схема 6). Последующее превращение альдегида **25** в 9-гексил-3-винил-9H-карбазол **26** выполнено с помощью реакции Виттига с Ph_3PMeI .

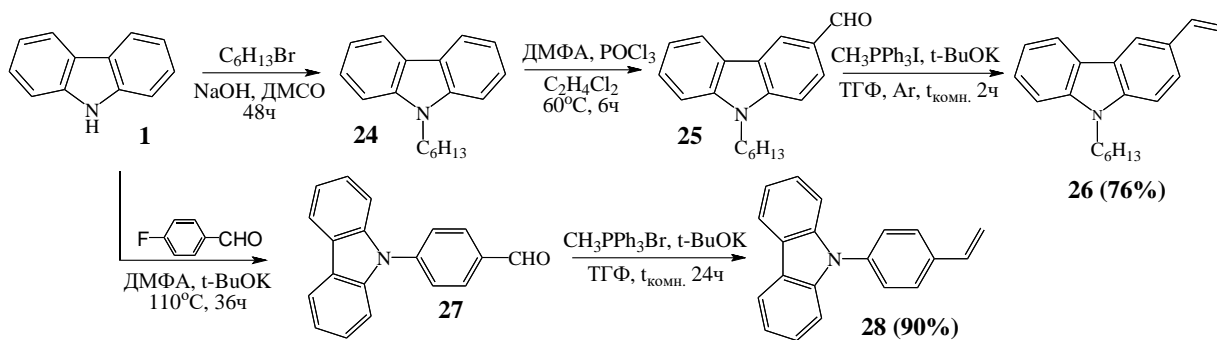


Схема 6

Альдегид **27** получен N-арилацией карбазола с помощью 4-фторбензальдегида (Схема 6). Взаимодействие альдегида **27** с $\text{Ph}_3\text{PCH}_3\text{Br}$ в условиях реакции Виттига приводило к образованию N-замещенного карбазола **28**, содержащего терминальный винильный фрагмент.

Взаимодействием винилкарбазолов **26** и **28** с EDOT-содержащим альдегидом **13** в условиях реакции Хека были синтезированы соответствующие альдегиды **29** и **30**, конденсацией которых с малонитрилом получены целевые хромофоры **31** и **32**, содержащие этиленовый π-спейсер при 3С атоме карбазольного цикла (**31**) или при 4С атоме N-фенильного фрагмента (**32**) (Схема 7).

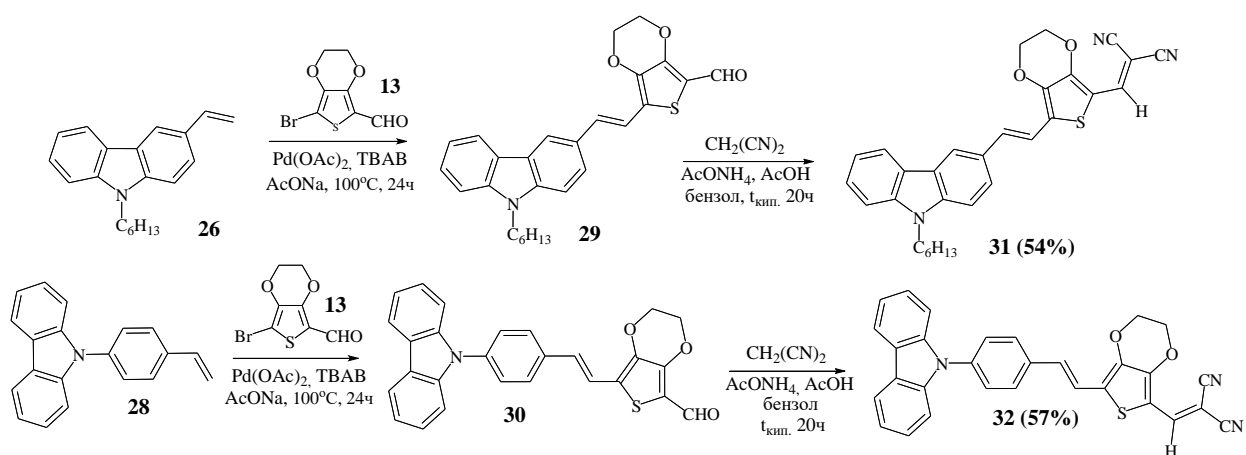


Схема 7

Для синтеза D-π-A хромофоров с использованием реакции Соногаширы первоначально было выполнено йодирование карбазола и последующее алкилирование полученного 3-йодкарбазола **33** с образованием *N*-гексил-3-йодкарбазола **34**, дальнейшее взаимодействие которого с $\text{CH}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$ приводило к образованию соединения **35** (Схема 8). Снятием силильной защиты с соединения **35** в щелочной среде был получен необходимый для дальнейших превращений *N*-гексил-3-этинилкарбазол **36**.

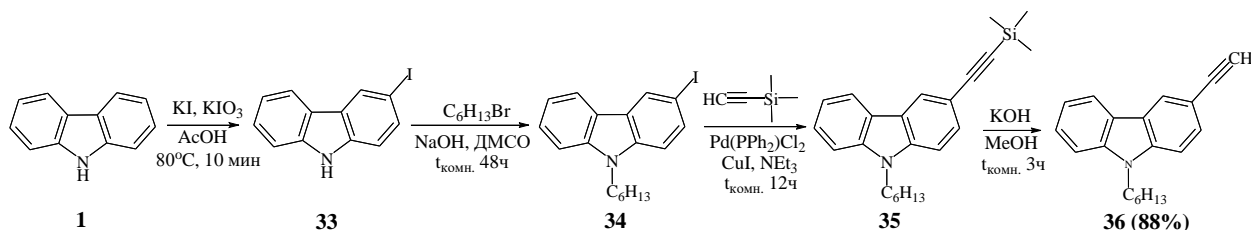


Схема 8

С целью получения D-π-A хромофора, содержащего фенильный заместитель при атоме азоткарбазольного цикла, первоначально был синтезирован *N*-фенилкарбазол **37**, йодирование которого приводило к образованию *N*-фенил-3-йодкарбазола **38**; дальнейшее взаимодействие соединения **38** с $\text{CH}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$ с образованием карбазола **39** и последующее снятие защитной группы дало *N*-фенил-3-этинилкарбазол **40** (Схема 9).

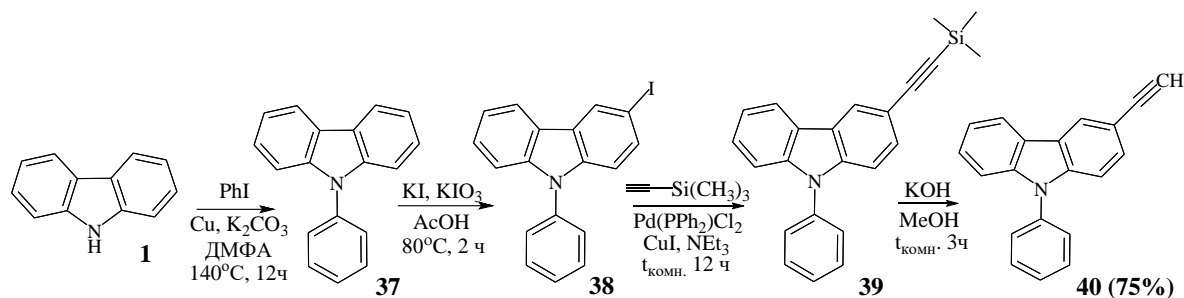


Схема 9

Далее, *N*-арилацией карбазола действием 4-фторнитробензола был получен 9-(4-нитрофенил)-9*H*-карбазол **41**, восстановление которого с помощью $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ приводило к образованию амина **42** (Схема 10). На следующей стадии диазотированием амино-группы и последующим взаимодействием соли диазония с KI был получен 9-(4-йодфенил)-9*H*-карбазол **43**, кросс-сочетание которого с $\text{CH}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$ давало соединение **44**. Снятием силильной защитной группы в щелочной среде получено соединение **45**.

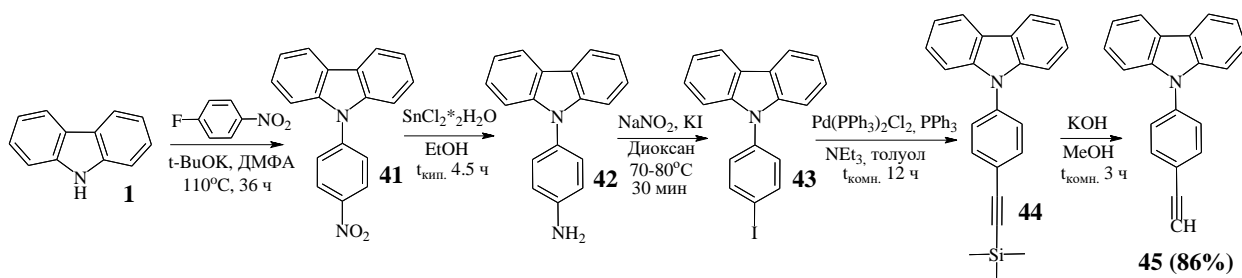


Схема 10

D-π-A хромофоры **46-48**, содержащие ацетиленовый π-спейсер и EDOT фрагмент, получены взаимодействием альдегида **13** с этилкарбазолами **36**, **40** и **45** в условиях реакции Соногаширы; реакция протекала в смеси ТГФ и триэтиламина, в качестве катализатора использованы $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ и каталитические количества CuI и PPh_3 (Схема 11). Взаимодействие альдегидов **46-48** с малонитрилом приводило к целевым хромофорам **49-51**.

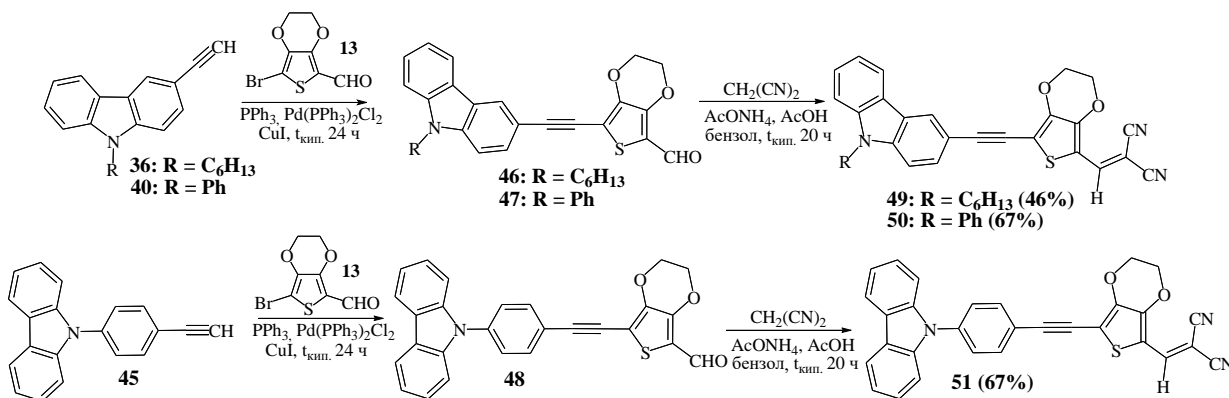


Схема 11

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

N-Алкилирование изатина, последующая альдольная конденсация полученного 1-(2-этилгексил)изатина **52** с ацетилтиофеном привели к образованию халкона **54**, циклизацией которого с помощью реактива Лавессона получен тиофен замещенный тиено[2,3-*b*]индол **55**, содержащий альдегидную группу (Схема 12).

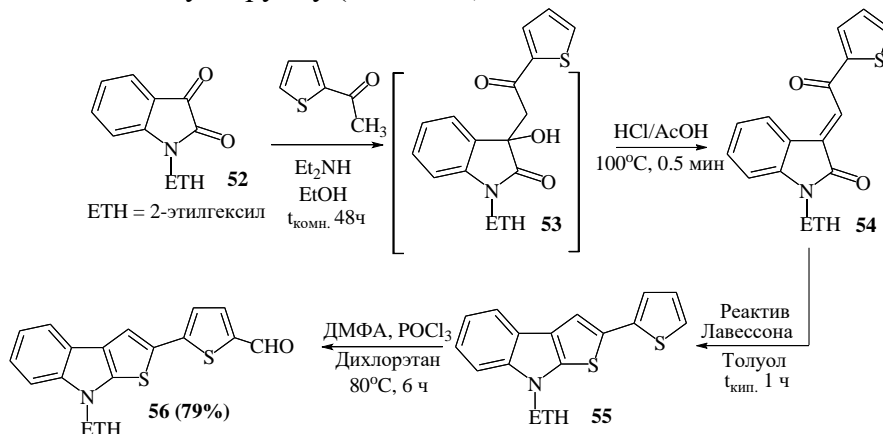
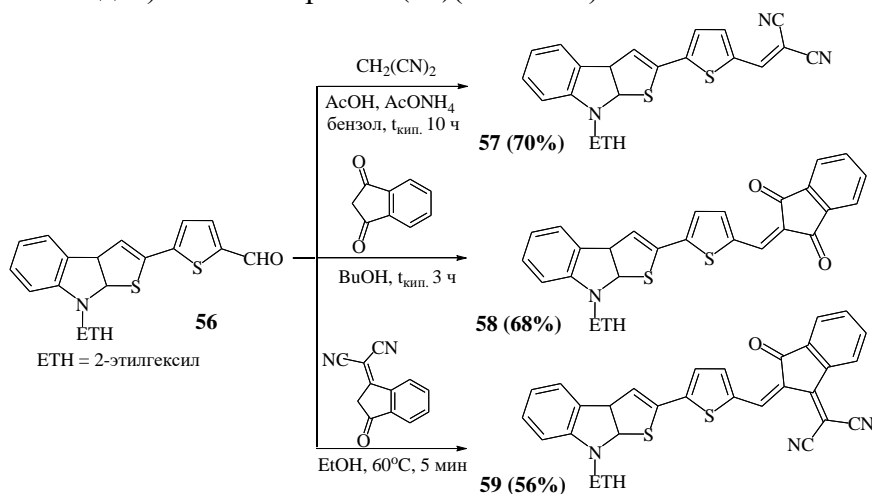


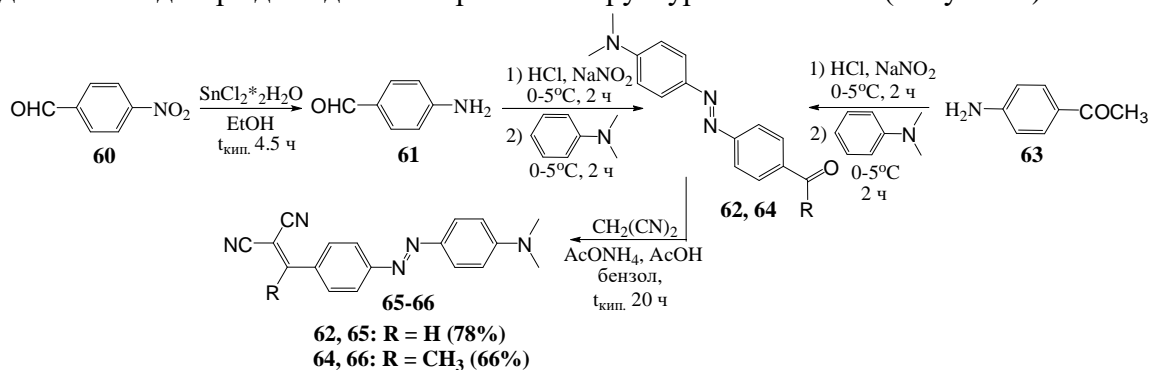
Схема 12

Целевые *push-pull* хромофоров **57-59** были синтезированы конденсациями полученного альдегида **56** с малонитрилом (**57**), 1,3-индандионом (**58**) и 2-(3-оксо-2,3-дигидроинден-1-илиден)малонитрилом (**59**)(Схема 13).

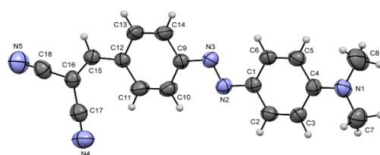


1.4 Синтез D-π-A хромофоров, содержащих азолинкер и электронодонорный *N,N*-диметилфенильный фрагмент

Для синтеза азо-хромофоров первоначально был получен 4-аминобензальдегид **61** восстановлением 4-нитробензальдегида **60** (Схема 14). Азосочетанием соли диазония, полученной из 4-аминобензальдегида **61**, приводило к образованию альдегида **62**, выделенного в виде красно-оранжевого твердого вещества. Диазотированием 4-аминоацетофенона **63** и последующим взаимодействием полученной соли диазония с *N,N*-диметиланилином был синтезирован метилкетон **64**. Полученные соединения **62** и **64** далее вступали в реакцию Кнёвенагеля с малонитрилом с образованием азо-хромофоров, содержащих DCV группу **65-66** (Схема 14). Структура полученных соединений подтверждена данными рентгеноструктурного анализа (Рисунок 1).



a)



b)

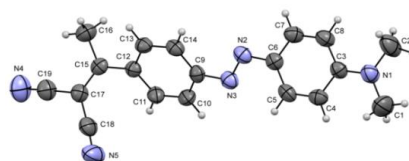


Рисунок 1 – Молекулярная структура соединений **65** (a) и **66** (b)

С целью увеличения цепи сопряжения и создания полиеновой структуры хромофора была выполнена альдольно-кетоновая конденсация полученного ранее альдегида **62** с различными метиленовыми компонентами, такими как ацетон, ацетилтиофен и изофорон. Реакции выполнены в спиртово-щелочной среде с образованием хромофоров **67-69** (Схема 15). Структура соединений **68-69** была доказана с помощью рентгеноструктурного анализа (Рисунок 2).

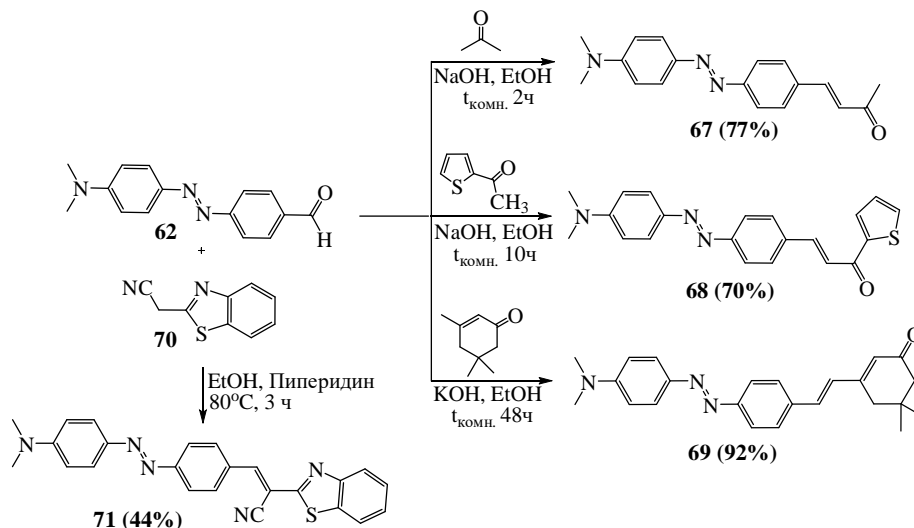
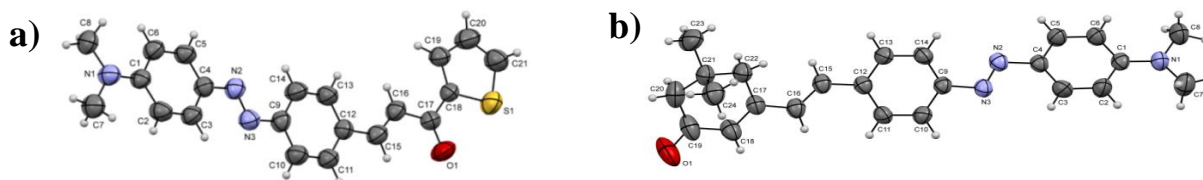


Схема 15

Конденсацией ранее полученного (1,3-бензотиадиазол-2-ил)-ацетонитрила **70** с альдегидом **62** приводило к образованию азохромофора **71** (Схема 15).

Рисунок 2 – Молекулярная структура соединения **68** (a) и соединения **69** (b)

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

Для синтеза замещенных 2,5-ди(2-тиенил)пирролов (SNS) нами был использован 4-(9*H*-карбазол-9-ил)анилин **42** и его 3,6-дибромзамещенный аналог **73**, которые были предварительно получены восстановлением соответствующих нитросоединений **41** и **72** действием $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в EtOH. Необходимые для дальнейших превращений 1,4-дикетоны **76-77** были получены прямым ацилированием тиофена и 2-бромтиофена сукцинил хлоридом **75** (Схема 16).

Конденсацией карбазолов **42** и **73** с 1,4-дикетонами **76-77** в условиях реакции Паалы-Кнорра были синтезированы дитиенилпирролы **78-80**; конденсацией карбазола **43** с 2,5-диметокситетрагидрофураном был получен карбазол **81** (Схема 16). Рентгеноструктурный анализ SNS **78** показал, что молекула этого соединения, как и ожидалось, непланарна и обладает формой искривлённого пропеллера.

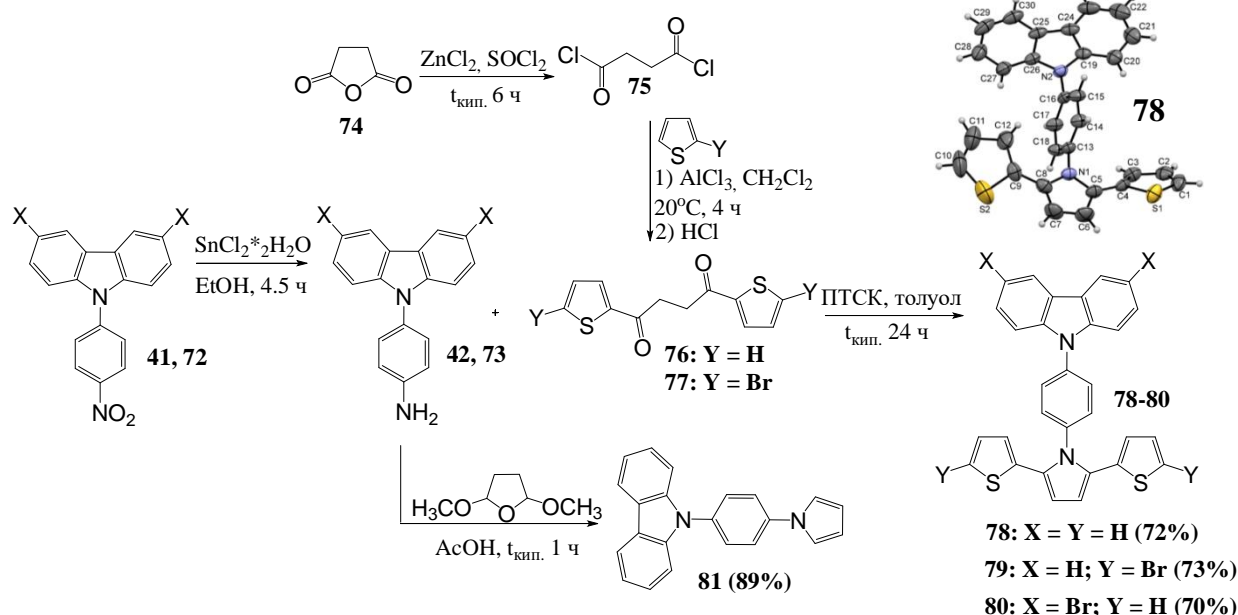


Схема 16

Конденсацией 2,3,5,6-тетрафторанилина с 1,4-дикетоном **76** с хорошим выходом получен SNS **82**, его формилирование приводило к образованию альдегида **83**, конденсация которого с малондинитрилом давала целевой D-π-A хромофор **84**, содержащий 2,5-ди(2-тиенил)пиррольный фрагмент (Схема 17).

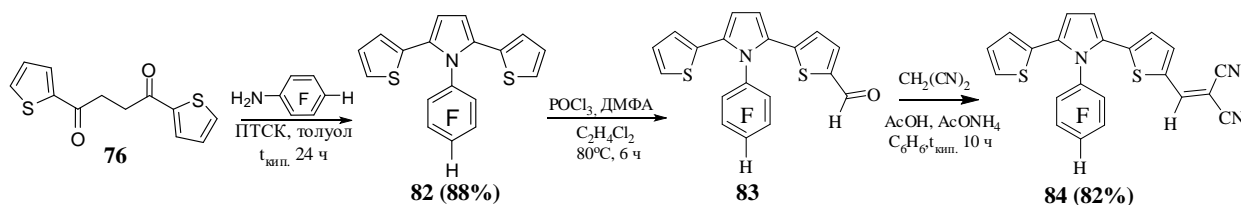


Схема 17

2 Исследование оптических и электрохимических свойств полученных соединений

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

В результате выполненных измерений и расчетов на основе спектров поглощения (Рисунок 3) было найдено, что для соединений **18-23** значения ширины запрещенной зоны (E_g^{opt}) составляют от 2.1 до 2.4 эВ. При этом наименьшие значения наблюдаются для соединений, содержащих два тиофеновых и два EDOT π-спейсера (Таблица 1).

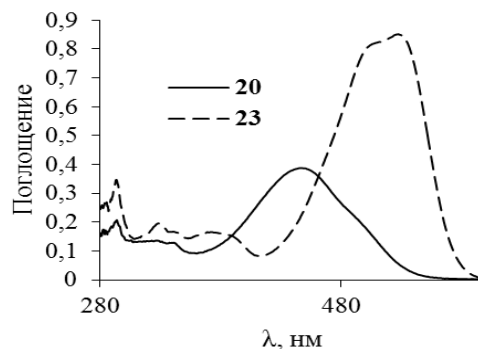


Рисунок 3 – Спектры поглощения соединений **20, 23** (CHCl_3 , $\text{C}=2 \cdot 10^{-5}\text{M}$)

Таблица 1 – Оптические свойства соединений **18-23**

Соед.	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$, нм	ε ($\text{M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$)	Δ , cm^{-1} (нм)	E_g^{opt} эВ	E_{ox} , В	E_{red} , В	**НОМО эВ	LUMO эВ
18	283, 326, 340, 433	18323, 6628, 7797, 20370	4712 (112)	2.43	0.68, 0.93, 1.61	0.47, 0.75	-5.71	-3.25
19	291, 325, 338, 410	10164, 4984, 6255, 14073	4269 (88)	2.50	0.63, 0.92, 1.35	0.83, 0.91	-5.63	-3.16
20	340, 294, 327, 448	7700, 12452, 8241, 23280	5401 (149)	2.25	0.87, 1.38, 1.70	0.65, 1.21	-5.56	-3.31
21	254, 327, 342, 433	8893, 6059, 6108, 17200	5823 (82)	2.34	0.87, 1.35, 1.78	1.19, 1.53	-5.54	-3.20
22	244, 292, 367, 447	20302, 12284, 32445, 7033	4450 (103)	2.45	0.68, 1.69	0.47	-5.51	-3.06
23	295, 328, 341, 371, 527	16269, 7783, 9190, 7736, 39900	2026 (64)	2.45	1.14, 1.47, 2.18	0.67	-5.37	-3.26

* $E_g^{\text{opt}} = 1241/\lambda_{\text{onset}}$, где λ_{onset} – красная граница поглощения

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

В процессе проведения исследования электрохимических свойств синтезированных соединений **18-23** методом циклической вольтамперометрии установлено, что этим соединениям свойственен достаточно глубокий уровень НОМО (Таблица 1), значения энергии которых (~ -5.3 – -5.7 эВ) значительно ниже порога окисления на воздухе (~ 5.2 эВ), что обеспечивает хорошую стабильность этих соединений на воздухе и способствует повышению потенциала разомкнутой цепи (V_{oc}) солнечной батареи, созданной с применением таких материалов. Показано, что в процессе электрохимического окисления происходит полимеризация с образованием пленки на поверхности рабочего электрода.

2.2 Исследование оптических и электрохимических свойств карбазол-содержащих D- π -A хромофоров с различным положением акцепторного заместителя и природы π -спейсера

При исследовании оптических свойств хромофоров, содержащих этиленовый и ацетиленовый π -спейсер, было обнаружено, что максимумы поглощения хромофоров, содержащих тройную связь, сдвинуты в синюю область относительно максимумов поглощения в спектрах аналогичных по структуре хромофоров содержащих двойную связь в качестве π -спейсера (Рисунок 4). Это может быть объяснено тем, что в хромофорах с алкеновыми π -спейсерами все атомы углерода имеют sp^2 -гибридизацию, что способствует более эффективному сопряжению. В случае хромофоров с ацетиленовыми π -спейсерами атомы углерода имеют как sp , так и sp^2 -

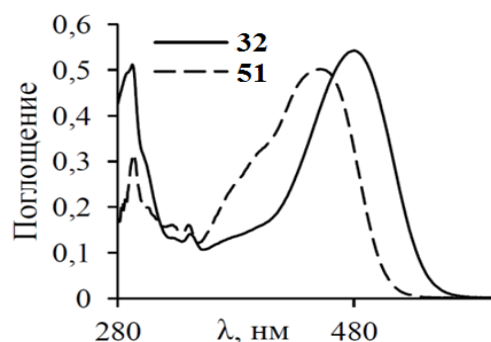


Рисунок 4 – Спектры поглощения соединений **32, 51** (CHCl_3 , $C=2 \cdot 10^{-5}\text{M}$)

гибридизацию, что приводит к менее эффективному орбитальному перекрытию и рассогласованию энергии π -орбиталей, что и приводит к гипсохромному смещению.

Для соединений **31-32**, содержащих этиленовый π -спейсер, электрохимическое окисление протекает в три стадии, включающие последовательное образование катион-радикала, дикатиона и его последующее окисление (**31**) либо электрохимическая полимеризация (**32**). Появление в структуре соединений **31** и **32** этиленового π -спейсера привело к более глубоко лежащим уровням НОМО в этих соединениях, так для **31** найдено, что $E_{\text{НОМО}} = -5.19$ эВ, а для **32** $E_{\text{НОМО}} = -5.48$ эВ (Таблица 2).

Таблица 2 – Оптические и электрохимические свойства соединений **31-32** и **49-51**

Соед.	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$, нм	ε ($\text{M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$)	Δ , cm^{-1} (нм)	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ эВ	E_{ox} , В	E_{red} , В	НОМО эВ	LUMO эВ
31	364, 441, 493	43649, 6474, 2452	3705 (115)	2.25	0.88, 1.22, 1.53	0.38, 1.04	-5.19	-3.14
32	247, 298, 394, 487	29223, 23287, 16706, 30420	4856 (104)	2.26	0.70, 1.15, 1.73	0.40	5.48	-3.28
49	239, 326, 340, 451	15449, 7869, 7896, 24620	2740 (81)	2.43	0.90, 1.11	0.67, 1.29	-5.16	-2.83
50	247, 298, 394, 487	29223, 23287, 16706, 30420	3292 (80)	2.26	0.95, 1.17, 1.44	0.88, 1.14	-5.62	-3.36
51	239, 326, 340, 451	15449, 7869, 7896, 24620	4411 (116)	2.43	0.60, 1.17, 1.63	0.54, 1.09	-5.56	-3.21

Для соединений **49-51**, содержащих ацетиленовый π -спейсер, электрохимическое окисление происходит при более низких потенциалах ($E_{\text{ox}} \sim 0.6 - 1.6$ В), что, видимо, связано с менее эффективным сопряжением ацетиленового π -спейсера со всей сопряженной системой, за счет чего дициановиниленовый фрагмент меньше понижает электронную плотность всей сопряженной системы. При этом LUMO уровень в соединении **49** находится ниже, чем в соединениях **31-32**, тогда как ожидалось, что для соединений **31-32** LUMO уровень будет ниже (Табл. 2). Подобный эффект можно объяснить более электроотрицательным характером sp -электронов в соединениях **49-51**, содержащих ацетиленовый π -спейсер, по сравнению с таковым у sp^2 -электронов, что приводит к более глубоко лежащему LUMO уровню.

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

При исследовании оптических свойств тиеноиндолов **57-59** было обнаружено, что эти соединения обладают сильным поглощением в видимой области спектра с высокими значениями коэффициентов молярного поглощения и низкими значениями ширины запрещенной зоны (2.03-1.69 эВ) (Рисунок 5, Таблица 3).

При анализе циклических вольтамперограмм

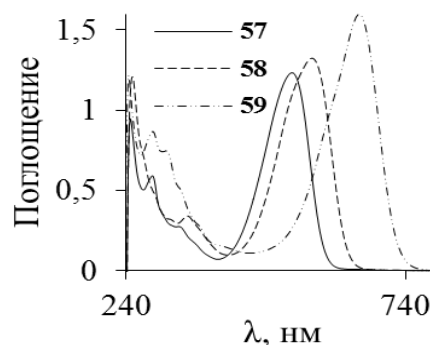


Рисунок 5 – Спектры Поглощения соединений **57-59** (CHCl_3 , $C=2 \cdot 10^{-5}$ М)

соединений **57-59**, содержащих тиено[2,3-*b*]индолный фрагмент, во всех случаях наблюдается два необратимых пика окисления в диапазоне 1.03-1.73В, значения которых зависят от природы электроноакцепторной группы. Таким образом, введение более сильной электроноакцепторной группы в структуру красителя приводит к сдвигу значений потенциалов окисления в анодную область: $E_{\text{ox}}^2 = 1.59\text{В}$ (**57**); $E_{\text{ox}}^2 = 1.62\text{В}$ (**58**); $E_{\text{ox}}^2 = 1.73\text{В}$ (**59**) (Таблица 3).

Таблица 3 – Оптические и электрохимические свойства соединений **57-59**

Соед.	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$, нм	ε ($\text{M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$)	Δ , cm^{-1} (нм)	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ эВ	E_{ox}^1 , В	E_{ox}^2 , В	НОМО эВ	LUMO эВ
57	243, 288, 336, 537	20448, 9810, 6494, 37120	2799 (95)	2.03	1.07	1.59	-5.33	-3.25
58	249, 294, 349, 570	31128, 10565, 8159, 29100	2640 (101)	1.91	1.18	1.62	-5.21	-3.37
59	242, 321, 369, 639	27572, 28486, 10409, 21835	2594 (127)	1.69	1.26	1.73	-5.26	-3.59

Глубоко лежащие НОМО уровни делают данные структуры перспективными с точки зрения использования в качестве материалов для солнечных батарей с объемным гетеропереходом.

2.4 Исследование оптических и электрохимических свойств D- π -A хромофоров, содержащих азолинкер и электронодонорный *N,N*-диметилфенильный фрагмент

В УФ спектрах поглощения всех синтезированных азо-хромофоров **65-69** и **71** наблюдается два максимума, характеризующие π - π^* переход и внутримолекулярный перенос заряда. Оказалось, что эти соединения обладают достаточно узкой шириной запрещенной зоны - от 2.26 до 1.93 эВ (Рисунок 6, Таблица 4).

Таблица 4 – Оптические свойства соединений **65-69** и **71**

Соед.	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$, нм	ε ($\text{M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$)	Δ , cm^{-1} (нм)	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ эВ
65	340, 383, 518	12624, 10429, 26590	3097 (99)	2.01
66	314, 475	11984, 31600	3811 (115)	2.15
67	316, 453	14992, 34390	2844 (67)	2.26
67	330, 468	21400, 37250	2605 (65)	1.99
69	346, 457	17568, 31820	2539 (60)	1.93
71	367, 488	8706, 22550	2041 (54)	2.06

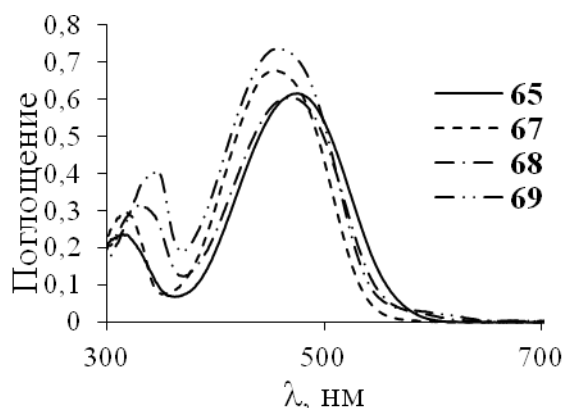


Рисунок 6 – Спектры поглощения соединений **65, 67-69** (CHCl_3 , $C=2 \cdot 10^{-5}$ М)

На циклических вольтамперограммах всех азо-хромофоров наблюдаются три пика окисления, два из которых являются обратимыми. Электрохимические процессы, протекающие при анодном окислении хромофоров **65-69** и **71**, можно объяснить образованием катион-радикала, склонного к образованию димеров, последующим образованием дикатиона, которому соответствует второй обратимый пик окисления. Далее, за счет наличия свободных протонов, образовавшихся при образовании дикатиона, происходит допирование атомов азота в молекуле перхлорат анионами хромофора, что соответствует появлению третьего пика окисления. При этом, для всех соединений наблюдается достаточно близкое значение НОМО уровня ($E_{\text{НОМО}} \sim -5.1 - -5.2 \text{ эВ}$).

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

При сравнении УФ спектров поглощения соединений **78-81**, различающихся наличием или отсутствием атомов брома в карбазольном и тиофеновых циклах (**78-80**) или отсутствием тиофеновых фрагментов в пиррольном цикле (**81**), найдено, что в спектре SNS **78** наблюдается небольшой батохромный сдвиг полосы поглощения $\pi\text{-}\pi^*$ перехода, по сравнению с остальными соединениями, содержащими в циклах атомы брома (SNS **79-80**) или не имеющего тиофеновых колец (соединение **81**).

Таблица 5 – Оптические свойства соединений **78-80, 81-84**

Соед.	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$, нм	Δ , cm^{-1} (нм)	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ эВ	E_{ox} , В	E_{red} , В	НОМО эВ	LUMO эВ
78	250, 292, 320, 338, 416	4157 (87)	2.64	0.83, 1.05	-	-5.14	-2.73
79	238, 292, 327, 338	10501 (186)	3.02	0.88, 1.05, 1.62	1.23	-5.12	-2.12
80	245, 268, 301, 341, 355	6847 (114)	3.12	0.80, 1.03, 1.64	1.34	-5.09	-1.97
81	245, 290, 335, 396	3177 (57)	2.86	0.99, 1.32	-	-5.24	-2.59
82	319	11186 (177)	3.17	1.03, 1.66	0.44, 1.74	-5.48	-2.31
84	310, 443	6313 (172)	2.43	0.52, 0.94, 1.23	0.68, 1.09	-5.48	-3.03

Кроме того, соединения обладают большим сдвигом Стокса, что, в первую очередь, связано с неплоской структурой 2,5-ди(2-тиенил)пиррольного фрагмента, в результате чего происходит затрата энергии на изменение конформации при переходе из возбужденного состояния в основное, а также отрицательным индуктивным эффектом атомов брома. В спектре SNS **82** наблюдается одна интенсивная полоса поглощения, которую можно отнести к $\pi\text{-}\pi^*$ электронному переходу. За счет понижения электронной плотности четырьмя атомами фтора и наличия электроноакцепторного DCV фрагмента в структуре SNS **84** в его УФ спектре найдены две интенсивные полосы поглощения при 310 и 443 нм, первая из которых связана с переходами π -электронов SNS фрагмента,

вторая, длинноволновая, полоса вызвана внутримолекулярным переносом заряда (Таблица 5).

Полученные SNS **78-80**, **82** и пиррол **81** в условиях электрохимических измерений окисляются с последовательным образованием катион-радикала и дикатиона, при многократной развёртке потенциала происходит электрохимическая полимеризация этих соединений, в результате на поверхности рабочего электрода формируются устойчивые окрашенные полимерные пленки. Структура поверхности полимерной пленки исследована методами атомно-силовой микроскопии (АСМ), а также получены вольтамперные характеристики, показывающие, что полимерные пленки обладают дырочной проводимостью.

Значения потенциалов окисления хромофора **84** E_{ox}^2 и E_{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 (Таблица 5).

Заключение

Таким образом, с помощью различных синтетических подходов, выполненных с использованием реакций Сузуки, Хека, Соногашеры, циклизаций по Паалю-Кнорру, диазосочетания 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, а структура поверхности пленок исследована с помощью атомно-силовой и сканирующей туннельной микроскопии.

Перспективы дальнейшей разработки темы. 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 дальнейшего исследования влияния структуры на свойства, путем введения различных акцепторов и доноров электронов, изменение положения и типа π-спейсера, позволит осуществлять синтез структур с необходимыми физико-химическими характеристиками.

Выводы

1. Взаимодействием 4-(9*H*-карбазол-9-ил)фенилборной кислоты с тиофен- и 3,4-этилендиокситиофен-содержащими карбальдегидами в условиях реакции Сузуки и последующей конденсацией полученных альдегидов с малонитрилом синтезирована серия 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. Установлено, что 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 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* хромофоров D- π -A типа, содержащих электронодонорные EDOT и карбазольный фрагменты, соединенные между собой через этиленовый или ацетиленовый π -спейсеры. На основе полученных физико-химических характеристик 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. Установлено, что 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*]индолный 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, высокими значениями коэффициентов молярного поглощения и глубоким уровнем НОМО. Показана зависимость физико-химических свойств от силы электроноакцепторного заместителя. Показано, что данные структуры являются 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. На основе оптических и электрохимических свойств установлено, что соединения обладают достаточно сильным поглощением и низким значением ширины запрещенной зоны.

5. Синтезированы новые 2,5-дितिенилпирролы, включающие либо карбазольные, либо 2,3,5,6-тетрафторфенильный фрагмент, а также *push-pull* D- π -A хромофор на основе фторсодержащего SNS. На основе данных циклической вольтамперометрии 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 структура поверхности с помощью атомно-силовой и сканирующей туннельной микроскопии. Обнаружено что полученные полимерные пленки обладают дырочной проводимостью.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

Статьи

1. **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.** // Журнал Общей Химии. – 2014. – Т. 84. – Вып. 7. – С.1117-1123.

2. **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. – Вып. 4. – С.66-70.
3. **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. // Химия Гетероциклических Соединений. – 2016. – Т. 52. – Вып. 6. – С.379-387.
4. **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.
5. **Бакиев, А. Н.** Получение и применение карбазол-содержащих соединений для материалов органической электроники / **А.Н. Бакиев**, Е.В. Шкляева, Г.Г. Абашев. // Вестник Пермского Университета. – 2015. – Т. 20. – Вып. 4. – С.4-37.
6. **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. // Organic Photonics and Photovoltaics. – 2016. – Vol. 4. – P.44-51.
7. Абашев, Г.Г. Синтез и исследование электропроводящих органических сопряженных систем, включающих электроактивные и хромофорные фрагменты. I. Ариленвинилены / Г.Г. Абашев, А.Н. Бакиев, А.Н. Васянин, Е.А. Игнатенко, Е.А. Комиссарова, И.В. Лунегов, Д.Г. Селиванова, Е.В. Шкляева. // Вестник Пермского Научного Центра УрО РАН. – 2017. – Вып. 2. – С. 15-23.

Тезисы докладов

1. **Бакиев, А. Н.** Синтез и исследование замещенных 9*H*-[4-(2,5-ди-(2-тиенил)пирроло-1-ил)фенил]карбазолов / **А.Н. Бакиев**, Е.В. Шкляева, А.А. Горбунов, И.В. Лунегов, Г.Г. Абашев. // IV Научная международная конференция Армянского химического общества «Достижения и проблемы»: сб. тезисов докладов. Ереван-Ванадзор, 2014. – С.135.
2. **Бакиев, А. Н.** Синтез и исследование карбазол- и флуоренсодержащих сополимеров, включающих электроноакцепторные фрагменты / **А.Н. Бакиев**, Е.В. Шкляева, Г.Г. Абашев. // IV Международная конференция «Техническая химия. От теории к практике»: сб. тезисов докладов. Пермь, 2014. – С.91.
3. **Bakiev, A. N.** Синтез *N*-арилзамещенных фторированных тетракетонов на основе карбазола для иммунофлуоресцентного анализа // International Congress on Heterocyclic Chemistry «KOST-2015»: сб. тезисов докладов. Moscow, 2015. – С. 250.
4. **Бакиев, А. Н.** Новые замещенные 2-(тиофен-2-ил)-8*H*-тиено[2,3-*b*]индолы: синтез, исследования оптических и физико-химических свойств / **А.Н. Бакиев**, И.В. Лунегов, А.А. Горбунов, Е.В. Шкляева, Г.Г. Абашев. // V Международная конференция «Техническая химия. От теории к практике»: сб. тезисов докладов. Пермь, 2016. – С. 68.
5. **Bakiev, A.N.** New chromophores based on combination of thiophene, 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. // «3rd

International Fall School on Organic Electronics – 2016»: сб. тезисов докладов. Moscow, 2016. – С. 63.

6. **Bakiev, A. N.** Synthesis of new conjugated systems composed of 2,5-di(2-thienyl)pyrrole moieties: investigation of optical and electrochemical properties / **A.N. Bakiev**, O.A. Mayorova, A.A. Gorbunov, I.V. Lunegov, E.V. Shklyueva, G.G. Abashev. // «13th International Conference on Organic Electronics – 2017»: сб. тезисов докладов. Saint Petersburg, 2017. – С. 182.

7. **Бакиев, А. Н.** Синтез карбазол-содержащих D-π-A хромофоров. Исследование оптических и электрохимических свойств в зависимости от положения акцепторного заместителя и природы π-спейсера / **А.Н. Бакиев**, А.А. Горбунов, О.А. Майорова, Е.В. Шкляева, Г.Г. Абашев. // V Всероссийская конференция с международным участием «Енамины в органическом синтезе», посвященная 100-летию со дня рождения профессора В.С. Шкляева: сб. тезисов докладов. Пермь, 2017. – С. 20.

8. **Бакиев, А. Н.** Синтез и исследование D-π-A хромофоров, включающих различные комбинации карбазола и 3,4-этилендиокситиофена / **А.Н. Бакиев**, Е.В. Шкляева, Г.Г. Абашев. // Тезисы докладов международной научной конференции, посвященной 100-летию кафедры органической Химии ПГНИУ «От синтеза полиэтилена до стереодивергентности: Развитие химии за 100 лет»: сб. тезисов докладов. Пермь, 2018. – С. 78.

9. **Бакиев, А. Н.** Синтез и исследование оптических и электрохимических свойств D-π-A хромофоров, содержащих азо-линкер и электронодонорный *N,N*-диметиланилин / **А.Н. Бакиев**, О.А. Майорова, Е.В. Шкляева, Г.Г. Абашев. // VI Международная конференция «Техническая химия. От теории к практике»: сб. тезисов докладов. Пермь, 2019. – С.94.

10. **Бакиев, А. Н.** Новые карбазол-содержащие D-π-A хромофоры: синтез, исследование оптических и электрохимических свойств в зависимости от положения и природы π-спейсера / **А.Н. Бакиев**, О.А. Майорова, Е.В. Шкляева, Г.Г. Абашев. // III Международная конференция «Современные синтетические методологии создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (MOSM 2019): сб. тезисов докладов. Екатеринбург, 2019. – С. 228.