Министерство науки и высшего образования Российской Федерации Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Пермский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук (ПФИЦ УрО РАН)

«Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» - филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук («ИТХ УрО РАН»)

На правах рукописи

Чухланцева Анна Николаевна

НОВЫЕ ХАЛКОНЫ И π-СОПРЯЖЕННЫЕ КАРБО- И ГЕТЕРОЦИКЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

1.4.3. Органическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

> Научный руководитель: доктор химических наук, профессор Абашев Георгий Георгиевич

оглавление

ВВЕДЕНИЕ4
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР9
Халконы для органической электроники9
1.1 Основные методы синтеза халконов
1.2 Настройка физико-химических свойств халконов варьированием заместителей в
структуре халконов
1.2.1 Настройка свойств НЛО халконов на стадии их синтеза
1.2.2 Получение халконов, обладающих ярко-выраженной флуоресценцией 30
1.2.3 Разработка флуоресцентных халконов в целях создания материалов для биомаркеров и хемосенсеров.
1.2.4 Исследование халконов, применяемых в фотоинициирующих системах
1.2.5 Разработка халконов для их последующего использования в качестве материалов для органических солнечных батарей
1.3 Модификация халконов в целях создания материалов для органической электроники 5
1.4 Циклизация халконов для получения систем, используемых в качестве материалов для органической электроники
1.5 Заключение по литературному обзору б
Глава 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ64
2.1 Синтез хромофоров, содержащих электронодонорные и электроноакцепторные фрагменты
2.1.1 Описание синтетических подходов к получению исходных соединений
2.1.2 Описание синтетических подходов к получению 1,3-дизамещенных проп-2-ен-1-онов (халконов)
2.1.3 Циклизация синтезированных халконов с участием малонодинитрила
2.2 Исследование физико-химических свойств синтезированных хромофоров, содержащих
электронодонорные и электроноакцепторные фрагменты
2.2.1 Исследование оптических свойств полученных соединений
2.2.2 Исследование электрохимического поведения полученных соединений

2.2.3 Расчет дипольных моментов халкона 73 сольватохромными методами	105
Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	114
3.1 Синтез исходных соединений	115
3.2 Синтез халконов	123
3.2 Синтез хромофоров, содержащих цианогруппы	133
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	139
выводы	140
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	141
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	143

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Органические соединения, обладающие фото-И электропроводящими свойствами, являются перспективными объектами для создания различных материалов на их основе. Такие материалы обладают целым рядом преимуществ перед подобными неорганическими материалами. Им свойственны малый вес, прозрачность, гибкость, возможность получения сверхтонких изделий большой площади, применение более простых технологий изготовления, а также меньшая стоимость изготовления устройств на их основе. Таким материалам часто присущи перспективные фотофизические свойства, например, нелинейно оптические. Тем не менее, такие материалы не лишены недостатков, таких как низкая подвижность носителей зарядов, восприимчивость к действию окружающей среды. Эти недостатки одновременно являются и их достоинствами, на их основе можно производить малопроизводительные устройства (радиочастотные метки), дешевые а также высокочувствительные сенсоры. В связи с этим многие фундаментальные исследования сосредоточены изучении электрофизических, оптических И электрохимических на органических соединений - исходных для создания таких материалов.

Органические структуры, молекулы которых содержат одновременно электронодонорные и электроноакцепторные группы, соединенные между собой *π*сопряженной системой, представляют важный класс соединений, который привлекает все большее внимание как компонент материалов, для создания устройств органической электроники. Такие соединения проявляют флуоресцентные, электромагнитные и нелинейнооптические свойства, что позволяет использовать их в качестве материалов органических светодиодов, фотоэлектрических элементов, солнечных батарей, оптоволоконных устройств, хемосенсеров, а также использовать в области фотоинициированной полимеризации.

Симметричные и несимметричные 1,3-диарил(гетарил)замещенные проп-2-ен-1-оны (халконы), содержащие на концах цепи сопряжения электронодонорные фрагменты, перспективны для создания таких хромофоров благодаря присутствии в их молекулах центрального электроноакцепторного пропенонового фрагмента. Преимущество халконов состоит не только в простоте методов их синтеза, но и в том, что на их основе могут быть получены различные замещенные карбо- и гетероциклы; использование несимметричных и симметричных халконов позволяет варьировать природу заместителей в структуре получаемых циклов. Среди реакций циклизации халконов стоит выделить их взаимодействия с малонодинитрилом, в результате которых, при различных соотношениях реагентов и использовании катализаторов, образуются 4,6-дизамещенные 2-амино-3-цианопиридины и 4,6дизамещенные 2-амино-1,3-дикарбонитрилы, чаще называемые 3,5-дизамещенными 2,6дицианоанилинами. Такие хромофоры не только обладают протяженной π-сопряженной системой, но И имеют в своем составе цианогруппы, обладающие сильными электроноакцепторными свойствами. Кроме того, первичные аминогруппы и цианогруппы, входящие в структуру таких хромофоров, могут быть далее использованы для получения хромофоров с ещё более расширенной π -сопряженной системой.

Возможность варьировать структуру халконов и получаемых из них карбо- и гетероциклов, позволяет настраивать оптические, физико-химические и физические характеристики и свойства целевых соединений. К важным характеристикам относятся область поглощения и испускания света, величины максимумов поглощения и испускания, квантовый выход фотолюминесценции, ширина запрещенной зоны, энергии фронтальных орбиталей. Данные параметры напрямую связаны с эффективностью работы электронных устройств.

Анализ литературных данных показывает, что существует необходимость разработки новых материалов с заданными свойствами. Необходимых свойств можно достичь комбинацией различных структурных фрагментов и функциональных групп в молекуле одного соединения, что зачастую приводит к получению материалов, обладающих новыми уникальными свойствами. Исходя из этого, направленный дизайн и синтез новых халконов, их последующая циклизация, исследование физико-химических свойств является актуальной задачей органической химии.

Степень разработанности темы исследования. В последние годы появляется всё больше работ, выполняемых в области органической химии и химии материалов, посвященных синтезу и исследованию физико-химических свойств органических π -сопряженных хромофоров с целью их потенциального применения в устройствах органической электроники. Основные усилия сосредоточены на выборе электронодонорных и электроноакцепторных фрагментов и их комбинации в создаваемой π -сопряженной системе. В литературе представлен ряд работ, посвященных синтезу халконов с целью их дальнейшего использования в таких областях химии материалов, как нелинейная оптика, конструирование оптических ограничителей лазерного излучения, электрохимических сенсоров, пленок Ленгмюра-Блоджетт и др., а также с целью создания на основе халконов π -сопряженных карбо- и гетероциклических систем. Кроме того, активно исследуются соединения, включающие в свой состав такие сильные электроноакцепторные фрагменты как цианогруппы, показано, что такие хромофоры проявляют ярко-выраженные флуоресцентные и нелинейно-оптические свойства. Значительное внимание уделяется также выбору донорных фрагментов, входящих в структуру синтезируемого хромофора, среди которых – 3,4-этилендиокситиофен, карбазол, пиррол, 1азаиндолизин, N,N-дизамещенные анилины, введение которых позволяет уменьшать потенциал окисления и ширину запрещенной зоны, а также увеличивать термическую устойчивость соединений.

Цель работы – дизайн и синтез новых халконов, включающих различные ароматические гетероциклы, их последующая циклизация с целью получения 4,6-диарил(гетарил)замещенных 2-амино-3-цианопиридинов и 3,5-диарил(гетарил)замещенных 2,6-дицианоанилинов, а также исследование взаимосвязи структуры полученных соединений с их фотофизическими свойствами, что позволит оценить перспективу их использования в материалах для органической электроники.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

- выбор методов получения и синтез π-сопряженных хромофоров, который включает: синтез исходных альдегидов и кетонов, конденсацию полученных карбонильных соединений с образованием халконов;

- варьирование электронодонорных заместителей, входящих в структуру халконов, увеличение цепи сопряжения за счет введения в структуру хромофоров дополнительного тиофенового кольца, введение дополнительного проп-2-ен-1-онового фрагмента (синтез бисхалконов);

- циклизации халконов под действием малонодинитрила, химическая модификация синтезированных циклов;

- исследование оптических и электрохимических свойств полученных π-сопряженных хромофоров с целью определения значений физико-химических характеристик, таких как сдвиг Стокса, ширина запрещенной зоны, энергия граничных орбиталей, коэффициент молярного поглощения, квантовый выход флуоресценции;

- изучение влияния строения синтезированных соединений на проявляемые ими оптические и электрохимические свойства.

Научная новизна. Синтезированы и охарактеризованы современными физикохимическими методами новые халконы, 2,6-дицианоанилины и 2-амино-3-цианопиридины, которые содержат в своем составе перспективные с точки зрения органической электроники фрагменты, такие как тиофен, 3,4-этилендиокситиофен, карбазолы, 1-азаиндолизин, *N*,*N*дизамещенные анилины и др.

С помощью абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии исследованы оптические свойства синтезированных соединений, на основании которых рассчитаны сдвиг Стокса, ширина запрещенной зоны, коэффициент молярного поглощения, дипольный момент и квантовый выход флуоресценции. На основании исследования электрохимического поведения методом циклической вольтамперометрии рассчитаны энергии граничных орбиталей.

Систематически исследовано влияние строения π -сопряженных хромофоров на их оптические и электрохимические свойства. Выявлены закономерности влияния электоронодонорных и электроноакцепторных заместителей, находящихся в структуре синтезированных хромофоров, а также симметрии молекул в целом на физико-химические свойства соединений. Установлено, что синтезированные π -сопряженные хромофоры являются перспективными соединениями для материалов, применяемых в разных областях органической электроники.

Теоретическая и практическая значимость работы. Изучено влияние введения электронодонорных фрагментов (тиофена, 3,4-этилендиокситиофена, Nразличных алкилкарбазола, N,N-дизамещенного анилина, 1-азаиндолизина, и др.) в структуру халконов и 2,6-дицианоанилинов на проявляемые ими оптические и электрохимические свойства с установлением перспектив применения в устройствах органической электроники. Показано, что полученные π-сопряженные хромофоры обладают низкими значениями ширины запрещенной зоны и интенсивным поглощением в видимой области, высокими значениями коэффициентов молярного поглощения. В работе разработаны и применены стратегии синтеза новых лсопряженных хромофоров, содержащих различные донорные и акцепторные фрагменты, позволяющие получать целевые соединения с использованием простых синтетических процедур на основе легкодоступных исходных соединений. Одновременное введение в структуру халконов дифениламино группы, а также карбазольных фрагментов позволило характеризующиеся получить соединения, высоким значением квантового выхола (30-48%).Кроме флуоресценции того, высокими значениями квантового выхода флуоресценции обладают халконы, содержащие 4-бис(2-гидроксиэтил)аминофенильный фрагмент (10-44%), проявляющие положительный сольватохромный эффект, а халкон имеющий в своем составе также и 3,4-этилендиокситиофеновый фрагмент обладает высоким значением дипольного момента, что делает этот хромофор перспективным кандидатом для устройств нелинейной оптики. Установлено, что бисхалконы, содержащие на концах цепи спряжения карбазольные фрагмент характеризуются большим коэффициентом молярного поглощения (25000-64000 л/моль см). Данный факт свидетельствует о возможности использования таких структур в качестве материалов для солнечных батарей.

Методология и методы исследования. В работе использованы разнообразные методы органического синтеза, выделения и очистки продуктов реакций. Для установления и подтверждения структуры синтезированных соединений использовались стандартные методы физико-химического и спектрального анализа (температура плавления, ЯМР-, ИК, масс-

6

спектрометрия, элементный и рентгеноструктурный анализ). Изучение фотофизических свойств соелинений проволилось метолами UV-vis И флуоресцентной спектроскопии. Электрохимические свойства соединений исследованы методами циклической вольтамперометрии. Тонкие пленки синтезированных соединений получены электрохимическим осаждением на проводящую поверхность электрода ITO.

Личное участие автора. Автор принимал непосредственное участие в сборе и анализе литературных данных, им лично выполнена вся экспериментальная часть работы, которая включает синтез исходных соединений и *π*-сопряженных структур, очистку синтезированных соединений, запись спектров поглощения и испускания, определение коэффициентов молярного поглощения, значений квантового выхода флуоресценции и растет дипольных моментов, а также проведение электрохимического окисления полученных соединений. Автор принимал непосредственное участие в обработке, анализе, интерпретации полученных результатов, а также в написании научных статей.

Основные положения, выносимые на защиту:

- методы синтеза халконов, содержащих в различных сочетаниях электродонорные фрагменты, такие как тиофен, 3,4-этилендиокситиофен, *N*-алкилкарбазолы, *N*,*N*-дизамещенные анилины и др.;

- получение π-сопряженных хромофоров, содержащих цианогруппы (2,6дицианоанилины и 2-амино-3-цианопиридины), посредством циклизации халконов, а также с применением многокомпонентного одностадийного синтеза;

- исследование их оптических и электрохимических свойств, а также определение взаимосвязи структура-свойства; с целью их дальнейшего использования в качестве материалов для нелинейной оптики, солнечных батарей и других устройствах.

Степень достоверности результатов. Структура и чистота полученных соединений подтверждена современными методами ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии, элементным и рентгеноструктурным анализами. Все эксперименты выполнены на сертифицированном оборудовании на базе «Института технической химии УрО РАН» и Пермского государственного национального исследовательского университета. Квантово-химические расчеты выполнены на MBK «ПГНИУ-Kepler».

Апробация работы. Результаты работы представлены на конференциях всероссийского и международного уровня: международный научном форуме «Бутлеровское наследие – 2015» (г. Казань 2015); I Всероссийской молодежной-школе конференции «Успехи синтеза и комплексообразования» (г. Москва 2016); V Международная конференция «Техническая химия. От теории к практике» (г. Пермь, 2016); IV Молодежная школа-конференция «Современные аспекты химии. Наука и глобальные вызовы XXI века» (г. Пермь, 2017); Международная научная конференция, посвященная 100-летию кафедры органической химии ПГНИУ «От синтеза полиэтилена до стереодивергентности: Развитие химии за 100 лет» (г. Пермь, 2018); VI Всероссийская конференция с международным участием посвященная 85-летию со дня рождения чл.-корр. РАН Ю. С. Клячкина (1934-2000) «Техническая химия. От теории к практике» (г. Пермь, 2019); VI Научная конференция армянского химического общества «Вызовы XXI века» (г. Ереван, 2019); V Международная конференция «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (г. Екатеринбург, 2019), VII Молодежная школа-конференция «Современные аспекты химии» (г. Пермь, 2018); 7th International Fall School on Organic Electronics - 2021 (Moscow, 2021); Всероссийской конференции «Марковниковские чтения: Органическая химия

от Марковникова до наших дней» (г. Сочи, 2021). Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Пермского края и грантов РФФИ №19-43-590014.

Публикации. Основное содержание исследования опубликовано в 19 научных работах, в том числе: 6 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований, 2 статьи в сборниках, а также в 11 тезиов докладов на научных конференциях

Структура диссертации. Материал диссертации изложен на 157 стр. машинописного текста, содержит 24 таблицы, 87 рисунков, 103 схемы реакций, состоит из введения, литературного обзора, посвященного различным методам синтеза халконов, их модификации и исследованию физико-химических свойств с целью их дальнейшего использования в качестве материалов для органической электроники, обсуждения результатов выполненного исследования, экспериментальной части, выводов, списка литературы, включающего 237 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

Благодарности. Автор выражает благодарность д.х.н. Абашеву Георгию Георгиевичу («ИТХ УрО РАН», г. Пермь), к.х.н. Шкляевой Елене Викторовне (ПГНИУ, г. Пермь), д.х.н. Шкляеву Юрию Владимировичу («ИТХ УрО РАН», г. Пермь) за помощь при выполнении работы на различных ее этапах, Майоровой О. А., к.х.н. Горбунову А. А. («ИТХ УрО РАН», г. Пермь) и Шавриной Т. В. (ПГНИУ, г. Пермь) за выполнение спектроскопических исследований, к.х.н. Дмитриеву М. В. (ПГНИУ, г. Пермь) за выполнение рентгеноструктурных исследований, а также к.х.н. Васянину А.Н. (ПГНИУ, г. Пермь) за выполнение квантовохимических расчетов молекул.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Халконы для органической электроники

Органические соединения, содержащие одновременно электронодонорные (**D**) и электроноакцепторные (**A**) фрагменты, объединенные с помощью π -сопряженных мостиков различной природы в протяженные π -сопряженные системы, представляют собой push-pull хромофоры с широким спектром применения в оптоэлектронных устройствах [1], тонкопленочных солнечных элементах [2] и фотофункциональных устройствах [3], что связано с присущим им внутримолекулярным переносом заряда (BM3, ICT). Эти соединения используются как материалы, применяемые при конструировании датчиков поляризуемости, лазеров на красителях, запоминающих и нелинейно-оптических устройств [4]. Известно, что возможно также применение таких органических сопряженных материалов в оптической связи [5, 6], в частности, для достижения полного оптического переключения [7–9], кроме того, соединения, обладающие π -сопряженной системой, применяются в фотодинамической терапии [10-11] для хранения данных [12], для создания оптических ограничителей (OL). [13]. К таким структурам, в частности, относятся α , β -непредельные кетоны - 1,3-диарил(гетерил)замещенные проп-2-ен-1-оны, то есть халконы.

В соответствии с темой диссертационной работы основными задачами литературного обзора являлись поиск и систематизация данных о методах синтеза халконов, а также анализ примеров использования этих хромофоров в качестве материалов для органической электроники. Несмотря на то, что халконы известны уже более 100 лет, простота их синтеза и применяемость этих структур привлекает внимание и в настоящее время [14]. Присутствие центрального реакционноспособного пропенонового фрагмента делает халконы важными промежуточными продуктами в синтезе различных гетероциклических соединений, таких как пиразолины, триазолы, пиримидины, которые в свою очередь могут быть использованы и используются в разных областях химии, биохимии, медицины, а также в химии материалов [15–17].

1.1 Основные методы синтеза халконов

На сегодняшний день известно большое количество методов синтеза халконов, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки. Базовым методом синтеза халконов является реакция Кляйзена-Шмидта, протекающая в присутствии водного или спиртового раствора КОН, NaOH и других катализаторов. При получении новых халконов, содержащих при пропеноновом фрагменте различающиеся по природе заместители, использование основных методов иногда часто приводит к образованию нежелательных побочных продуктов, которые затрудняют хроматографическое разделение и дальнейшую очистку. В связи с этим в настоящее время разрабатываются новые подходы к синтезу симметричных и несимметричных халконов, а также и их производных.

В работе *С. Хи* и др. [18], описано получение серии халконов **1-8** с использованием реакции Виттига, то есть взаимодействием устойчивого илида (трифенилбензоилметиленфосфорана) с бензальдегидом под действием микроволнового излучения (Схема 1.1). Процесс проводился без использования растворителя в присутствии силикагеля (200-300 mesh), мощность микроволновой печи составляла 400 Вт. В ходе исследований были оптимизированы условия реакции - время, характер заместителя и его расположение относительно альдегидной группы. Найдено, что максимальный выход этой

реакции был достигнут в случае 2-метоксибензальдегида и составил 96% при использовании микроволнового облучения в течение 6 мин. Выходы исследованной реакции находятся в интервале 82-96%.



Схема 1.1 – Синтез халконов 1-8 реакцией Виттига

Ацилирование по Фриделю-Крафтсу в присутствии кислотного катализатора Льюиса – это очень редко используемый метод синтеза халконов. Однако, в работе [19] описано получение замещенных халконов замещением атомов галогена в замещенных бензолах действием циннамоилхлорида в присутствии сильного катализатора Льюиса - AlCl₃ (Схема 1.2).



Схема 1.2 – Получение халконов 1, 9-11 по Фриделю-Крафтсу

Несимметричные проп-2-ен-1-оны можно также получить, используя реакции элиминирования. Один из примеров состоит в отщеплении вицинальных галогенов от соседних атомов углерода 2,3-дибром-1,3-дифенилпропан-1-она с использованием различных катализаторах, среди которых наилучшим оказался хлорид висмута (III) - дешевый, нетоксичный, довольно нечувствительный к воде и экологически чистый реагент, часто используемый как катализатор Льюиса (Схема 1.3) [20].



Схема 1.3 – Получение халконов 1, 3 и 5 отщеплением вицинальных галогенов

Кроме того, разработан эффективный метод получения α,β-ненасыщенных кетонов, состоящий в отщеплении атома брома от вицинальных α,β-дибромкетонов под действием эфира Ганча в присутствии неорганического основания - карбоната натрия, вводимого для связывания выделяющегося HBr. (Схема 1.4) [21].



Схема 1.4 – Получение халкона с использованием эфира Ганча

В этом методе сложный эфир Ганча, взаимодействуя с неорганическим основанием, действует как самоактивирующийся восстановитель при облучении видимым светом. В

отсутствие эфира Ганча, основания и облучения светом этот процесс никогда не давал желаемого продукта, а именно халкона (Схема 1.5)



Схема 1.5 – Предполагаемый механизм синтеза халконов с использованием эфира Ганча (на примере получения 1,3-дифенилпроп-1-ен-2-она)

Другая реакция элиминирования, использованная для получения халконов из кетонов, была найдена для азиридин-содержащих кетонов. Процесс происходит за счет удаления аминогруппы, например, от 2-бензоил-3-фенилазиридина. Дезаминирование азиридинов выполнено с использованием тиомочевины и йода [22] в результате халкон 1 получен с высоким выходом 88% (Схема 1.6).



Схема 1.6 – Синтез халкона 1 из 2,3-дизамещенного азиридина

Вероятный механизм реакции дезаминирования таких азиридинов, предложенный авторами, представлен на Схеме 1.7. Первоначально тиомочевина при обработке йодом в присутствии азиридина дает активные частицы и йодид, который вызывает раскрытие цикла, затем при нуклеофильной реакции иодид-аниона образуется енолят-анион, и, наконец, происходит дезаминирование енолята с образованием халкона **1**. Образование енолята в качестве промежуточного продукта подтверждается образованием транс-алкена как из цис-, так и из транс-азиридинов в термодинамических условиях.



Схема 1.7 – Предполагаемый механизм дезаминирования [22]

С целью получения халконов было исследовано окисление α , β -непредельных 1,3диарилзамещенных аллиловых спиртов под действием такого окислителя как перекись водорода в присутствии комплексов металлов (Схема 1.8) [23]. Хемоселективность окисления аллиловых спиртов до α , β -ненасыщенных карбонильных соединений с помощью комбинации пероксида водорода и комплексов пиколината железа, которая представляла собой модифицированную систему, использующую 6-метилпиколиновую кислоту (Ме-Pic), взятую в подходящем соотношении вместо пиридина и пиколиновой кислоты (Pic). Хотя исследование механизма реакции все ещё продолжается, установлено, что стерические препятствия, возникающие за счет присутствия двух объёмных пиколинатных лигандов около высоковалентных оксо-форм железа, влияют на селективность реакции. В данной системе окислитель на основе металла, подходящий для окисления гидроксильной группы субстрата, можно настроить, просто изменив вид или соотношение коммерчески доступных пиколиновых кислот и соединений железа.



Схема 1.8 – Синтез халкона 1 реакцией окисления

Катализируемые палладием реакции обычно используются для образования новых углерод-углеродных связей. В настоящее время этот метод признан важным инструментом в области органического синтеза и медицинской химии, о чем свидетельствует растущее количество публикаций / патентов в этой области [24]. Среди методов, применяемых в синтезе халконов и родственных соединений с помощью Pd-катализируемых реакций, реакция Хека, по-видимому, является наиболее популярной. Эту реакцию можно в целом определить как образование углерод-углеродной связи за счёт взаимодействия арилгалогенидов или трифлатов (R-OTf) с терминальными алкенами, при этом образование целевых продуктов происходит в результате замещения атома водорода при концевой двойной связи алкена. Об этой реакции впервые сообщил *Т. Mizoroki* в 1971 году [25]. Дальнейшее усовершенствование процесса связано с работами *P.Ф. Хека* (1972), *А. Судзуки* и *Э. Негиши* (лауреатов Нобелевской премии по химии в 2010 году). В 2004 г. *А. Вianco* и др. [26] сообщили о новом способе синтеза халконов с помощью реакции Хека. Эту реакцию можно рассматривать как прямое замещение атома водорода концевой =CH₂ группы арилвинилкетона арилиодидом в присутствии Pd(OAc)₂ и PPh₃ (Схема 1.9); реакция сопровождается выделением HI. После четырехчасового кипячения

смеси исходных соединений в ацетонитриле α,β-ненасыщенные кетоны **12-14** были получены с высокими выходами (80-96%).



Схема 1.9 – Синтез халконов 12-14 реакцией Мизороки-Хека

Описано получение халконов с использованием трехкомпонентной реакции трифлатов, монооксида углерода и терминальных олефинов. Оптимизация проводилась за счёт использования различных оснований и смены растворителей. Целевые халконы 1, 3-5, 15, 16 получены с максимальными выходами (71-95%) при использовании толуола в качестве растворителя. Присутствие в реакционной массе палладиевого катализатора и 1,3*бис*(дифенилфосфино)пропана (dppp) приводило к значительному увеличению выхода халконов [27].



Схема 1.10 – Синтез халконов 1, 3-5, 15, 16 реакцией карбонилирования по Хеку

Реакция Сузуки также может быть использована для получения халконов. В работе S. Eddarir и др. было исследовано взаимодействие хлорангидрида коричной кислоты с различными фенилборными кислотами [28]. Реакция выполнена в среде безводного толуола в присутствии карбоната цезия как основания И каталитического количества тетракис(трифенилфосфин)палладия; выходы умеренные - 41-51%. Введение в фенилборную электронодонорных И электроноакцепторных заместителей не оказывает кислоту существенного влияния на выход продуктов реакции (Схема 1.11).



Схема 1.11 – Получение халконов 1, 17-19 реакцией Сузуки

Кросс-сочетание *транс*-стирилбороновой кислоты с различными бензоилхлоридами в тех же условиях приводит к получению целевых халконов с выходами до 93% (Схема 1.12). Было сделано предположение, что на выход реакции не влияет наличие электронодонрных и электроноакцепторных заместителей в ацилхлориде, что открывает путь к общему синтезу халконов.



Схема 1.12 – Синтез халконов 1, 17-21 реакцией Сузуки

Органотрифторбораты калия – новые металлоорганические реагенты в органическом синтезе, они универсальны, нетоксичны, негигроскопичны, обладают длительным сроком хранения. В работе *M. Al-Masum* и др. [29] описано получение α, β-ненасыщенных кетонов с использованием кросс-сочетания бензоилхлоридов и калий стирилтрифторборатов под действием микроволнового излучения в присутствии каталитического количества PdCl₂ (Схема 1.13).



Схема 1.13 – Синтез халконов 1, 22-27 реакцией Сузуки

Каталитический цикл включает восстановление палладиевого катализатора в активный Pd (0), его дальнейшее окислительное присоединение к бензоилхлориду с последующим обменом лигандов с основанием $(K_2CO_3).$ Затем происходит трансметаллирование борорганическими производными, завершающегося образованием желаемого α,βненасыщенного кетона за счет восстановительного элиминирования и повторной генерации палладиевого катализатора.

Другой эффективной реакцией кросс-сочетания, используемой для образования новой углерод-углеродной связи, является реакция Соногашира, а именно, сочетание концевых алкинов с арил- или винилгалогенидами под действием палладиевого катализатора. Впервые эта реакция была описана в 1975 г. [30]. В работе *Т. Müller* и др. [31], опубликованной в 2000 г, сообщается об образовании неожиданного продукта реакции, выделенного в процессе взаимодействия карбонильных комплексов хрома с хлораренами с 1-арилпроп-2-инолами (Схема 1.14). В результате реакции получены с хорошими выходами (51-79%) комплексы халконов **28-31** вместо ожидаемых продуктов сочетания алкинов.



Схема 1.14 – Синтез халконов 28-31 реакцией Соногашира

Такая реакция известна как реакция сочетания-изомеризации, исследования которой показали, что она протекает через быстрое катализируемое палладием образование связи С≡С-Аг с последующей катализируемой основанием изомеризацией пропаргилового спирта в енон [32]. Данная перегруппировка носит название – перегруппировка Мейера-Шустера. А. Dornow и др. предположили, что перегруппировка Мейера-Шустера протекает по карбокатионному механизму с образованием промежуточного винилового спирта и последующей его изомеризацией в винилкетон [33]. Эта реакция вызвала большой интерес как инструмент синтеза цис-халконов, поскольку большинство халконов природного и синтетического происхождения находятся только в более термодинамически стабильной трансформе. В связи с этим, например, в работе M. Bera и др. [34] был разработан эффективный метод прямого получения цис-халконов из вторичных пропаргиловых спиртов в мягких условиях при использовании катализатора DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, 1.8диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен). Количество основания, необходимое для завершения реакции может быть уменьшено до 10%. Этот процесс можно использовать для синтеза различных несимметричных халконов (Схема 1.15).



Схема 1.15 – Синтез *цис*-халконов **1**, **9**, **10**, **25**, **32**, **33** с помощью перегруппировки Майера-Шустера

Группой *К. Yoshizawa* и др. описан метод синтеза цис-халконов, предполагающий использование силоксипропинов (Схема 1.16) [35]. Обработка арилсилоксипропинов каталитическим количеством трет-бутоксида калия в очень мягких условиях, приводила первоначально к образованию промежуточных замещенных силоксиалленов, дальнейшая обработка которых концентрированной серной кислотой в 1,2-диметоксиэтане давала цисхалконы с хорошим выходом (75%) и большой энантиоселективностью (до 99/1: соотношение цис / транс).



Схема 1.16 – Синтез цис-халкона 1 из арилсилоксипропина

Показано, что процесс образования халконов, как из вторичных пропаргиловых спиртов, так и из силоксипропинов протекает по механизму, представленному на Схеме 1.17, через ацетилен-алленовую изомеризацию.



Схема 1.17 – Механизм перегруппировки Майера-Шустера

Известна еще одна перегруппировка Фриса– перегруппировка фото-Фриса, в результате которой образуются халконы. Фенилциннаматы облучают ртутной дуговой лампой высокого давления в бензоле в атмосфере азота, как результат получаются 2'-гидроксихалконы, но с очень низкими выходами (Схема 1.18) [36]. Сообщается о другом варианте применения фотоперегруппировке Фриса для получения халконов; в этом случае в качестве растворителя были использованы спирты или хлороформ, тем самым выход был повышен до 50%. Тем не менее данную перегруппировку редко применяют для получения халконов, причиной являются не очень высокие выходы, продолжительное времени реакции и сложности, связанные с осуществлением синтетических процедур.



Схема 1.18 – Синтез халкона 34 с помощью фото-перегруппировки Фриса

В работе *М.Г. Учускина* и др. [37] описана необычная перегруппировка, просходящая в процессе восстановления $\delta uc(2-\phi ypun)(2-нитрофенил)$ метанов с помощью SnCl₂·2H₂O: в результате электрофильной атаки промежуточного нитрозоарена на *ipso*-положение фуранового кольца этот процесс приводит к образванию замещенных проп-2-ен-1-онов. Интересно, что, менее нуклеофильные тиофены не могут реагировать в этих условиях, что приводит к дальнейшему восстановлению промежуточного нитрозоарена с образованием соответствующих анилинов (Схема 1.19).



Схема 1.19 – Синтез халкона 35 с помощью восстановительной перегруппировки

Согласно предполагаемой авторами схеме реакции, представленной на Схеме 1.20, восстановление нитроарена приводит к образованию нитрозоарена **A**, далее происходит электроофильная атака нитрозо-группы обогащенного электронами гетероароматического фуранового цикла. Затем, образованный s-комплекс **B** перестраивается в 1-гидрокси-2-(2-ацилвинил)-1Н-индол (**C**), дальнейшее восстановление которого приводится к образованию халкона **35**.



Схема 1.20 – Предполагаемый механизм восстановительной перегруппировки *бис*(2фурил)(2-нитрофенил)метана

В работе [38] описан оригинальный подход к синтезу замещенных (фуран-2-ил)проп-2ен-1-онов **37**, в основе этого метода лежит окислительная перегруппировка 4-(фуран-2ил)бутан-2-она (Схема 1.21). Процесс протекает через образование ключевого спиропромежуточного соединения, гидролиз которого приводит к образованию функционализированных фуранов с выходами от умеренных до хороших. Образование интермедиата обусловлено присутствием электроноакцепторной группы (EWG) в α-положении кетонового фрагмента, что облегчает его енолизацию и последующую нуклеофильную атаку на активированное ядро фурана.



Схема 1.21 – Синтез халкона **37**с помощью окислительной перегруппировки 4-(фуран-2-ил)бутан-2-она

С целью изучения влияния EWG-групп на характер окисления оксоалкилфуранов в работе [39]. Авторами выполнено окисление 2-(2-фурил)-2-фенилэтилкетонов и установлено, что окисление этих субстратов *м*-хлорпербензойной кислотой (*m*-CPBA) с последующей обработкой трифторуксусной кислотой (TFA) приводит к образованию ненасыщенных кетонов **38-44** через промежуточное образование ненасыщенных 1,4,7-трикетонов (Схема 1.22).



Схема 1.22 – Получение халконов **38-44** с помощью окислительной перегруппировки 2-(2фурил)-2-фенилэтилкетонов

Важное место среди реакций образования С-С связи занимает олефинирование по методу Жюлиа (М. Julia). Классический вариант реакции Жюлиа представляет собой многостадийный процесс, заключающийся в присоединении β-ацилокси арилсульфонов к альдегидам или кетонам с последующим ацилированием продукта и восстановительным элиминированием при помощи амальгамы натрия. Разработана одностадийная модификация реакции Жюлиа, известная как реакция Жюлиа-Косиенски (Р.J. Kocienski), не требующая применения амальгамы натрия. Для олефинирования используются бензотиазол-2-ил или 1-трет-бутилтетразол-5-ил сульфоны. Впервые реакция Жюлиа-Косиенски была использована для синтеза α,β-ненасыщенных кетонов в работе *А. Китаг* и др. [40]. В ходе исследований были определены оптимальные условия проведения реакции. С большим выходом реакция протекает в неполярных растворителях (ТГФ) при использовании диазабициклоундецена в качестве слабонуклеофильного основания (DBU) и при комнатной температуре (Схема 1.23).



Схема 1.23 – Получение халконов 1, 3-5, 15, 45-49 реакцией Жюлиа-Косиенски

Предполагаемый механизм реакции на примере получения халкона 1 представлен на Схеме 1.24.



Схема 1.24 – Предполагаемый механизм реакциеи Жюлиа-Косиенски

Но всё же наиболее часто используемая реакция для синтеза халконов – реакция Кляйзена-Шмидта, которая обычно проста в исполнении, для катализа используются как кислотные, так и осно́вные катализаторы, среда - полярные растворители. Образование халкона в присутствии основания происходит через первоначальное образование алдоля - продукта нуклеофильного присоединения метиленовой компоненты к карбонильной группе альдегида с последующей его дегидратацией. В случае кислотного катализа продукт образуется через образование енольных форм как кетона, так и альдегида, и последующее взаимодействие этих енольных форм [41].

Осно́вными реагентами, чаще всего используемыми для этой конденсации, являются NaOH или KOH [42, 43], как показано на Схеме 1.25 на примере получения халкона L.



Схема 1.25 – Синтез халкона 50 реакцией Кляйзена-Шмидта

Основными недостатками этого метода являются низкая скорость реакции и вероятность образования побочных продуктов; обычно для этого требуется больше времени реакции, но даже после увеличения времени реакции нередко в реакционной массе остаются неизрасходованные реагенты.

Существуют ряд примеров, указывающих на то, что использование альдольнокротоновой конденсации в условиях кипячения реакционной массы в спиртово-щелочной среде имеет ряд ограничений [44]. Так, например, при проведении синтеза пренилхалконов требуется защита фенольных гидрокси групп метоксиэтоксиметильной (MEM) группой, при этом кислотное удаление MEM-группы может привести к циклизации пренильной цепи с соседними гидроксильными группами. При замене защитной метоксиэтоксиметильной группы на более легко удаляемую *трет*-бутилдифенилсилильную (TBDPS), также не были получены целевые халконы. Это связано с тем, что в условиях классической альдольно-кротоновой конденсации TBDPS-группа не является стабильной. Именно поэтому был предложен синтез халконов с использованием литий-органических соединений, таких как *бис*(триметилсилил)амид лития (LiHMDS) и диизопропиламид лития. В ходе реакции были использованы *трет*бутилдифенилсилильная или *трет*-бутилдиметилсилильная (TBDMS) защитные группы. Средой реакции служил тетрагидрофуран (Схема 1.26).



Схема 1.26 – Синтез халконов **51-58** с использованием *бис*(триметилсилил)амида лития в качестве катализатора

Целая серия работ посвящена синтезу халконов конденсацией Кляйзена–Шмидта, катализируемой природными фосфатами (NP) или активированными солями аммония [45, 46]. Недостатком данного метода является использование большого количества катализатора. В продолжение исследований был разработан эффективный метод конденсации Кляйзена-Шмидта с использованием каталитических количеств природного фосфата с примесью нитрата натрия (NaNO₃/NP), который показал себя как эффективный катализатор этой реакции (Схема 1.27).



Схема 1.27 – Синтез халконов 1, 3, 5, 17 с использованием NaNO₃/NP в качестве катализатора

Оказалось, что выходы халконов 1, 3, 5, 17 при использовании этой катализирующей системы были очень высоки и составили более 90%. По мнению авторов преимуществами твёрдой гомогенной каталитической системы NaNO₃/NP над осно́вными гетерогенными катализаторами являются высокая активность этой системы, простота способа её получения, доступность, простота в использовании.

В работе *T. Narender* и др. предложен вариант проведения реакции Кляйзена-Шмитда в присутствии BF₃-Et₂O [47] (Схема 1.28). Этот метод также имеет ряд недостатков, заключающихся в дороговизне и сложной работе с газообразным BF₃ при получении комплекса

BF₃-Et₂O. Кроме достаточно высоких выходов продуктов, авторы как достоинство использования этого катализатора отмечают, применение этого катализатора дает возможность получения халконов, содержащих в своей структуре сложноэфирные и амидные функциональные группы, которые невозможно ввести в состав халкона, если проводить конденсации в среде КОН и NaOH в связи с возможным гидролизом этих групп.



Схема 1.28 – Синтез халконов **59**, **60** с использованием NaNO₃/NP в качестве катализатора

Наночастицы оксида цинка, нанесенные на восстановленный оксид графена (RGO), были получены гидротермальным методом и использованы для эффективного катализа конденсации Кляйзена-Шмидта ароматических альдегидов и кетонов при микроволновом облучении без дополнительного основания (Схема 1.29) [48]. Авторами выполнена оптимизация условий реакций на примере халкона **1**, показано, что максимальный выход халкона составил 98% при использовании 10 мол. % катализатора и смеси этилового спирта и воды в соотношении 2:1 как реакционной среды.



Схема 1.29 – Получение халкона 1 с использованием ZnO/RGO в качестве катализатора

Каталитическую систему можно было повторно использовать четыре раза без значительного снижения активности. Гетерогенная каталитическая система имела высокую каталитическую эффективность и хорошую устойчивость к функциональным группам.

Как правило, конденсации Кляйзена–Шмидта выполняют в среде растворителя, но в некоторых случаях проводится и твердофазная конденсация, то есть в отсутствии растворителей (solvent free condensation). Так, например, MnO₂ со стержнеобразной морфологией был успешно закреплен на поверхности оксида графена (GO) и использован как катализатор в таком методе синтеза халконов [49]. Сообщается и о других катализаторах, используемых для синтеза халконов в отсутствие растворителей: ZnFe₂O₄ [50], Ca(OTf)₂ [51], различные ионные жидкости [52], натуральное сырьё, например, зола банановой кожуры [53]. Как следует из приведенных выше работ, такие методы более экологичны, просты, и более эффективны.

1.2 Настройка физико-химических свойств халконов варьированием заместителей в структуре халконов

Как видно из предыдущей главы, существует достаточно много способов синтеза замещенных халконов. Простота синтетических процедур, доступность реагентов и высокие выходы целевых продуктов делают халконы перспективными объектами в органическом синтезе. Возможность использования различных реагентов в синтезе халконов позволяет настраивать их свойства на стадии выбора исходных соединений. Исследователями предпринимается множество попыток улучшить физико-химические характеристики получаемых халконов, такие как фотохимические, флуоресцентные и нелинейно-оптические свойства. Такая цель может быть достигнута за счёт расширения π-сопряженной системы халкона, за счёт изменения интенсивности внутримолекулярного переноса заряда (ICT), что достигается введением соответствующих заместителей в структура халкона, а также за счёт изменения симметрии структуры халкона, что также достигается введением разных заместителей в первое и третья положения пропенонового фрагмента [54, 55].

1.2.1 Настройка свойств НЛО халконов на стадии их синтеза

В последние годы значительное количество исследований направлено на разработку методов синтеза НЛО хромофоров и оптимизации их физико-химических характеристик: гиперполяризуемости β , с которой связаны такие эффекты, как генерация второй гармоники (SHG) и электрооптическая модуляция (EOM), второй гиперполяризуемости у и связанные с ней генерация третьей гармоники (THG) и двухфотонное поглощение (TPA). Для НЛО хромофоров второго порядка значение гиперполяризуемости β непосредственно связано с дипольными моментами и внутримолекулярным переносом заряда, который возникает за счет разделения зарядов в молекуле при введении электронодонорных и электроноакцепторных групп в π-сопряженную систему, получивших название push-pull-хромофоры. Что касается НЛО-отклика третьего порядка у связана с многофотонным поглощением, включая ТРА, в котором два фотона могут поглощаться молекулой одновременно [56]. Гиперполяризуемость у вызывает эффект Керра, приводящий к изменению показателя преломления в ответ на приложенное электрическое поле. Основными приложениями двух-фотонного поглощения (ТРА) являются биологическая визуализация [57] микротехнология [58], оптическое ограничение [59] и трехмерное оптическое хранение данных [60]. НЛО свойства можно рассчитать помошью теоретических квантово-химических методов, как с так И экспериментально. Один самых распространенных методов определения ИЗ гиперполяризуемости молекул – это индуцированная электрическим полем генерация второй гармоники (EFISHG), который может применяться к незаряженным полярным молекулам и который основан на приложении сильного внешнего электрического поля. Другой метод основан на явлении некогерентного рассеяния падающего излучения отдельными молекулами гипер-релеевское рассеяние (HRS). Этот метод позволяет измерять НЛО отклик, даже в том случае, если молекула соединения не имеет постоянного дипольного момента, что часто свойственно октуполярным соединениям, например 2,4,6-тризамещенным симм.-триазинам [61]. Двухфотонное поглощение (ТРА) может быть измерено методом флуоресценции с двухфотонным возбуждением (TPEF) или с помощью Z-сканирования (для нефлуоресцентных материалов), основанным на измерении коэффициента оптического пропускания исследуемого образца при его сканировании вдоль оси сфокусированного пучка лазера.

При настройке НЛО свойств хромофоров основные усилия сосредоточены на изменении и модификации фрагментов и π -спейсера. Генерация второй гармоники свойственна халконам с типичной асимметричной π -сопряженной структурой [62]. В то же время в наши дни все больше и больше исследований сосредоточены на регуляции НЛО-свойств третьего порядка для халконов, что связано с возможностью достаточно легко менять структуру халкона – заранее, запланировав характер заместителей, которые должны войти в состав синтезируемого халкона [63]. Так, например, обнаружено, что настройка только донорного терминального фрагмента (замена CH₃ на N(CH₃)₂), не затрагивая акцепторный фрагмент в системе донор- π -

спейсер-акцептор (D-[π]-А), может значительно усилить НЛО отклик третьего порядка [64]. Интересно, что замещение метильной группы (халкон **61**) на 4-(*N*,*N*-диметиламино)фенильный фрагмент (халкон **62**) приводит к значительному увеличению значения его второй гиперполяризуемости γ , которая в ~ 2 раза больше, чем у соединения **61**, за счет присутствия в структуре соединения **62** фрагмента -C₆H₄N(CH₃)₂, обладающего значительно более сильными электронодонорными свойствами по сравнению с *n*-толильным фрагментом (соединение **61**) (Рис. 1.1).



Рисунок 1.1 – Структурные формулы халконов 61 и 62

Причина увеличения амплитуды γ в халконе 62 была объяснена с помощью квантовохимических расчетов теории функционала плотности, зависящей от времени (TD-DFT). Например, было обнаружено, что более низкая энергия перехода, большая сила осциллятора и большее изменение дипольного момента при переходе из основного в возбужденное состояние играют решающую роль для увеличения амплитуды γ в халконе 62. Интересно, что сравнение, выполненное с помощью теоретических расчетов методом PBE0/6-311G**, средних поляризуемостей третьего порядка γ показывает, что амплитуды γ халконов 61 и 62 в ~ 13 и в ~ 29 раз больше, чем такая амплитуда, найденная для *n*-нитроанилина (ПНА), который используется как прототип молекулы НЛО.

Той же группой исследователей в рамках описанного выше двойного подхода, включающего экспериментальные и квантовые вычислительные методы, исследованы халконы **63-67**, синтезированные методом, представленным на Схеме 1.30 [65].



Схема 1.30 – Синтез халконов 63-67 в кислой среде

Расчеты характеристик НЛО отклика выполненные методом ВМК/6-311G**, показали, что амплитуды гиперполяризуемости второго и третьего порядка у соединения **63** в ~6 и ~20 раз больше, чем у ПНА, что указывает на хороший потенциал синтезированного соединения **63** для НЛО приложений. Взаимосвязь структура - свойство была исследована осуществлением замены донорных групп; авторы рассчитали значения энергий граничных обиталей (HOMO / LUMO) и значения ширины запрещенной зоны для всех соединений этой серии. Рассчитанные тем же квантово-химическим методом (BMK/6-311G**) значения ширины запрещенной зоны халконов **63-67** оказались равными 4,412, 4,532, 4,706, 4,032 и 3,824 эВ соответственно. Интересно отметить, что среди этих производных халкон **67**, обладающий самой узкой шириной запрещенной зоны, показывает устойчивый НЛО-отклик с его амплитудами

гиперполяризуемости второго и третьего порядка у равными 218,84×10⁻³⁰ ед. заряда и 1515×10⁻³⁶ ед. заряда, соответственно.

Еще бо́льшие значения амплитуды были определены для гибридных халконов **68-71** с замещенными гетероциклами (Рисунок 1.2) [66].



Рисунок 1.2 – Структурные формулы халконов 68-71

НЛО-поляризуемости третьего порядка вышеуказанных соединений рассчитаны по оптимизированной геометрии методом M06/6-311G**. Все халконы этой серии (**68-71**) показали достаточно большие амплитуды их НЛО-поляризуемости третьего порядка равные 2282,7×10⁻³⁶, 2764,7×10⁻³⁶, 2118,6×10⁻³⁶и 2669,6×10⁻³⁶ ед. заряда, которые значительно выше, чем у ПНА. Расчеты TD-DFT показывают, что большие амплитуды γ связаны с переходами с меньшей энергией и большей силой осцилляторов. Спектры поглощения, излучения используются для дальнейшей разработки взаимосвязей структурных свойств между вышеуказанными соединениями.

Этой же группой ученых выполнено исследование, демонстрирующее важность положения и количества метокси-групп в бензольном цикле халкона [67]. Для этой цели были синтезированы различные производные халконов **72-77**, отличающиеся друг от друга количеством метокси-групп и их взаимным расположением (Рисунок 1.3).



Рисунок 1.3 – Структурные формулы халконов 72-77

Соединение 74 с одной концевой 4-метоксифенильной группой (параметоксизамещение) показало общую амплитуду гиперполяризуемости второго порядка (β) 1776 а.е. что в ~ 2.2 и 2.4 раза больше, чем это значение, найденое для орто- и мета-замещенных халконов 72 и 73, соответственно. Появление трех метокси-групп в орто-, мета- и параположениях бензольного цикла халкона (соединение 75) вызывало увеличение на ~ 159% амплитуды β в сравнении с халконом 72, содержащего всего одну метокси-группу. Кроме того, системы 76 и 77, которые можно рассматривать как цианопроизводными систем 74 и 75 и которые проявляют ярко выраженные push-pull свойства, демонстрируют достаточно большие амплитуды гиперполяризуемости - 3280 и 4388 ед. заряда, соответственно. Наиболее важно то, что среди всех халконов этой серии именно цианопроизводные показали превосходные свойства НЛО по сравнению со свойствами систем **72-75**. Таким образом, исследование показало важность метоксифенильных и цианогрупп в разработанных выше производных.

Работа [68] демонстрирует, как небольшая модификация молекулярной структуры может вызвать значительное изменение в величине нелинейного оптического отклика, что дополнительно доказывает важность дальнейшей разработки новых соединений, которые включают в свою структуру халконовый остов. Используя экспериментальные и теоретические методы, авторами этой работы исследованы нелинейно-оптические свойства второго и третьего порядка пяти производных халконов **78-82**, структуры которых показаны на Рисунке 1.4.



Рисунок 1.4 – Структурные формулы халконов 78-82

Максимальное экспериментальное значение сечения двухфотонного поглощения, полученное с помощью метода Z-сканирования, составило 40 ГМ (Гепперт-Майер, 1 ГМ = 10^{-50} см⁴·с·фот⁻¹·мол⁻¹), это значение найдено для соединения **82**, в то время как для соединения **79** найдено самое высокое значение первой молекулярной электронной гиперполяризуемости, которое составило 38×10^{-30} ед. заряда при использовании метода гипер-рэлеевского рассеяния. Квантово-химические расчеты, проведенные на уровне теории TD-DFT с использованием программного пакета Gaussian 09, показали хорошее согласие модельной формы спектра одно-и двухфотонного поглощения. Также было обнаружено хорошее согласие теоретических значений первой молекулярной электронной гиперполяризуемости со значениями, найденными с помощью экспериментальных методов.

Взаимосвязь структура – НЛО свойство, определенная при исследовании восьми халконов **83-90**, (Рисунок 1.5), была выявлена и изучена с использованием метода DFT [69].



Рисунок 1.5 – Структурные формулы халконов 83-90

Результаты показывают, что, изменяя окружение карбонильной группы, можно изменить донорную / акцепторную природу фрагментов. Статические значения первой молекулярной гиперполяризуемости (β) вычислены для всех выбранных структур и приведены в Таблице 1.1.

ψ^{10}	сд.заряда) сиптезированных халконов.							
N⁰	83	84	85	86	87	88	89	90
β	16.1	11.4	43.6	20.4	19.3	47.4	13.3	34.5

Т а б л и ц а 1.1 – Вычисленные значения статической первой гиперполяризуемости (*β* 10⁻³⁰ ед.заряда) синтезированных халконов.

Распределение заряда по уровням НОМО-LUMO показывает, что замещенная аминогруппа оказывает большое влияние на НЛО-отклик на молекулярном уровне, кроме того, показано, что введение электронодонорного заместителя в бензольный цикл более эффективно, чем введение этого же заместителя в тиофеновый цикл. Когда карбонильная группа пропенонового фрагмента халкона расположена ближе к электроноакцепторному заместителю и максимально отдалена от электронодонорного фрагмента в молекуле халкона, то такие халконы обладают лучшим нелинейным эффектом. Кроме того, результаты показывают, что положение карбонильной группы относительно электронодлнорных и электроноакцепторных фрагментов может изменить молекулярную систему с D-*π*-A-*π*-D на D-*π*-A систему.

При исследовании свойств четырех халконов **91-94**, созданных на основе *мета*терфенила (Рисунок 1.6), было обнаружено, что все четыре соединения обладают высокой светоотдачей, близкой к 100% [70].



Рисунок 1.6 – Структурные формулы халконов 91-94

Количество электроноакцепторных заместителей в центральном бензольном ядре терфенильной группы, связанной с карбонильной группой пропенонового звена, уменьшают, а электронодонорные группы увеличивают фотоэлектрическую эффективность соответствующего соединения. Узкие запрещенные зоны, сродство к электрону и более высокие потенциалы ионизации объясняются существованием внутримолекулярного переноса заряда, который влияет и на поляризуемость получаемых π-сопряженных соединений. Гиперполяризуемость молекул хромофоров **91-94** была рассчитана и проанализирована в сравнении гиперполяризуемостью мочевины, часто используемой как стандарт при сравнении нелинейно оптических свойств в силу образования центросимметричного нелинейно-

оптического кристалла [71] (значения в 78.72, 103.50, 178.15 и 140.86 раз больше, чем у мочевины [72]).

В работе [73] с целью систематического исследования зависимости величины нелинейного поглощения от природы входящих в структуру соединения групп, обладающих различными донорными и акцепторными свойствами, синтезирована новая серия соединений конфигурации R₁-π-A-π-R₂, представляющая собой серию производных E/Z-3-(9-замещенного антрацен-10-ил)-1-(4-фенилзамещенных) халконов **95-109** (Схема) 1.31.



Схема 1.31 – Синтез халконов **95-109** в кислой среде. Реагенты и условия: (A) 50% NaOH в метаоле, 60°С; (Б) HOCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH, NH₂NH₂, KOH(водный), 200°С, (В) ДМФА, C₆H₄Cl₂, POCl₃, 100-110°С; (Г) (CH3)₂SO₄, NaOH(водный), CH₂Cl₂, комн.темп.

Уровни энергии граничных орбиталей этих соединений расположены так, что при измерениях с помощью наносекундных лазерных импульсов при длине волны 532 нм наблюдается сильное нелинейное поглощение. Экспериментально и теоретически показано, что резонансное усиление двухступенчатого двухфотонного поглощения, возникающее в результате линейного поглощения при длине волны 532 нм, способствует усилению нелинейного поглощения в этих соединениях. Соединение 112 (Рисунок 1.7), содержащее, с одной стороны, концевую электроноакцепторную нитрогруппу и электронодонорный триметоксипиреновый фрагмент на другом конце сопряженной цепи, проявляет повышенное нелинейное поглощение. Показано, что это соединение обладает наименьшим энергетическим зазором между энергией фотона 532 нм и его первым возбужденным состоянием. В данном случае введение сильных доноров электронов (ОСН₃) в пиреновую составляющую хромофора с теми же электроноакцепторными заместителями (NO2, Br) в системе, по-видимому, снижает нелинейное поглощение. Это сокращение говорит о том, что хромофор А-л-А-л-D более эффективен в увеличении коэффициента нелинейного поглощения, чем соответствующий D-π-А-л-D. Этот факт подтверждается и в работе [74], в которой авторами выполнены квантовохимические расчеты трёх полиароматических производных 110-112. халкона продемонстрированных на Рисунке 1.7.



Рисунок 1.7 – Структурные формулы халконов **110-112**, содержащих полиароматические фрагменты

Различные квантово-химические методы, включая B3LYP, CAM-B3LYP, PBE0, M06, BHandHLYP и MP2, применялись с базовым набором 6-311G** для эффективного расчета первой гиперполяризуемости. Расчетные амплитуды β для систем **110-112** оказались равными 2802, 8770 и 14872 ед. заряда соответственно. Это указывает на то, что усиление акцепторной части халкона за счет введения в бензольное кольцо электроакцепторного заместителя (нитрогруппа) значительно усиливает НЛО свойства хромофора. Анализ динамической частотнозависимой гиперполяризуемости также показывает значительный потенциал разработанных производных для эффективных свойств НЛО в широком диапазоне длин волн падающего лазера.

Разработаны и получены другие производные пирена, которые являются потенциальными кандидатами для использования в оптоэлектронных и нелинейно-оптических устройствах, как показано в работе [75]. Авторы этого исследования синтезировали четыре пиренсодержащих халкона **113-116** (Рисунок 1.8) для материалов НЛО третьего порядка.



Рисунок 1.8 – Структурные формулы халконов 113-116, содержащих пиреновые фрагменты

Теоретические расчеты, кривые ДСК и измерения НЛО-свойств соединений **13-116** показали, что соединение **114** является одним из лучших среди них с точки зрения проявляемых ими НЛО-свойств третьего порядка. Между тем, взаимосвязь структура-активность, установленная на основе теоретических расчётов и экспериментальных результатов для параметров НЛО третьего порядка, доказывает, что НЛО свойства органических материалов могут быть улучшены модификацией функциональных групп в терминальном фрагменте.

Известно, что соединения, имеющие два проп-2-ен-1-оновых фрагмента (бисхалконы) часто проявляют более перспективные с точки зрения использования в оптоэлектронике оптические и электрохимические свойства в сравнении со своими моно-аналогами. Это утверждение подтверждено в работе [76], в которой получен моно-халкон **117** и соответствующий бисхалкон **118** (Схема 1.32).



Схема 1.32 – Синтез халконов 117 и 118

Измерения оптического поглощения тонких пленок, полученных на основе моно- и бисхалконов, показывают, что такое поглощение происходит из-за непрямого перехода. Ширина оптической запрещенной зоны для моно- и бисхалкона составляет 2.31 и 0.99 эВ соответственно. Было обнаружено, что коэффициент поглощения изменяется с увеличением энергии фотона. Пиковые значения коэффициента поглощения находятся при 370 нм для моно- халкона и 460 нм для тонких пленок бисхалкона.

В продолжение исследований *А. М. Asiri* и др. получен аналогичный бисхалкон **119**, содержащий фурановые циклы вместо тиофеновых. [77].



Рисунок 1.9 – Структурные формулы халконов 118 и 119

В спектрах поглощения бисхалконов обнаруживается полоса внутримолекулярного переноса заряда; обоим халконам (118 и 119) свойственен положительный сольватохромизм, что подтверждает существование значительного переноса электронной плотности от электронодонорной части соединения к его электроноакцепторной части через π-спейсер и сопряженный центральный фрагмент.

В работе *Y. Yang* и др. [78] синтезированы два замещенных бисхалкона **120** и **121**, структура которых показана на Рисунке 1.10. Исследования этих соединений показало, что бисхалкон **120** обладает большей НЛО гиперполяризуемостью третьего порядка, чем **121**, что, скорее всего, объясняется большей длиной его *π*-сопряженной системы.



Рисунок 1.10 – Структурные формулы халконов 120 и 121

Сравнение свойств бисхалконов 122 и 123 с различными центральными фрагментами (Рисунок 1.11) выполнено в исследовании [79]. Спектры флуоресценции полученных соединений демонстрируют, что 123 обладает более сильным поглощением и более длительным временем жизни в возбужденном состоянии по сравнению с бисхалконом 122. Z-Сканирование показало, что нелинейный отклик поглощения 123 сильнее, чем у 122 в диапазоне от 515 до 800 нм при возбуждении лазерным импульсом, что объясняется иным механизмом поглощения соединения в возбужденном состоянии, воникающим за счет расширенной сопряженной системы центрального фрагмента. Эти результаты показывают, что нелинейный оптический отклик и динамика возбужденного состояния в бисхалконовом хромофоре могут быть однозначно настроены за счет внутримолекулярного процесса переноса заряда. Так, бисхалкон 123, обладающий превосходным нелинейным поглощением и более длительным временем жизни его возбужденного состояния, является многообещающим кандидатом для будущих приложений в области оптического ограничения, био-визуализации и т. д.



Рисунок 1.11 – Структурные формулы халконов 122 и 123

1.2.2 Получение халконов, обладающих ярко-выраженной флуоресценцией

Сопряженные хромофоры, к которым относятся халконы, содержащие одновременно терминальные электронодонорные и электроноакцепторные группы, представляют особый интерес для получения материалов, проявляющих ярко выраженную флуоресценцию, поскольку в этом случае свойства таких материалов могут быть настроены модификацией природы халконов уже на стадии их синтеза. Высокополярные возбужденные состояния, большое разделение зарядов и эффективный внутримолекулярный перенос заряда (ICT), свойственные молекулам этих соединений, чувствительны к изменениям свойств среды их нахождения, таких как pH, вязкость, полярность, тепло и свет. Это свойство может быть использовано в различных областях, например, в сенсибилизированных красителями солнечных элементов, биомаркерах, флуоресцентных зондах для обнаружения анионов и ферментативной активности, в электрохромных материалах и в других оптических устройствах.

А. G. Al-Sehemi и др. синтезирован и исследован спектроскопическими методами новый халкон **124**, содержащий в своей структуре кумариновый фрагмент (Схема 1.33) [80]. Известно, что кумаринам присущ широкий набор фотофизических свойств, включая высокие значения

молярного поглощения, квантового выхода, сдвигов Стокса, кроме того для этих соединений характерна способность реагировать на окружающую среду, как результат кумаринсодержащие соединия широко используются в синтезе лазерных красителей, флуоресцентных отбеливателей и органических нелинейно-оптических материалов.



Схема 1.33 – Синтез халкона 124, содержащего кумариновый фрагмент

Авторами исследовано влияние полярности растворителя на фотофизические свойства халкона **124** в различных протонных и апротонных растворителях, а также в смесях растворителей. Анализ спектров поглощения и испускания позволил сделать вывод о том, что, что спектры флуоресценции этого соединения более чувствительны к изменению полярноси растворителя по сравнению со спектрами поглощения. Это указывает на то, что фотоиндуцированный внутримолекулярный перенос заряда (ICT) происходит в синглетном возбужденном состоянии. Более того, стабилизация высокодиполярного возбужденного состояния в полярных растворителях подтверждает наличие π - π *-переходов в халконе **124**. Интенсивность эмиссионных спектров халкона оказалась самой высокой в полярных апротонных растворителях и самой низкой в полярных протонных растворителях, что, скорее всего связано с образованием водородных связей между растворенным веществом с 28%, тогда как в метаноле - 2.5 %.

М. Раппірага и др. синтезировали халконам **125** и **126**, содержащие N-замещенный индол-3-ильный фрагмент (Схема 1.34) [81]. Показано, что этим соединениям свойственен отрицательный сольватохромный эффект. Из спектров поглощения и испускания следует, что эмиссионные состояния обоих соединений демонстрируют признаки существования внутримолекулярного переноса заряда. Для обоих красителей значение **Ф***f* резко увеличивается с увеличением полярности апротонных растворителей (до 40%) и уменьшается в спиртовых растворителях, что объясняется возникновением сильной водородной связи между растворенным веществом и растворителем.



Схема 1.34 – Получение халконов **125** и **126**

Флуоресцентные методы были использованы для изучения взаимодействия этих красителей с наночастицами коллоидного серебра в этаноле. Показано, что эти частицы

выступают как тушители флуоресценции, так как наблюдается резкое снижение квантового выхода флуоресценции, то есть имеет место динамическое тушение флуоресценции, что приводит безызлучательному переходу в основное электронное состояние.

В работе *С. Thirumurugan* и др. [82] описан синтез хинолин-содержащих халконов **127-133** (Схема 1.35). Первоначально взаимодействием хинолин-2-карбоновой кислоты с 1-(3-аминофенил)этаноном в среде ДМФА под действием триэтиламина и о-(бензотриазол-1-ил)-*N*,*N*,*N*',*N*'-тетрафторбората тетраметилурония (TBTU) получен N-(3-ацетилфенил)хинолин-2-карбоксамид. Альдольная конденсация этого промежуточного соединения с различными бензальдегидами приводила к халконам **127-133**.



Схема 1.35 – Синтез халконов 127-133

При изучении абсорбционных и флуоресцентных свойств полученных халконов найдено, что халкон **133** демонстрирует увеличение квантового выхода с увеличением полярности растворителя. Кроме того, это соединение имеет низкий необратимый потенциал окисления – 0,768 эВ. Кроме того, показано, что эти соединения могут быть использованы в качестве активного вещества флуоресцентного зонда, так как расчетами показано, что халконы **127-133** могут образовывать устойчивые комплексы с рецептором-мишенью, в качестве которых авторами использованы рецепторы эпидермального фактора роста (EGFR), а такое взаимодействие сразу же отразится на характере спектра флуоресценции этих халконов.

Для создания материалов, обладающих ярко-выраженными флуоресцентными свойствами, в структуру предполагаемого флуорофора часто вводят трифениламиновый (ТРА) фрагмент. В частности, в работе *R. Da Costa* и соавторов [83] были синтезированы и охарактеризованы семь новых ТФА-содержащих халконов **134-140** (Схема 1.36).

Полученным соединениям свойственно интенсивное УФ поглощение, умеренная интенсивность флуоресценции; ширина запрещенной зоны всех синтезированных соединений находится в диапазоне, подходящем для последующего применения в электролюминесцентных устройствах. Было показано, что природа заместителей в халконе играет решающую роль в свойствах красителей. Среди этого ряда синтезированных соединений, халкон **136** проявлял особенные свойства, в частности, у этого халкона надйены наиболее высокие значения коэффициента молярного поглощения и квантового выхода флуоресценции и наиболее низкое значение потенциала ионизации. Эти особенности были объяснены авторами присутствием в структуре этого соединения в *пара*-положении бензольного кольца, расположенного в халконе при двойной связи, сильной электронодонорной N,N-диметиламиногруппы.



Схема 1.36 – Синтез ТРА-содержащих халконов (**134-138**) и ТРА-содержащих βдиарилхалконов (**139** и **140**). Условия реакции: (**A**) CuI, фенантролин, K₂CO₃, 120°C, 20 ч; (**Б**) EtOH/THF (1:1), KOH, комн.темп., 6 часов; (**B**) Pd(OAc)₂, P(o-Tol)₃, K₂CO₃, 120°C, 24 ч

Многие хорошо известные традиционные люминогенные материалы, такие как производные обладают полиароматические углеводороды. кумарина, часто сильной флуоресценцией в разбавленных растворах; однако их люминесцентное излучение часто тушится в растворах с высокой концентрацией и в твердом состоянии. Основной причиной тушения флуоресценции является интенсивное межмолекулярное п-п-стэкинг-взаимодействие между ароматическими кольцами соседних молекул люминофоров. Тушение ограничивает возможность практического применения таких соединений, поэтому в настоящее время приложено множество усилий для синтеза новых люминогенных материалов, которые показывают низкую эффективность флуоресценции в растворе и высокую эффективность флуоресценции в твердом состоянии.

Например, синтезированы два новых 1-фенил-3-(2-нафтил)халкона **141** и **142** (Схема 1.37), различающихся характером заместителя в β-положении нафталинового фрагмента: в халконе **141** находится аллилокси группа, в халконе **142** присутствует 4-винилбензилокси группа [84].



Схема 1.37 – Синтез халконов **141** и **142**. (А) карбонат калия, аллилбромид или 4винилбензилхлорид; (Б) 98% концентрированная серная кислота, уксусная кислота, ацетофенон Халкон 142 проявляет слабую флуоресценцию как в растворе, так и в твердом состоянии, тогда как халкон 141, проявляющий слабую эмиссию в растворе (квантовый выход <1%), имеет высокий квантовый выход флуоресценции в твердом состоянии (66%). Исследования показали, что для молекулы халкона 141, в структуру которого входит объемный 4-винилбензильный фрагмент, расположенный в β -положении нафталинового цикла, образуют рыхлую структуру, среднее межслоевое расстояние, которой составляет приблизительно 4.21 Å, что указывает на отсутствие межмолекулярного π - π взаимодействия между π -плоскостями соседних молекул. То есть, контролируя стерические препятствия, возникающие при введении того или иного типа заместителя, можно «настраивать» флуоресценцию синтезируемых халконов. Так, например, в работе *T. Sachdeva* и др. [85] синтезирована серия активных скрученных D- π -A фенотиазин-содержащих халконов 143-146 (Схема 1.38), которые также проявляют повышенную эмиссию, вызванную агрегацией молекул халкона (aggregation-induced enhanced emission, AIEE).



Схема 1.38 – Получение фенотиазиновых халконов 143-146

Детальные фотофизические исследования, выполненные для растворов халконов 143-146, показали снижение степени внутримолекулярного переноса заряда (ICT) при введении объемного нафтильного кольца в фенотиазиновую часть (халкон 145), тогда как введение 4метоксифенильного кольца (халкон 146) вызвало усиление ІСТ. Экспериментальные значения энергии запрещенной зоны всех производных находятся в полупроводниковом диапазоне 2.58-2.68 эВ. Все соединения обладают большими значениями стоксовых сдвигов (143-221 нм) в растворителях разной полярности, а также положительным сольватохромизмом и красной эмиссией в таком сильнополярном растворителе как диметилсульфоксид, что даёт потенциальную возможность использовать ЭТИ соединения в качестве приложений биоимиджинга и при изготовлении оптоэлектронных устройств. Халкон 145, содержащий αнафтильный заместитель, показал максимальные характеристики АІЕЕ. Кроме того, халконы 143-146 продемонстрировали т.н. «включающийся» механофлюорохромизм, то есть изменение характера флуоресценции, происходящее в процессе механического измельчении соединения, который можно было вернуть обратно в присутствии паров дихлорметана или тепла (Рисунок 1.12).

Рентгенограммы монокристаллов показали наличие слабых межмолекулярных взаимодействий и скрученной конформации, которые могут быть разрушены при измельчении синтезированного образца. Физическое изменение кристаллического состояния в аморфное при измельчении наблюдали с помощью рентгеновской порошковой дифрактометрии. Восстановление кристалличности образца подтверждалось данными дифрактограммы, полученной при выполнении анализа в присутствии паров дихлорметана или тепла. Таким образом, халконы 143 и 145 могут быть использованы в качестве оптоэлектронных устройств, включая сольватохромные переключатели и пьезохромные интеллектуальные материалы.



Рисунок 1.12 – Спектры фотолюминесценции **143** (а) и **145** (б) в различных твердых фазах

В работе *H. Chen* и др. [86] показано, что структура молекулярной упаковки является решающей причиной, влияющей на оптические свойства соедиинений в твердом состоянии. Впервые была разработана и синтезирована серия гибридных производных халконов **147-150**, содержащих тетрафенилэтиленовый фрагмент (Рисунок 1.13).



Рисунок 1.13 – Структурные формулы халконов 147-150

Флуорофоры 147-150 имеют относительно большие значения сдвигов Стокса (> 85 нм) и низкие значения коэффициентов молярного поглощения (значения є составляют ~104 M⁻¹см⁻¹). Для этой группы флуорофоров свойственен эффект положительного сольватохромизма, так значение длинноволнового максимума поглощения халкона 149 меняется от 528 нм в толуоле до 633 нм – в DMSO. Кроме того, зафиксировано проявление умеренной эмиссией, вызванной агрегацией молекул флуорофора. Халкон 150, включающий ТРА фрагмент, демонстрирует хорошую флуоресценцию как в растворе ($\Phi_f = 53\%$ в ТГФ), так и в твердом состоянии ($\Phi_f =$ 7.61%). Получены данные о возможности использования халконов 147-150 для визуализации опухолевых клеток мышиной меланомы B-16.

Проявление повышенной эмиссии, вызванной агрегацией (AIEE), было изучено в халконах **151-153**, содержащих фрагмент пирена (Рисунок 1.14), исследования выполнены для растворов этих соединений в смеси растворителей – ТГФ–H₂O (Рисунок 1.15). Показано, что эта система растворителей влияет на формирование характера агрегатного состояния, вызывая появление спектров излучения высокой интенсивности, при этом окраска излучения меняется

35

от зеленого до желто-оранжевого цвета [87]. Причину увеличения интенсивности излучения можно отнести к образованию агрегатов ограничивающие внутримолекулярное вращение (restriction of intramolecular rotation RIR).



Рисунок 1.14 – Структурные формулы халконов 151-153





Рисунок 1.15 – Фотографии, отражающие проявление АІЕЕ для хромофоров **151-153** в смеси ТГФ–вода в зависимости от содержания воды (*f*_w= 0–100%) при длительном облучении УФ светом (365 нм).

Электрохимическое исследование полученных пирен-содержащих халконов показало проявление обратимых окислительно-восстановительных процессов (Рисунок 1.16). Значение потенциалов начала окисления (E^{ox}_{onset}) составили 0.84 В в случае хромофора 151, 0.85В – в случае хромофора 152 и 0.80В - в случае халкона 153; измерения выполнены относительно Ag/Ag⁺как электрода сравнения.

Исследования показали, что халконы этой серии являются хромофорами, излучающими зеленый свет в растворе, и, в то же время, они выдут себя как люминогены в твердом состоянии, испуская при этом желтый свет. Максимумы эмиссии растворов этих хромофоров лежат в интервале 495-510 нм и в области 555-575 нм в спектрах эмиссии, полученных для твердого состояния. Эти свойства имеют решающее значение для того, чтобы использовать эти соединения для создания эффективных твердотельных органических светоизлучающих приложений. Кроме того, значения ширины запрещенной зоны этой серии халконов находятся в интервале 1.96–2.64 эВ, что делает их пригодными для применения в полупроводниковых устройствах.

1.2.3 Разработка флуоресцентных халконов в целях создания материалов для биомаркеров и хемосенсеров

Такое свойство органических соединений как флуоресценция широко применяется в биологических исследованиях. Стремление измерить больше биологических показателей предъявляет новые требования к флуоресцентным зондам, датчикам, биомаркерам,
используемым в этих экспериментах. Селективные флуоресцентные хемосенсоры особенно важны для мониторинга биологически важных ионов, ферментов, аминокислот. Разработка селективных флуоресцентных хемосенсоров представляет огромный интерес, благодаря высокой чувствительности хемосенсоров и простоте использования в приложениях *in vitro* и *in vivo*.

Для обнаружения аниона пероксинитрита (цитотоксического продукта оксида азота, O=NOO-) был разработан новый ONOO-специфический флуоресцентный датчик. Соединения, необходимые для его создания, были синтезированы в три этапа (Схема 1.39) [88]. Первоначально реакцией Кляйзена–Шмидта был получен халкон 154. Далее, нитрогруппу халкона 154 восстанавливали порошком железом в смеси уксусной кислоты и этанола при одновременном воздействии ультразвукового излучения, результат такой реакции - флуорофор 155, ацилированием полученной аминогруппы действием 2-(4-нитрофенил)-2оксоацетилхлорида был получен целевой халкон 156, применяемый как флуоресцентный зонд.



Схема 1.39 – Синтез халконов 154-156

Предполагаемый механизм обнаружения ONOO⁻ продемонстрирован на Схеме 1.40. Авторы считают, что на первой стадии нуклеофильный пероксинитрит-анион может атаковать одну из карбонильных групп рабочего вещества зонда - халкона **156** с образованием аддукта, который после внутримолекулярной перегруппировки преобразуется в соответствующий ангидрид, гидролиз которого приводит к получению сильно флуоресцентного **155**, этот процесс сопровождается отщеплением молекулы диоксида углерода. Чтобы проверить механизм, **156** инкубировали с ОNOO⁻ в течение 30 мин. Спектры излучения и поглощения полученного вещества в УФ-видимой области были аналогичны спектрам **155**, что указывает на получение **155** после добавления ONOO⁻.



Схема 1.40 – Предлагаемый механизм реакции зонда 156 для обнаружения ONOO⁻

Сконструированный зонд показал превосходную чувствительность с пределами обнаружения, равными 3.1×10^{-8} M, а также высокую селективность в отношении пероксинитрит-аниона по сравнению с другими аналитами. Реакция зонда на пероксинитрит была быстрой и происходила в течение 15 минут. Кроме того, визуализация клеток показала удовлетворительную проницаемость мембран для этого соединения, а также низкую цитотоксичность халкона **156**, эксперимент с визуализацией тканей подтвердил возможность использования халкона **156** для определения пероксинитрита в тканях печени, поврежденных лекарством.

Для обнаружения некоторых ионов применяется не только механизм «включения», то есть усиления флуоресценции, но и явление тушения флуоресценции, которое происходит за счет образования с аналитом менее флуоресцирующего комплекса. Для этой цели, в частности был синтезирован хромофор **157**, для чего было использовано взаимодействием 2-ацетилпиридина с 3,4,5-триметоксибензальдегидом (Схема 1.41) [89].



Схема 1.41 – Получение халкона **157** и образование комплекса **158** с Fe³⁺

Халкон 157 был использован как флуоресцентный хемосенсор для обнаружения ионов металлов. На характер спектра флуоресценции халкона 157 не влияет на присутствие какихлибо ионов металла; за исключением катиона железа (III)⁺. Ион металла Fe³⁺ значительно снижал интенсивность излучения 157 причём интенсивность снижения флуоресценции зависела от концентрации катиона Fe³⁺. Такое явление связано с образованием устойчивого хелатного комплекса железа (Схема 1.41). Этой же группой исследователей [90] был синтезирован халкон 159, содержащий два различных по природе азотсодержащих гетероциклических фрагмента. Как показали исследования, выполненные авторами, такой халкон может служить флуоресцентным хемосенсором на анионы железа (III), причём селективность этого хемосенсора очень высока. Действие хемосенсора 159, также как хемосенсора 157, состоит в образовании устойчивого халатного комплекса, в данном случае комплекса 160 (Схема 1.42).



Схема 1.42 – Образование комплекса 160 с Fe³⁺ из халкона 159

Графики Бенези-Хильдебранда, Стерна-Фольмера и Джоба были использованы для объяснения характера комплексообразования между халконом **159** и Fe³⁺, взятых в соотношении 1:1. Стехиометрическое соотношение связывания дополнительно подтверждалось расчетами по теории функционала плотности (DFT), оптимизированные структуры демонстрирует Рис. 1.17.



Рисунок 1.17 – Конформация **159** (слева) и **160** (справа), оптимизированная расчетами теории функционала плотности

Опираясь на ранее выполненные исследования по изучению фотофизических характеристик кумарин-содержащих халконов, позволяющие использовать их для проведения анализа органических соединениий, *M. Xing* и др. [91] разработали синтетических подход к получению халконов **161-163**, содержащих кумариновый фрагмент (Рис. 1.18). Первоначально авторами была выполнена конденсация 2-гидроксикумарина с 7-*N*,*N*-диметиламинокумарин-3-карбальдегидом (абслютный спирт, пирролидин - основание, комнатная температура, 12 ч). Полученный в результате конденсации халкон **162**, содержащий свободную фенольную гидроксильную группу, вступал в реакцию этерификации по Штеглиху с левулиновой кислотой (катализаторы EDC и DMPA, сухой DCM, комнатная температура, 8 ч) с образованием халкона **161**.



Рисунок 1.18 – Структурные формулы халконов 161-163 на основе кумарина

Сравнивая результаты использования халконов **161-163** для распознавания гидразина, было найдено, что присутствие заместителей в терминальных бензольных циклах, гидроксильной группы в халконе **162** и остатка левулиновой кислоты в халконе **161** эффективно способствуют обнаружению гидразина. После сравнения диаграмм титрования аналитов с помощью зондов **161** и **162**, было выявлено, что продукты реакций обоих зондов с обнаруживаемым гидразином идентичны (Схема 1.43).



Схема 1.43 – Схема взаимодействия зонда на основе халкона 161 с гидразином

Показано, что использование зонда на основе халкона **161** по сравнению с использованием зонда на основе халкона **162** более предпочтительно с точки зрения чувствительности, в частности быстроты временного отклика и величины квантового выхода. Исследуя применение зонда для визуализации клеток, авторы обнаружили, что халкон **161** может распознавать гидразин в широком интервале pH – 3.0–12.0, кроме того, исследованиями подтверждена низкая цитотоксичность этого халкона.

Новое производное кумарина **164** (Схемае 1.44) было синтезировано для его дальнейшего использования в качестве красного флуоресцентного зонда [92]. Такой флуоресцентный зонд может обнаруживать как -CN группы, так и меркаптогруппы, например, в водных растворах таких биотиолов, как глутатион (GSH), цистеин (Cys) и гомоцистеин (Hcy). Показано, что зонды, созданные на основе халкона **164**, обладают высокой чувствительностью, селективностью и невосприимчивостью к помехам. В работе предложен механизм распознавания, на котором основано действие этого флуоресцентного зонда при анализе для этих двух аналитов. С помощью ¹Н ЯМР анализа, выполненного *in situ*, авторами выявлено, что происходит не только присоединение CN⁻–группы по Михаэлю к молекуле халкона **164**, но эта группа появляется также в положение 4 кумаринового цикла, как показано на Схеме 1.44.



Схема 1.44 – Схема взаимодействия аналитов с зондом 164

Флуоресцентный зонд 164 может не только распознавать -CN⁻ группы и меркаптогруппы, но и различать их, за счет изменения характера спектров поглощения и спектров излучения. Взаимодействие CN⁻ группы или меркапто-группы с двойной связью халкона-зонда 164 (присоединение по Михаэлю) приводит к разрыву π -сопряжения, что, в свою очередь, резко понижает эффективность внутримолекулярного переноса заряда, а это приводит к уменьшению значения пика поглощения (гипсохромное смещение), а также к тушению флуоресценции (гипохромный эффект).

В качестве селективного флуоресцентного зонда на GSH (глутатион) *X. Yu* и др. был придуман и синтезирован замещенный пиренхалкон **165** (Схема 1.45) [93]. Эти халконы селективно распознают присутствие в аналите GSH, что связано с образованием соединения, обладающего ярко выраженной синей флуоресценцией. У него практически отсутствует визуальная реакция на цистеин (Cys) и гомоцистеин (Hcy), так как в этих случаях образуются слабофлуоресуирующие продукты присоединения и последующей их циклизации. Распознавание глутатиона (GSH) с помощью халкона **165** показало высокую чувствительность, высокую скорость обнаружения (короткое время отклика) и высоким пределом обнаружения.



Схема 1.45 – Схема присоединения аналитов к зонду 165

Соединение 165 демонстрирует быстрое, чувствительное и специфическое включение флуоресценции при наличии в аналите глутатиона (GSH), для проведения анализа используется буферный раствор (pH 7.4). Соединение 165 низко цитотоксично, и, как результат, может применяться для визуализации присутствия GSH в клетках за счёт возрастающей флуоресценции. Благодаря высокой скорости отклика, высоко селективной идентификации, зонд может применяться для обнаружения GSH в биологической системе в реальном времени. Показано, что для халкона 165 свойственно усиление излучения в системе метанол-вода (1: 1), при этом наблюдалась сильная синяя флуоресценция с высоким квантовым выходом, равным 45% (Рисунок 1.19). авторы показали, что характер его флуоресценци можно регулировать, изменяя используемый растворитель.



Рисунок 1.19 – Спектральный отклик флуоресценции (а, λ^{ex} 365 нм) и поглощения (б) на GSH соединения **165** в буферном растворе (рН 7.4, *C* = 10 мМ).

1.2.4 Исследование халконов, применяемых в фотоинициирующих системах

С начала 1970-х годов интенсивно исследуется такое направление полимеризации, как свободно-радикальная фотополимеризация; считается, что этот методом полимеризации, полезен с точки зрения создания полимеров, подходящих для различных приложений, начиная от радиационного отверждения и оптических технологий до медицины, микроэлектроники, и материаловедения. Эффективный фотоинициатор (ФИ), который поглощает свет определенной

длины волны для образования активных частиц (например, катионов или свободных радикалов), является важным компонентом процесса фотополимеризации [94]. Поиск новой высокоэффективной системы фотоинициирования для повышения эффективности процесса такого типа полимеризации, происходящий при облучении источником видимого света, попрежнему остаётся одним из важнейших направлений развития этой области. Выполненные к настоящему времени исследования показали, что некоторые природные красители, среди которых много халконов, обладают большим потенциалом и могут быть использованы как нетоксичные фотоинициаторы в производстве биосовместимых полимерных материалов [95]. После поглощения соответствующего света природные красители переходили в возбужденное состояние, в котором могли взаимодействовать с фотоинициирующими добавками за счёт переноса электронов (или энергии) с образованием активных частиц (например, катионов или свободных радикалов), способных инициировать реакцию фотополимеризации [96]. В настоящее время активно разрабатываются новые фотоинициирующие системы (ФИС), пригодные для облучения при длине волны 405 нм (данная длина волны является дальней областью УФ-спектра и находится на границе диапазона, воспринимаемого человеческим глазом).

J. Lalevée и др. [97] исследовали двадцать три различных халкона **166-188** (Рисунок 1.20) с точки зрения их возможного использования как фотоинициаторов для фотоинициирования некоторых трехкомпонентных систем. В качестве источника света авторы использовали светодиод низкой интенсивности с длиной волны 405 нм.



Рисунок 1.20 – Структурные формулы халконов 166-188

Выполненное исследование показало проявление влияния не только типа замещения (орто, мета, пара-положения метоксигрупп в халконах 166-168), но и влияние природы ароматических систем, находящихся в структуре халконов, среди таких систем исследованы антрацен, ферроцен, алкоксибензолы, галогензамещенные бензолы. Bce синтезированные и исследованные авторами халконы проявляли сильное поглощение в видимом диапазоне света. Эти структуры оказались очень эффективными для свободнорадикальной полимеризации акрилатов при облучении светодиодами с длиной волны видимого света.

Халконы 169, 174 и 175 были оценены как надежные фотоинициаторы для обеспечения эффективной кинетики полимеризации полиэтиленгликоль-диакрилата при использовании гексафторфосфата *бис*(4-трет.-бутилфенил)иодония (Speedcure 938) в качестве акцептора электронов и этил 4-(диметиламино)бензоата (ЭДБ) в качестве донора электронов в тонкой пленке (толщиной ~ 0,1 мм) (Рисунок 1.21); кроме того, халкон 177, оказался лучшим кандидатом для обеспечения эффективной кинетики полимеризации полиэтиленгликоль-диакрилата в тех же условиях в толстой пленке (толщина ~ 1.8 мм).



Рисунок 1.21 – Структурные формулы йодониевой соли (Speedcure 938), амина (ЭДБ), полиэтиленгликоль-диакрилата (ПЭГ-диакрилат), и фенил-N-трет-бутилнитрона (ФБН), использованных в этом исследовании

Реакции, приводящие к возникновению различных радикалов, образующихся во время фотолиза, представлены на Схеме 1.46. Согласно механизму, предложенному авторами, процесс можно разделить на две части: халконы, объединенные с йодониевой солью, и халконы, объединенные с ароматическим амином.

I Стадия фотоинициирования (образование радикалов)



Схема 1.46 – Предлагаемые механизмы для инициирующих систем халкон / йод / амин.

Образовавшиеся 4-трет.-бутилфенильные радикалы (Ar) улавливали в насыщенном азотом растворе трет-бутилбензола при комнатной температуре, в качестве спиновой ловушки использовался ФБН. Радикалы (Ar), образованные различными фотоинициирующими системами, были охарактеризованы экспериментами по тушению флуоресценции и по захвату спина электронного спинового резонанса. Высокая эффективность халконов в радикальных инициирующих системах была также продемонстрирована с помощью смол для 3D-печати, специально разработанных с использованием ранее изученных трехкомпонентных фотоинициирующих систем.

Что касается влияния замены на фотоинициационные способности, в настоящее время нельзя сделать однозначных выводов, так как лучшие халконы 169, 174, 175 и 177 сильно различаются по своей структуре. Однако их светопоглощающие свойства и их способность участвовать в окислительно-восстановительных процессах (с йодонием или амином) являются ключевыми факторами хорошей реакционной способности.

В работе [98] реакцией Кляйзена-Шмитта синтезированы четыре халкона с расширенной цепью сопряжения (**189-192**) и эталонная молекула **193** (Рисунок 1.22).

По сравнению с эталоном **193**, четыре других халкона показали сильное поглощение в видимом диапазоне, что связано, с расширением цепи сопряжения и более эффективным ICT. Эта особенность подтверждена теоретическими расчетами и большим значением дипольных моментов. Показано, что все четыре халкона вместе с добавками (йод или ЭДБ) могут эффективно инициировать полимеризацию эпоксидной группы, виниловых эфиров и акрилатов при облучении УФ-видимыми светодиодами (385–425 нм). Найдно, что **189** и **190** особенно эффективны при проведении катионной полимеризации в присуствии солей йода и при выполнении свободно-радикальной полимеризации в присуствии ЭДБ. Эти соединения показали себя как эффективные фотоинциаторы в синтезе взаимопроникающей полимерной сети при использовании трехкомпонентных ФИС (халкон / йод / ЭДБ) и в тиол-еновой полимеризации с использованием двухкомпонентных ФИС (халкон / ЭДБ). Халкон **191** показал относительно слабую инициирующую способность. ЯМР анализ, выполенный в реальном времени доказал, что при облучении светом халкона **191** происходит фотоизомеризация, что ослабляет его способность инициировать полимеризацию.



Рисунок 1.22 – Структурные формулы халконов 189-193

Халконы **194-203** (Рисунок 1.23), содержащие перспективные для фотополимеризации карбазольные и ТФА фрагменты, описанные в работе [99], показали хорошую эффективность

для свободнорадикальной полимеризации акрилатов при облучении светодиодом при длине волны 405 нм.

Примечательно, что халконы **197**, **200** и **203** оказались отличными фотоинициаторами для повышения эффективной кинетики полимеризации ПЭГ-диакрилата при использовании йодониевой соли в качестве акцептора электронов. Все халконы имели интенсивное поглощение в видимом диапазоне из-за наличия в их структурах таких фрагментов как карбазол и/или трифениламин. Самые лучшие результаты показал халкон **203**, поскольку он не только имеет в своем составе оба этих фрагмента, но и обладает наиболее протяженной сопряженной системой в сравнении с монохалконами **194-200**.



Рисунок 1.23 – Структурные формулы халконов 194-203

Описан синтез десяти новых красителей **204-213** (бисхалконы), имеющие различные центральные фрагменты (Схема 1.47), которые изучались с точки зрения фотоинициаторов полимеризации [100]. Все синтезированные в этой работе соединения показали сильное поглощение в ближнем УФ или видимом диапазоне, что связано с присутствием в этих бисхалконах протяженной системы π -сопряжения. Фотоинициирующие системы, созданные на основе этих хромофоров облдают хорошую эффективностью при использовании для выполнения свободнорадикальной полимеризации акрилатов под действием светодиодов с длинной волны 405 и 395 нм. Примечательно, что бисхалконы **208** и **212** оказались лучшими фотоинициаторами в этой серии. Кроме того, экологически чистые фотоотверждаемые смолы, получаемые из ПЭГ-диакрилата как мономера с помощью бисхалконов как фотоинициаторов, солей йодония как соинициаторов и аминов как доноров электронов, были успешно

использованы в процессах 3D и 4D печати. С помощью недавно предложенных трехкомпонентных ФИС для экспериментов, связанных с их использованием для 3D-печати был получен красивый 3D-узор с хорошим пространственным разрешением. Кроме того, полимерная сетка с памятью формы приготовленная из вышеуказанной фотоотверждаемой смолы, может потенциально применяться для создания биосовместимых материалов.



Схема 1.47 – Синтез бисхалконов **204-213**

1.2.5 Разработка халконов для их последующего использования в качестве материалов для органических солнечных батарей

Солнечная энергия имеет большой потенциал для использования в качестве возобновляемого источника энергии. Однако на текущем рынке более 90% солнечных элементов сделаны из кремния, который, несмотря на высокую эффективность преобразования, является дорогостоящим [101]. В поисках альтернативных материалов для солнечных элементов были разработаны сенсибилизированные красителем солнечные элементы (Dyesensitized solar cells, DSSC), стоимость которых подчас намного ниже стоимости солнечных элементов кремниевого типа [102]. Однако пока эффективность преобразования энерги в DSSC все еще намного ниже [103]. Несмотря на этотакой тип солнечных элементов привлекает пристальное внимание различных групп исследователей из-за ряда присущих им преимуществ [104]. Помимо относительно низкой стоимости органический краситель может быть нанесен на подложки пластикового типа, что увеличивает гибкость ячейки. Более того, понимая

взаимосвязь между структурой и свойством, химики могут спроектировать структуру красителя с целью улучшения поглощения солнечного света. Известно, что небольшие молекулы, такие, как халконы, содержащие одновременно донорные и акцепторные группы, соединенные πсопряженной системой, могут обеспечивать высокую эффективность преобразования солнечной энергии.

В недавних исследованиях, выполненных *М.G. Тау* и др., был найден способ повышения эффективности эмиссии бисхалконов [105]. Появлении дополнительной метоксигруппы в центральном бензольном кольце бисхалконов **214** и **215** (Схема 1.48) приводило к росту квантового выхода (Φ_f), который составил для соответствующих бисхалконов **216** и **217** 57% (растворитель - дихлорметан, эталон - кумарин-307). Исследован сольватохромизм бисхалкона **216**, найдено, что значение максимума испускания (λ^{em}_{max}) выросло с 499 нм в бензоле до 523 нм в полярном ацетонитриле.



Схема 1.48 – Получение халконов 214-217

В продолжение работы теми же исследователями получены халконы **218** и **219** (Рисунок 1.24) [106].



Рисунок 1.24 – Структурные формулы халконов 218 и 219

Для всех шести бисхалконов 214-219 (Схема 1.48 и Рисунок 1.24) измерена эффективность солнечного преобразования В солнечных элементах (DSSCs), сенсибилизированных этими красителями. Соединение 215 показало самую высокую эффективность преобразования (0.054%) по сравнению с другими (0.022-0.035%). Более высокая эффективность преобразования энергии солнечными батареями, созданными на основе соединений 214 и 215, по сравнению с солнечными элементыми, созданными с использованием соединений 218 и 219, указывает на большое значение характера системы π-сопряжения для эффективности преобразования энергии. Присутствие в молекуле бисхалкона более электрононасыщенного центрального фрагмента (соединение 216) привело к более высокой эффективности преобразования по сравнению с таковой, проявляемой соединениями 214 и 218.

В работе [107] получены халконы 220 и 221, содержащие ферроценовый фрагмент (Схема 1.49), показано, что халкон 221, содержащий метоксигруппы в бензольном цикле, проявляет лучшие физико-химические свойства, такие как внутримолекулярный перенос заряда, поглощение света в УФ-видимом диапазоне, дипольный момент и фотоэлектрическая производительность по сравнению с 220.



Схема 1.49 – Получение халконов 220 и 221

Планарность соединения является одним из основных компонентов, которые контролируют фотоэлектрические параметры DSSC. Подтверждено, что ферроценсодержащие фрагменты халконов могут быть использованы как отличные электронодонорные части π -сопряженной системы. Использование электроноакцепторной группы (например, -F) в качестве заместителей в **221**, сужает ширину запрещенной зоны ($E_g = 3.52$ эВ), увеличивает дипольный момент ($\mu = 2.35$), что указывает на то, что такой ферроценил халкон может быть использован для повышения эффективности DSSC (эффективность преобразования халкона **221** составила 0.246%).

Синтез содержащих ферроценовый фрагмент халкона **222**, трисхалкона **223** и полихалкона **224**, описанный в работе [108], показан на Схеме 1.50.



Схема 1.50 - Синтез халконов 222-224

С увеличением числа халконовых звеньев в молекулах полученных соединений 222-224 уменьшаются значения оптической запрещенной зоны, которые составили 2.58 эВ, 2.37 и 2.3 эВ, соответственно. Полимер 224, как и многие полимеры, содержащие ферроцен, трудно

48

растворим, что усложняет технологию изготовления солнечных элементов на его основе. Трисхалкон 223 имеет лучшие оптические свойства, чем бисхалкон 222, и лучшую растворимость, чем полимерный халкон 224, что делает его наиболее привлекательным материалом из этой серии соединений. Значения граничных орбиталей (HOMO, LUMO) показывают, что трисхалкон 223 является хорошим кандидатом для использования в качестве электронодонорного материала в органическом солнечном элементе, диаграмма Шарбера оценивает максимальную теоретическую эффективность этого соединения в 4% (Рисунок 1.25).



Рисунок 1.25 – Энергетическая диаграмма трисхалкона **223**, как электронодонорного материала в органических солнечных батареях (а); расчетная эффективность преобразования энергии в стандартных условиях освещения AM1.5G для **223** составил 4% (б)

Таким образом, трисхалкон 223 является многообещающим материалом для его тестирования в оптоэлектронных приложениях. Согласно данным, полученным с помощью метода Z-сканирования, 223 может применяться в качестве оптического ограничителя, быстрого оптического переключателя.

В работе *R. Selvam* и др. [109] были разработаны методы получения четырёх новых халконов **225-228** (Схема 1.51), которые использовались для создания безметалловых метакрилатных полимеров полиметакрилата (ПМА) с *π*-сопряженными боковыми цепями.



Рисунок 1.26 – Схематическое изображение органической системы D-π-A, обладующей внутримолекулярных переносом заряда (ICT)

В этих соединениях бензимидазол выступал в качестве акцептора электронов, а индолхалконовое звено в качестве π-мостиковой системы с различными донорами (индол, акридин, трифениламин и пирен). Показано, что введение звена индол-халкон **228** в середине полимера в качестве π-мостика приводит к поглощению с красным смещением и рекомбинации заряда, которые обычно влияют на эффективность фотоэлектрического устройства. При применении к DSSC солнечное устройство на основе полимера **225**-ПМА продемонстрировало эффективность преобразования энергии 3.70%.



Схема 1.51 – Синтез халконов **225-228**. Реагенты и условия: (А) АсОН/кипячение, (Б) К₃PO₄/CuI/1,2-диаминоциклогексан/ДМФА, 110°С, (В) 40% NaOH/MeOH

D. Anandkumar и др. [110] использовали методы клик-химии, в для получения дендримеров, включающих халконовые фрагменты в свою структуру. В результате авторами получены дендримеры, содержащие фрагмент 1-фенил-3-[4-(*N*,*N*-дифениламино)]фенилпроп-3-енона, - **229-234**; выходы дендримеров составили 71-86% (Рисунок 1.27).



Рисунок 1.27 – Структурные формулы дендримеров с группами трифениламинохалкона 229-234

Фотофизические исследования синтезированных халконов показали, что присутствие большего количества триазольных И трифениламиновых vвеличивает звеньев светопоглощающую способность дендритных антенн, и, следовательно, дендримеры более высокого поколения демонстрируют большую способность поглощать свет, чем дендримеры более низкого поколения. Электрохимические исследования показали, что катодный потенциал соединений этой группы растёт по мере разрастания дендримерной структуры. Кроме того, показано исследованиями свойств DSSCs, полученнных на основе этих дентритов, что по мере разрастания дендрита эффективность преобразования энергии также увеличивается, что связано с увеличением количества триазольных и трифениламиновых звеньев. Дендримеры 233 и 234 демонстрируют эффективность преобразования энергии 8.6 и 7.1%, соответственно, при их использовании в составе в DSSC, Этот показатель лучше, показатель преобразования энергии эталоннвм [N₃ dye/KI/I₂].

1.3 Модификация халконов в целях создания материалов для органической электроники

Производные халконов, содержащих различные функциональные группы могут быть использованы как реагенты для синтеза разнообразных систем, обладающих физикохимическими свойствами, необходимыми для использования как материалов для органической электроники. Например, известно, что халконы, содержащие гидроксильные группы, часто выступают как лиганды в реакциях комплексообразования. Это свойство халконов такого строения было использовано для улучшения их нелинейно-оптических характеристик. В работе [111] авторы изучили НЛО-свойства халконов D-π-A и D-π-A-π-D, содержащих одновременно карбазольный и кумариновый фрагмент **235** и **236** соответственно (Рисунок 1.28).



Рисунок 1.28 – Структурные формулы халконов **235**, **236** и соответствующих комплексов **237**, **238**

Увеличение донорных свойств группы в 7-положении кумаринового фрагмента (при переходе от 235 к 236) приводит к батохромному сдвигу спектров поглощения и испускания, в конечном итоге, к увеличению НЛО-свойств красителя. Комплексобразование с фторидом бора этих халконов приводит к усилению НЛО параметров, что объясняется увеличением акцепторной силы карбонильной группы халкона. Этот и проводит к более эффективному переносу заряда в комплексах (237 и 238) по сравнению с их исходными халконами (235 и 236).

Выполненные исследования показали, что краситель **238** обладает самыми лучшими НЛОсвойства среди исследованных в этой работе красителей. Это связано с известным фактом, что увеличение жестскости строения молекулы, обладающей сопряженной системой приводит к общему улучшению НЛО свойств такого соединения, что и наблюдается в соединении **238**. Увеличение жесткости системы произошло за счет комплексообразования с BF₃ - включение фрагмента BF₂ в общую систему сопряжения. Все представленные в данной работе соединения обладают сольватохромными свойствами, благодаря которым были вычислены НЛОпараметры: α , β и γ , значения которых хорошо согласуются с данными, вычислены методом TD-DFT.

В работе *Y. Erande* и др. [112] описаны монохалконы (**239**, **240**), бисхалкон **241** и трисхалкон **242**, включающие фрагменты кумарина, а также их комплексы с BF₂ – **243-246** (Рисунок 1.29).



Рисунок 1.29 – Структурные формулы халконов 239-242 и их комплексов с BF₂ 243-246

Анализ спектров поглощения и испускания полученных соединений показал, что все хромофоры проявляют ярко выраженный положительный сольватохромизм, кроме того, результатом комплексобразования хромофоров с BF2 приводит к красному смещеннию максимумов испускания. Кроме того а комплексах наблюдается рост квантового выхода, что связано с более эффективным внутримолекулярным переносом заряда. Использование N,N,Nтрифениламиногруппы как электронодонорного фрагмента вместо электронодонорной Nфенил-*N*,*N*-диэтиламиногруппы приводит к повышенной термостабильности НЛОфоров. Также к повышению термической стабильности и улучшению НЛО свойств приводит повышение разветвленности хромофоров. НЛО-свойства были исследованы тремя методами: сольватохромным, теоретическим и методом Z-сканирования; на выполненного исследования авторы предположили, что изученные кумарин-содержащие халконы могут рассматриваться как хорошие кандидаты для создания нелинейно-оптических материалов.

Синтезированы девять несимметричных бисхалконов **247-255** по Схеме 1.52, в целях измерения их эффективности преобразования в DSSC [113].



Схема 1.52 – Синтез халконов 247-255

Халкон 252 показал самую высокую эффективность преобразования энергии: электроноакцепторные свойства пропенонового фрагмента усилены комплексообразованием с BF_2 , а электронодорные свойства усилены появлением метокси группы во втором бензольным цикле этого соединения. Это обеспечивает делокализацию π -электронов и создает эффективный ICT вдоль молекулы. Между тем, все DSSCs, созданные с использованием несимметричных бисхалконыов, включающих рутениевый фрагмент (Ru(II)-ДМСО), имеют самую низкую эффективность преобразования энергии.

В работе *R. Vattikunta* и др. [114] получили пиренсодержащий халкон **256**, который использовался в качестве лиганда донорно-акцепторного типа для получения комплекса **257**с BF₂ (Схема 1.53).



Схема 1.53 – Синтез халкона 256 и его комплекса 257

Кристаллическая структура халкона **256** обладает стопочным строением (расстояние между молекулами в стопке составляет около 3,384 Å), тогда как его комплекс с BF₂ (**257**) имеет структуру кристаллических микростержней, действующих как резонаторы типа Фабри-Перо (F-P) в ближнем инфракрасном диапазоне. Это соединения обладает уменьшенной шириной запрещенной зоны по сравнению с исходным халконом **256**. На Рисунке 1.30 прказано сравнение спектров поглощения халкона **256** и его комплекса **257** в твердом состоянии и в растворе ДМФА.



Рисунок 1.30 – Спектры поглощения и испускания в растворе (в ДМФА, черные линии) и в твердом состоянии (красные линии) халкона **256** и BF₂ **257**

Более сложные флуоресцентные комплексы фталоцианинов [M = Zn (259) и M = Co (260)] были синтезированы с использованием их солей соответствующих металлов и 4-(4-(3-(2,4,5-триметоксифенил)акрилоилфенокси)-фталонитрила, в качестве лиганда использовался халкон 258, который был получен реакцией 4-нитрофталонитрила с 4-гидроксифенил-3-(2,4,5-триметоксифенил)проп-2-ен-1-оном, как показано на Схеме 1.54 [115].

Исследованы ДНК-связывающие и ингибирующие ксантиноксидазу и карбоангидразу-I свойства соединений **259** и **260**. При титровании комплекса **259** с увеличением концентрации ДНК, интенсивность флуоресценции увеличивается, но для комплекса **260** с увеличением концентрации ДНК интенсивность флуоресценции уменьшается. Комплекса **259** проявлял активность ингибирования для обоих ферментов. Соединение **260** проявляет ингибирующую активность против ксантиноксидазы, но карбоангидраза ингибируется только **259** поскольку ион Zn²⁺ в комплексе может конкурировать с Zn активного центра фермента. Таким образом, соединение **259** потенциально может быть использовано для фотодинамической терапии.



Схема 1.54 – Синтез халкона **258** и его комплексов **259** и **260**. Реагенты и условия (А) КОН 10%, ЕtOH, комнатная температура, 24 часа; (Б) К₂CO₃, ДМФ, 50°С; (В) **259** Zn(OAc)₂·2H₂O, ДМФА, 140°С, 12 ч; **260** Co(OAc)₂·4H₂O, ДМФА, 140°С, 12 ч.

Флуоресцентные комплексы фталоцианина Si(IV) **263** и **264** были получены в работе *N*. *Каhriman* и др. [116], из фуранового **261** и тиофенового **262** производных халконов по Схема 1.55.



Схема 1.55 – Синтез халконов 261 и 262 и их комплексов 263 и 264

Агрегационное поведение комплексов **263** и **264** было изучено в различных растворителях концентрации ~ 10^{-5} М. В отличие от комплекса **264**, содержащего тиофен, комплекс **263**, имеющий в своем составе фуран, проявляет агрегационное поведение J-типа в ТГФ и хлороформе. При изучении квантового выхода фосфоресценции синглетного кислорода было видно, что квантовые выходы фосфоресценции синглетного кислорода обоих двух фталоцианинов (**263** и **264**) близки друг к другу (41% и 44%, соответственно), но ниже, чем у стандартного комплекса фталоцианина **263** (15%) ниже, чем значение квантового выхода фталоцианина **264** (21%), но в то же время близок к квантовому выходу флуоресценции стандартного комплекса фталоцианина с Zn(II).

Свободная гидроксильная группа в заместителе халкона **265** были использованы при модификации с добавлением циклофосфазенов (Схема 1.56) [117]. Полученные халконы **266-268** могут иметь потенциальные применения в флуоресцентных хемосенсорах, генераторах синглетного кислорода, органических светоизлучающие диоды и светособирающих матрицах. Согласно фотофизическим экспериментам, новые целевые соединения (**267** и **268**) демонстрируют высокоэффективный внутримолекулярный резонансный перенос энергии флуоресценции (FRET) между возбужденными фенольными/нафтольными группами и оксинафтилхалконовой группой.



Схема 1.56 – Получение халконов 266-268

Первичная амино-группа в составе халкона позволяет получать азокрасители. Так, например, в работе *A. Z. Omar* и др. [118] получены красители **270-280** на основе халкона **269** и азотиобарбитуровой кислоты (Схема 1.57). Сообщается, что введение халконового фрагмента (- C₆H₄-CH=CH-C(=O)-C₆H₄-) в азосоединение усиливает сопряжение и дает более яркие оттенки

при окрашивании ими ацетатных, нейлоновых и полиэфирных волокон, показано, что использование этих красителей не применимо в случае окраски хлопкового волокна. Расчетные и экспериментальные значения максимумов спектров поглощения красителей - халконазотиобарбитуровых кислот (ХАК) **270-280** лежат практически в одной области. Воздействие кислоты и основания на растворы красителей показало, что абсорбция красителей в растворах в ДМФА очень чувствительна к изменению рН. Показано, что дисперсные ХАК-красители (**270-272** и **274-280**) стойки к процессам стирки.



Схема 1.57- Синтез халкона 269 и ХАК-красителей 270-280

В работе [119] для удлинения цепи сопряжения халконов **281**, **283** и **285** реакцией Виттинга были получены соединения **283**, **285** и **287**, соответственно (Схема 1.58).



Схема 1.58 – Синтез халконов 281-288

Полученные халконы, содержащие на концах цепи сопряжения альдегидную группу (281, 283, 285 и 287) были использованы в конденсации с малононитрилом, в результате были получены хромофоры 282, 284, 286 и 288. Эти четыре новых флуоресцентных производных

халконов **282**, **284**, **286** и **288** были исследованы в качестве флуоресцентных зондов для окрашивания бляшек Аβ *in vitro*. Однако, когда эти зонды смешивались с агрегатами Аβ, интенсивность флуоресценции резко возрастала только для халконов **286** и **288**, а при смешивании с халконами **282** и **284** агрегаты не окрашивались.

1.4 Циклизация халконов для получения систем, используемых в качестве материалов для органической электроники

Как отмечалось ранее проп-2-ен-1-оновый фрагмент халкона может быть использован в реакциях циклизации для получения различных карбо- и гетероциклических систем. Так, в работе *А. Karuppusamy* и др. [120] описаны три новых 1,3-замещенных пиразолина **292-294**, которые синтезированы на основе соответствующих халконов **289-291** (Схема 1.59).



Схема 1.59 – Синтез халконов 289-291 и производных пиразолина 292-294

Морфология этих материалов показывает кристаллическую структуру с хорошей термической стабильностью. Среди них пиразолин **294**, содержащий электроноакцепторный фрагмент, обладает наилучшим внутримолекулярным переносом заряда (ICT), о чем свидетельствуют данные его спектров поглощения и флуоресценции. Минимальная ширина запрещенной зоны найдена для халкона **294**, но в то же время квантовые выходы замещенных пиразолинов **292** и **293** оказались выше. Авторы работы сдлели предположение, что такие флуоресцентные пиразолины, обладающие полупроводниковыми свойствами, могут стать многообещающими материалами для создания эффективных органических светодиодов с различными цветами излучения от синего до оранжевого.

Конденсация Клайзена–Шмидта между ацетилтиофеном и 2-метокси-1-нафтальдегидом в осно́вных условиях с последующей гетероциклизацией действием малононитрила в сильнощелочной среде использована для синтеза целевых производных 3-цианопиридина с хорошим выходом [121]. На основе халкона **295** получен гетероцикл **296** (Схема 1.60).



Схема 1.60 – Получение халкона 295 и цианопиридина 296

В спектре испускания халкона **295** присутствует только одна интенсивная полоса испускания (~ 537 нм), тогда как в спектре испускания 3-цианопиридина **296** присутстввует два максимума испускания при 460 и 530 нм. Излучение 3-цианопиридина **296** в твердом состоянии происходит в оранжевой области, что делает его пригодным для применения в органических светодиодах.

Флуоресцирующие пиридины **301-304**, содержащие цианогруппу были получены на основе халконов **297-300** по Схеме 1.61 [122]. 2-Метокси-3-цианопиридины **301-304** обладают очень хорошей растворимостью в обычных органических растворителях, проявляют интенсивную флуоресценцию в диапазоне 412-438 нм. Кроме того, исследование показало, что этим соединениям свойственна узкая запрещенная зона 1.37–2.12 эВ.



Схема 1.61 – Получение халконов 297-300 и 2-метокси-3-цианопиридинов 301-304 на их основе

Группой проф. Абашева Г. Г. интенсивно разрабатывается методы синтеза 2аминопиридинов, содержащих различные донорные фрагменты, для получения которых также использованы реакции циклизации, в данном случае циклизации халконов с солями гуанидина с последующим окислением перекисью водорода. Одна из последних работ [123] посвящена синтезу и исследованию свойств карбазол-содержащих 2-аминопиримидинов 307, 308 (Схема 1.62). Первичная аминогруппа 2-аминопириднов 307 и 308 была использована для получения 2-(1*Н*-пиррол-1-ил)пиримидинов **309** и **310**. Выявлено, что положительный сольватохромизм халконовой группы 305 и 306, присущ хромофорам тогда как хромофоры 2аминопиримидиновой группы 307 и 308 проявляют как положительный, так и отрицательный сольватохромизм. Для некоторых соединений экспериментально определены квантовые выходы флуоресценции, значения которых лежат в диапазоне 60-80%. Электрохимическое окисление этих хромофоров привело к образованию окрашенных тонких олигомерных пленок, которые образованы упакованными в стопки волокнами, по-разному ориентированными друг к другу.



Схема 1.62 – Получение карбазол-содержащих халконов **305** и **306**, аминопириднов **307** и **308** и пирролов **309** и **310**

Также этой научной группой синтезированы и описаны ряд ферроценсодержащих халконов, представленных на Схеме 1.63, некоторые из этих халконов были использованы для получения замещенных 2-аминопиридинов и 2-(1*H*-пиррол-1-ил)пиримидинов [124–126].



Схема 1.63 – Ферроцен-содержащие халконы **311-319** и получение на их основе 2аминопиримидинов **320-325** и 2-(1*H*-пиррол-1-ил)пиримидинов **326-331**

60

В другой работе, выполненной под руководством Абашева Г. Г. [127], реакция Клаусона-Кааса была использована для получения замещенного индола **334** из первичной аминогруппы аминопиримидина **333**, который, в свою очередь, получен из соответствующего халкона **332** (Схема 1.64).



Схема 1.64 – Получение производных 2-аминопиримидина **333** и 2-(1*Н*-индолил-1-ил)пиримидинов **334** из халкона **332**

Ярко-выраженная флуоресценция, высокие квантовые выходы люминесценции позволяют использовать полученные из халконов пиримидины в качестве светоизлучающих устройствах. Например, в работе [128] описано стабильное и эффективное фосфоресцентное органическое светоизлучающее устройство (PHOLED), созданное на основе δ-карболинсодержащего пиримидина **337** (Схема 1.65), обладающего термически активированной замедленной флуоресценцией (TADF). PHOLED созданный на основе **337** показал не только высокую эффективность, но и длительный срок службы.



Схема 1.65 – Синтез производных пиримидина 336-338 из халкона 335

Серия акриловых мономеров, демонстрирующих яркую и настраиваемую TADF, была содержащих синтезирована серия соединений, центральное электроноакцепторное пиримидиновое ядро, полученных циклизацией халконов по Схеме 1.66 [129]. Асимметричная структура пиримидина позволяет синтезировать высокофункциональные мономеры с настраиваемым цветом излучения, интенсивностью и замедленной флуоресценцией с помощью путем изменения природы доноров, вводимых в структуру халконоы в процессе их получения. Было обнаружено, что 2,4,6-тризамещенный пиримидин разными электронодонорными фрагментами (366) обладает улучшенными фотофизическими характеристиками по сравнению с его симметричными аналогами (363 и 364). Радикальная полимеризация мономеров 363-368 в матрице на основе фенилкарбазола привела к получению статистических сополимеров с квантовыми выходами излучения до 98% в тонких пленках, что делает эти соединения многообещающими кандидатами для создания PHOLED.



Схема 1.66 – Синтез замещенных пиримидинов **345-368** из халконов **339-334**. Реагенты и условия: (А) NaOH, EtOH, 40°С; (Б) п-бромбензамидиния хлорид, K₂CO₃, 90°С; (В) пформилфенилбороновая кислота, K₃PO₄, Pd-кат, 30:1 PhMe/H₂O, 100°С; (Г) NaBH₄, 3:1 CH₂Cl₂/EtOH, 25°С; (Д) NEt₃, CH₂Cl₂, акрилоилхлорид, 0-25°С.

1.5 Заключение по литературному обзору

Из представленного литературного обзора следует, что к настоящему времени предложено немало методов, используемых для получения халконов. Многообразие синтезов и простота их исполнения позволяет настраивать свойства целевых халконов за счет замены и модификации заместителей в исходных соединениях.

Халконы являются push-pull хромофорами, в которых электорнодонорные и электроноакцепторные фрагменты соединены последовательно. Такие соединения обычно обладают эффективным внутримолекулярным переносом заряда и проявляют полезные с точки зрения органической электроники свойства, Обзор современной литературы подтверждает, что в настоящее время халконы активно востребованы в этой области. Например, халконы, проявляющие высокую эмиссию, часто используют для создания материалов для органических светодиодов, биомаркеров и хемосенсеров, а также в качестве фотоинициаторов полимеризации для 3D печати и материалов для солнечных батарей, кроме того несимметричные халконы - это исходные соединения для получения различных карбо- и гетероциклов: пиразолинов, пиридинов, пиримидинов и др., которые, в свою очередь, также активно используются как компоненты материалов для органической электроники.

Исходя из этого, представляет несомненный интерес не только разработка синтетических подходов к получению новых халконов и хромофоров на их основе, но и исследование их оптических и электрохимических свойств, так как установление закономерностей влияния различных фрагментов хромофора на свойства молекулы в целом позволит в дальнейшем осуществлять целенаправленный синтез систем с заданными свойствами, что является чрезвычайно актуальной задачей не только с теоретической, но и практической точки зрения.

Глава 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1 Синтез хромофоров, содержащих электронодонорные и электроноакцепторные фрагменты

В литературном обзоре было показано, что производные халконов часто применяются для создания материалов, используемых в органической электронике. Реакция Кляйзена– Шмидта, представляющая собой конденсацию альдегидов и кетонов, является на сегодняшний день самым популярным способом синтеза халконов, благодаря доступности реагентов, высоким выходам целевых продуктов и простым синтетическим процедурам. Кроме того, данный способ позволяет настраивать свойства получаемых халконов, используя различные альдегиды и кетоны, содержащие в своей структуре перспективные с точки зрения органической электорники карбо- и гетероциклические фрагменты, например, такие как 3,4этилендиокситиофен (EDOT), тиофен, карбазол, трифениламин и др.

2.1.1 Описание синтетических подходов к получению исходных соединений

Для выполнения поставленных в работе задач первоначально был синтезирован ряд альдегидов (**3-6**, **8-14**), выступающих в качестве карбонильной компоненты в альдольнокротоновых конденсациях. Для введения в структуру целевых соединений 1-азаиндолизинового гетероцикла обработкой 2-аминопиридина хлоруксусной кислотой была получена 2-(2-имино-1,2-дигидропиридин-1-ил)уксусная кислота **1**, дальнейшая циклизация которой под действием хлорокиси фосфора приводила к образованию 2-хлоримидазо[1,2-*a*]пиридина **2** [130]. Дальнейшим взаимодействием пиридина **2** с реактивом Вильсмейера–Хаака получен альдегид **3** (Схема 2.1), строение которого дополнительно подтверждено рентгеноструктурным анализом [131].



Схема 2.1 – Синтез 2-хлоримидазо[1,2-а]пиридин-3-карбальдегида 3

Включение этого гетероциклического фрагмента в структуру хромофоров объясняется тем, что замещенные имидазо[1,2-*a*]пиридины (1-азаиндолизины) начали достаточно активно изучаться с точки зрения их возможного использования в области оптоэлектроники, например, для получения белых органических светоизлучающих устройств для гибридной флуоресценции/фосфоресценции (F/P-WOLED) [132].

Формилирование 2-хлоримидазо[1,2-*a*]пиридина 2 и других ароматических циклов протекает через образование реагента Вильсмейера–Хаака (хлориминиевой соли) на первой стадии [133].

Формилирование трифениламина избытком реагента Вильсмейера–Хаака приводило к образованию смеси моно- (4), ди- (5) и три- (6) альдегидов с выходами 56%, 22% и 9%, соответственно (Схема 2.2); полученные альдегиды были выделены хроматографически. Приведенное в Схеме 2.2 соотношение практически совпадает с литературными данными [135].



Схема 2.2 – Формилирование трифениламина

По данным работы [136] в процессе формилирования *N*-фенилдиэтаноламина в условиях реакции Вильсмейера–Хаака (Схема 2.3) возможно замещение гидроксильных групп на атомы хлора, поэтому нами вначале была выполнена защита гидроксильных групп ацетильными группами с образованием соединения **7**, которое далее было превращено в 4-*бис*(2-ацетоксиэтил)аминобензальдегид **8**, который в дальнейшем был использован в качестве карбонильной компоненты в реакции Кляйзена–Шмидта.

Сильнополярные хромофоры обычно плохо растворимы из-за сильного межхромофорного электростатического взаимодействия [137]. Для повышения растворимости и стабильности а также для улучшения фотоэлектрических свойств целевых хромофоров производилось встраивание в структуру альдегида 8 объемных *трет*-бутилдиметилсилильных (TBDMS) групп. Соединения, содержащие такой фрагмент, как ожидается, будет иметь хорошую растворимость, что важно для потенциального использования в системах гость-хозяин [138]. Кроме того, модификация формы хромофора за счет введения в структуру объемных заместителей делает ИХ более сферическими, хромофора ограничивая межмолекулярные взаимодействия и $\pi - \pi$ стекинг. Для введения TBDMS групп первоначально выполнено снятие ацетильной защиты, в результате чего образовывался альдегид 9, содержащий свободные спиртовые группы, которые дальнее были О-силилированы реакцией альдегида 9 с *трет*-бутилдиметилсилилхлоридом (TBDMS-Cl) в присутствии имидазола с образованием альдегида 10 (Схема 2.3).



Схема 2.3 – Синтез альдегидов: 4-*бис*(2-ацетоксиэтил)аминобензальдегида **8** и *бис*(2-третбутилдиметилсилоксиэтил)амимобензальдегида **10**

Для получения 3,4-этилендиокситиофен-2-карбальдегида **11** также была использована классическая реакция Вильсмейера–Хаака [139], в которой исходным соединением являлся 3,4этилендиокситиофен (EDOT), формилирующим агентом служила хлориминиевая соль, полученная из хлорокиси фосфора и *N*,*N*-диметилформамида. Реакцию проводили при 60°С в течение 5 часов (Схема 2.4). Аналогично получен 3,4-этилендиокситиофен-2,4-дикарбальдегид **12** формилированием 3,4-этилендиокситиофен-2-карбальдегида **11**.

65



Схема 2.4 – Синтез альдегидов 12-14 на основе 3,4-этилендиокситиофена

Бромированием 3,4-этилендиокситиофен-2-карбальдегида **11** *N*-бромсукцинимидом (NBS) в среде тетрагидрофурана с хорошим выходом (~87%) синтезирован 5-бром-3,4этилендиокситиофен-2-карбальдегид **13** (Схема 2.5) [140].

Диальдегид 14, содержащий центральный *ter*EDOT фрагмент, получен С-Н арилированием EDOT с помощью 5-бром-3,4-этилендиокситиофен-2-карбальдегида 13 с использованием тетракис(трифенилфосфин)палладия как катализатора. Реакция проводилась при 80°С в течение 14 ч в среде ДМФА в атмосфере аргона (Схема 2.5). Механизм данной реакции предложен группой *К. Mohanakrishnan et al.* в работе [141] и представлен на Схеме 2.6.



Схема 2.5 – Предполагаемый механизм реакции кросс-сочетания EDOT и арилгалогенидов[141]

На основе 3,4-этилендиокситиофена с использованием Pd-катализа были получены метилкетоны 15 и 16 (Схема 2.6), которые в дальнейшем применялись в качестве метиленовой компоненты в реакциях Кляйзена–Шмидта. Кроме того, ацетилированием EDOT в присутствии хлорида олова синтезированы кетоны 17,18 (Схема 2.6) [142].



Схема 2.6 – Синтез 15-18, содержащих 3,4-этилендиокситиофеновый фрагмент

Для получения тиофен-содержащих метиленовых компонент выполнено ацетилирование тиофена [143] и 2-бромтиофена [144], в результате чего синтезированы 2-ацетилтиофен **19** и 2-ацетил-5-бромтиофен **20** (Схема 2.7).

66



Схема 2.7 – Получение тиофен-содержащих метилкетонов 19, 20

С целью введения в структуру халконов карбазольных фрагментов первоначально выполнено *N*-алкилирование карбазола (Схема 2.8), после чего ацетилированием полученных *N*-алкилкарбазолов **21-25** синтезированы соответствующие метилкетоны **26-30**. Ацетилирование выполнено в среде сухого дихлорметана (ДХМ) действием ацетилбромида в присутствии хлорида олова (IV). Продукты реакции очищены колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – ДХМ), в ходе которой в случае ацетилирования 9-этил-9*H*-карбазола **21** и 9-(2-этилгексил)-9*H*-карбазола **22** кроме продуктов моно-ацетилирования удалось выделить дикетоны **31** и **32**.



Схема 2.8 – Синтез карбазол-содержащих метилкетонов 26-32

Реакция Вильсмейера–Хаака–Арнольда использована для введения тиофенового фрагмента в структуру метилкетонов **15**, **20**, **26**, **27**, **30**. Действием реагента Вильсмейера– Хаака, полученного из хлорокиси фосфора и *N*,*N*-диметилформамида, на исходные метилкетоны были синтезированы 3-арил-3-хлорпроп-2-енали **33-37**, **43**. Общий механизм данной реакции, приводящей к образованию хлорпропеналя, представлен на Схеме 2.9 [134, 145].



Схема 2.9 – Механизм реакции образования 3-арил-3-хлорпроп-2-еналя [146]

Полученные хлорпропенали **33-37** и **43** (Схема 2.10) без дополнительной очистки использовали для следующей стадии, в ходе которой соответствующие пропенали нагревали в ДМФА в присутствии сульфида натрия при 60°С в течение 2 ч, а затем добавляли хлорацетон и дполнительно грели в течение 3 ч при этой же температуре, после чего обрабатывали насыщенным раствором K₂CO₃ (Схема 2.10).



Схема 2.10 – Синтез 5-арил-2-ацетилтиофенов **38-42**, **44** из соответствующих 3-арил-3-хлорпроп-2-еналей **33-37**, **43**

Предполагаемый механизм образования ацетилтиофенов представлен на Схеме 2.11. Первоначально при взаимодействии хлорпропеналя с сульфидом натрия происходит замещение атома хлора на сульфид-анион. Полученный нуклеофильный реагент взаимодействует с хлорацетоном с образованием 3-арил-3-ацетонилтиопропеналя, при его дальнейшей обработке основанием (водный раствор поташа) происходит внутримолекулярная альдольно-кротоновая конденсация, приводящая к получению замещенных 5-арил-2-ацетилтиофенов.



Схема 2.11 – Механизм образования 5-арил-2-ацетилтиофенов

2.1.2 Описание синтетических подходов к получению 1,3-дизамещенных проп-2-ен-1-онов (халконов)

Синтез моно-халконов. Для синтеза 1,3-дизамещенных проп-2-ен-1-онов была использована конденсация Кляйзена–Шмидта. Общепринятый метод проведения данной реакции состоит во взаимодействии карбонильной компоненты (соответствующего альдегида) с метиленовой компонентой (соответствующего кетона) в спиртово-щелочной или воднощелочной среде. Механизм реакции представлен на Схеме 2.12.



Схема 2.12 – Механизм альдольно-кротоновой конденсации (реакции Кляйзена–Шмидта) [147]

Получен ряд халконов **45-65** взаимодействием бензальдегида, 4-бромбензальдегида, 4фторбензальдегида, тиофен-2-карбальдегида, 2-хлоримидазо[1,2-*a*]пиридин-3-карбальдегида **3**, 3,4-этилендиокситиофен-2-карбальдегида **11** с синтезированными нами метилкетонами: **17**, **19**-**20**, **26-28**, **30**, **38**, **41-42**, а также с коммерчески доступными 4-фторацетофеноном и 4бромацетофеноном. Конденсация выполнена в среде этанола с добавлением 10% КОН при комнатной температуре при перемешивании в течение 12 ч (Схема 2.13). Использованные в реакциях альдегиды и кетоны, а также соответствующие продукты реакций – халконы представлены в Таблице 2.1.



Схема 2.13 - Синтез 1,3-дизамещенных проп-2-ен-1-онов (халконов) 45-66



Т	аблин	a 2.1 -	- Реагенты и г	полукты	реакний	Кляйзе	на-Шмилта
	a o n n n	, a <u>2</u> .1		продукты	решкции	10111120	ла шллді



Продолжение таблицы 2.1



Продолжение таблицы 2.1

Выполнены альдольно-кротоновые конденсации 4-аминоацетофенона с тиофен-2карбальдегидом и 3,4-этилендиокситиофен-2-карбальдегидом 11 с получением халконов 67 и 68. Выпавший осадок, содержащий целевой продукт реакции, отфильтровывали; фильтрат подкисляли, что привводило к образованию осадка, основное содержание которого составляли продукты взаимодействия участвовавших в реакции альдегидов со свободной аминогруппой 4аминоацетофенона, то есть имины. Полученные соединения 69 и 70 содержат имино-группу и являются вторым направлением конденсации (Схема 2.14).



Схема 2.14 – Синтез халконов 67, 68 и 71, 72 и оснований Шиффа 69-70

Для дополнительного доказательства строения этих соединений нами выполнена серия встречных заключаюшаяся во взаимодействии 4-аминоацетофенона синтезов. соответствующим альдегидами в условиях, способствующих образованию оснований Шиффа [148]. Показано, что первичная аминогруппа халконов 69-70 вступает также в реакцию Клауссона-Кааса, представляющую собой модифицированную реакцию Пааля-Кнорра, которая заключается во взаимодействии первичного амина с диметокситетрагидрофураном (DMTHF). Из литературы известно, что в зависимости от условий проведения этой реакции аминогруппа может быть превращена в пиррольный [149], индольный [150] или карбазольный циклы [151]; механизм реакции Клаусона-Кааса представлен на Схеме 2.15 [152]. В результате нами получены халконы 71-72 (Схема 2.15), содержащие терминальный пиррольный фрагмент, которые были ранее синтезированы группой Абашева Г. Г. [153].



Схема 2.15 – Механизм реакции Клауссона-Кааса – образование пиррольного (**B**), индольного (**Г**) и карбазольного (**Д**) цикла из первичных аминов [152]

Альдольно-кротоновая конденсация альдегида 8 с метилкетонами 17, 20, 26, 30 не приводила к ожидаемым халконам 73а-76а, поскольку в процессе реакции в сильнощелочной среде происходило снятие ацетильной защиты с образованием халконов 73-76, имеющих свободные гидроксильные группы (Схема 2.16) [154].



Схема 2.16 – Синтез халконов **73-76**, содержащих 4-(*бис*(2-гидроксиэтил)амино)фенильные фрагменты
Доказательством отсутствия ацетильных групп в продуктах реакции служат данные ИКи ЯМР спектроскопии, дополнительным подтверждением такой структуры стал РСА соединения **73**, который показан на Рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 – Молекулярная структура соединения **73** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 30% вероятностью

Синтез халконов, содержащих два и более проп-2-ен-1-оновых фрагмента. С целью удлинения цепи сопряжения хромофоров получена серия симметричных бисхалконов (77-84, 86-94), содержащих два акцепторных пропеноновых фрагмента. Получены бисхалконы 77-84 из терефталевого альдегида в условиях аналогичных условиям синтеза халконов 45-66, но для получения целевых продуктов 77-84 с наибольшими выходами время реакции увеличено в 1.5 раза (Схема 2.17) [155].



Схема 2.17 – Получение симметричных бисхалконов 77-84

Для синтеза несимметричного бисхалкона **86** была проведена конденсация 3-ацетил-9*H*-9-этилкарбазола **26** и 4-(диэтоксиметил)бензальдегида с образованием халкона **85**, имеющего свободную альдегидную группу (Схема 2.18).



Схема 2.18 - Синтез несимметричного бисхалкона 85

По данным ВЭЖХ промежуточный продукт **85a** присутствовал в реакционной смеси, но не был выделен, поскольку при разделении на силикагеле происходило снятие защиты альдегидной группы с образованием альдегида **85**, который в дальнейшем был использован в качестве карбонильной компоненты в реакции Кляйзена–Шмидта с получением бисхалкона **86**.

Из кетонов **31**, **32** синтезированы симметричные бисхалконы **87** и **88**, содержащие *N*алкилкарбазольный фрагмент в качестве центральных фрагментов (Схема 2.19). Халконы **87** и **88** включают терминальные 3,4-этилендиокситиофеновые циклы [156, 157].



Схема 2.19 – Синтез симметричных бисхалконов **87-88**, включающих центральные *N*-алкилкарбазольные фрагменты

3,4-Этилендиокситиофен и его аналоги (2,5-фенил-3-этилендиокситиофен, *ter*(EDOT)₃) являются центральными фрагментов в бисхалконах **89-92**, которые получены из соответствующих альдегидов (**12**, **14**, тиофен-2-карбальдегида, **11**) и кетонов (**15**, **19**, **16**, **18**) по Схеме 2.20 [155, 157].



Схема 2.20 – Синтез симметричных бисхалконов **89-92**, содержащих центральные 3,4-этилендиокситиофеновые фрагменты

Кроме того, 3-ацетил-9-этил-9*H*-карбазол **26** был использован в качестве метиленовой компоненты в синтезе симметричного халкона **93** (Схема 2.21), в котором центральный бензольный фрагмент заменен на трифениламиновый фрагмент. С целью получить халконы с еще более расширенной цепью сопряжения синтезирован хромофор, содержащий сразу три пропеноновых фрагмента из *mpuc*(4-формилфенил)амина **6** и кетона **26** (Схема 2.21), для получения продукта с наибольшим выходом время реакции увеличили до 24 часов.



Схема 2.21 – Синтез симметричного бисхалкона **93** и трисхалкона **94**, содержащих терминальные карбазольные фрагменты

2.1.3 Циклизация синтезированных халконов с участием малонодинитрила

Синтезированные в ходе работы халконы (**45-68**, **71-84**, **86-94**), представляют собой pushpull хромофоры D-A-D, D-A-D-A-D и D-A- π -A-D типов. В этих халконах акцептором (**A**) выступает проп-2-ен-1-оновая часть, а донорами (**D**) являются электроноизбыточные гетероциклы (тиофен, EDOT, карбазол и т.д.). Известно, что халконы являются важными интермедиатами в синтезе разнообразных гетероциклических систем. В последнее время в органическом синтезе уделяется большое внимание созданию циклических систем, содержащих цианогрупы (CN), поскольку такие группы могут эффективно снижать энергию LUMO-уровня молекул за счет увеличения сродства к электрону, что приводит к красному смещению области излучения и поглощения в спектрах полученных продуктов конденсации [158]. Хромофоры с цианогруппой демонстрируют более интенсивное поглощение, более низкий уровень энергии HOMO, и неожиданно высокую дырочную проводимость по сравнению с другими соединениями, содержащими CN-группы [159]. Кроме того, известно, что введение в молекулу электроно-акцепторных цианогрупп усиливает электроотрицательные свойства в целом и понижает ширину запрещенной зоны [160]. В связи с этим представляет интерес циклизация халконов с получением систем, содержащих CN-группы.

Циклизация халконов с образованием 4,6-диарил(гетарил)замещенных 2-амино-3-цианопиридинов. 3-Цианопиридины, излучающие в синей области спектра, являются важными структурами с точки зрения их возможного использования в химии материалов, в частности в химии материалов органической электроники [161, 162]. На основе синтезированных халконов нами получена серия 4,6-диарил(гетарил)замещенных 2-амино-3цианопиридинов (4,6-диарилзамещенных 2-аминоникотинонитрилов) **95-98**; для их получения использован трехкомпонентный синтез (путь A, Схема 2.22), состоящий во взаимодействии халкона, малонодинитрила и ацетата аммония в этаноле при кипячении в течение 8-12 часов (ТСХ-контроль) [163, 164]



2-амино-6-арил-3-циано-4-(3,4-этилендиокситиофен-2-ил)пиридинов 95-98

Считается, что такое трёхкомпонентное взаимодействие происходит как реакция Михаэля, сопровождающуюся последующей циклизацией промежуточного соединения с образованием замещенного пиридина. Механизм этого процесса можно представить следующим образом (Схема 2.23).



Схема 2.23 – Механизм образования 4,6-диарилзамещенных 2-амино-3-цианопиридинов из халконов [165]

Другим замещенных 2-амино-3-цианопиридинов методом получения служит мультикомпонентный синтез (путь Б, Схема 2.22), состоящий во взаимодействии альдегида, кетона, малонодинитрила и ацетата аммония, для выполнения которого используются разные реакционные условия, например, кипячение в бутаноле в течение 3 ч [166]. Для объяснения результата такой мультикомпонентной реакции авторами была предложена представленная ниже Схема 2.24 [167]. По предложенной авторами схеме не происходит промежуточного образования халкона. Авторы предположили, ЧТО первоначально образуется два промежуточных соединения — продукт взаимодействия (А) кетона с аммиаком из ацетата аммония и продукт конденсации альдегида с малонолинитрилом (Б), которые далее реагируют между собой с образованием аддукта (В), последующая изомеризация и ароматизация которого приводит к образованию замещенного 2-амино-3-цианопирдина.



Схема 2.24 – Механизм мультикомпонентной реакции образования 4,6-диарилзамещенных 2-амино-3-цианопиридинов

Описание синтетических подходов к синтезу 3,5-диарил(гетарил)замещенных 2,6-дицианоанилинов. Кроме того, халконы могут быть использованы и для получения другой группы гетероциклов, перспективной с точки зрения применения в органической электронике, – это 4,6-дизамещенные 2–амино-1,3-дикарбонитрилы, в состав которых входят различные донорные фрагменты (A-D-A). Эти соединения чаще называют 3,5-дизамещенные 2,6-дицианоанилины, такого названия мы придерживаемся в этой работе. В литературе описаны методы получения 3,5-диарилзамещенных 2,6-дицианоанилинов [168–170], для чего чаще всего используется взаимодействие халконов и малонодинитрилов в присутствие морфолина в спиртовой среде [171]. Этим методом нами также получен ряд 2,6-дицианоанилинов **99-102**, в состав которых входит тиофеновый цикл (Схема 2.25). Исходным соединением в этих синтезах служили 1-арил(гетарил)-3-(тиофен-2-ил)пропеноны **46-48**, **71**.



Схема 2.25 – Получение 3,5-диарил(гетарил)замещенных 2,6-дицианоанилинов 99-102

Исходя из предполагаемого механизма реакции, представленного на Схеме 2.26, показанного на примере соединения 47, 1,4-присоединение одной молекулы малонодинитрила к халкону приводит к образованию промежуточного продукта 47а, который в результате дальнейшей конденсации со второй молекулой малонодинитрила образует промежуточный продукт 47b, который далее циклизется в соединение 47c. При последующем отщеплении циановодорода который связываясь с морфолином, образует соль, получается дицианоанилин 100. Если же промежуточный продукт 47а взаимодействует с молекулой халкона, через образование промежуточного продукта 47d образуется циклическое соединение 4-гидрокси-3-(2-тиофен-2-ил)-3-(тиофен-2-илкрбонил)(4-фторфенил)-циклогексан-1,1-дикарбонитрил 103, который был также выделен из реакционной смеси.



Схема 2.26 – Механизм взаимодействия халкона 47 с избытком малонодинитрила [171]

По методике, аналогичной описанной в работе [168], нами был выполнен синтез соединений **104-108** из халконов **55-56**, **58-59** (Схема 2.27, **путь A**). Для увеличения выхода 3,5дизамещенных 2,6-дицианоанилинов были выполнены одностадийные трехкомпонентные реакции, одна из которых представляет собой конденсацию 3,4-этилендиокситиофен-2карбальдегида **11**, соответствующих метилкетонов (4-фторацетофенона, 4-бромацетофенона, **15**, **19**, **20**) и избытка малонодинитрила в водно-спиртовой среде с использованием триэтиламина в качестве катализатора (Схема 2.27, **путь Б**) [172]. Другой более экспрессный метод синтеза состоял в трехкомпонентной реакции, осуществляемой механическим растиранием смеси компонентов в ступке в присутствии NaOH (Схема 2.27, **путь В**) [170]. Кетоны **15**, **19**, **20**, халконы **55**, **56**, **58**, **59**, которые были использованы в качестве реагентов, а также дицианоанилины **104-108** и пути их получения показаны в Таблице 2.2.



Схема 2.27 – Синтез 3,5-диарил(гетарил)замещенных 2,6-дицианоанилинов **104-108**, содержащих 3,4-этилендиокситиофеновый фрагмент

78

R CH ₃		NC NH ₂ EDOT	R =	Путь
	55	104	F	А, Б
	56	105	Br	A, B
19	58	106		А, Б
20	59	107		А, Б, В
15		108		В

Т а б л и ц а 2.2 – Соединения участвующие в реакциях, продукты реакций и пути их получения

Считается, трехкомпонентные реакции, используемые что для получения дицианоанилинов, протекают без образования халконов по механизму, представленному на схеме 2.28 (схема приведена на примере дицианоанилина 107) с образованием промежуточных продуктов 109, 109a [173]. Соединение 109 было выделено охарактеризовано рентгеноструктурным анализом (Рисунок 2.2), что косвенно подтверждает данный механизм.



Рисунок 2.2 – Кристаллическая структура соединения 109



Схема 2.28 – Механизм трехкомпонентной реакции получения дицианоанилина 107

Соединение 109 использовано нами в синтезе 3-(3,4-этилендиокситиофен-2-ил)-2,6дициано-5-метиланилина 110, полученного по Схеме 2.29 [174].



Схема 2.29 - Синтез 3-(3,4-этилендиокситиофен-2-ил)-2,6-дициано-5-метиланилина 110

Предполагаемый механизм реакции представлен на схеме 2.30. Первая стадия заключается в присоединении малононитрила к арилиденмалононитрилу **109** по Михаэлю в присутствии основания с образованием аддукта 1:1 (**A**), который за счет отщепления цианистого водорода превращается в α , β -ненасыщенный нитрил **Б**. Последующее присодинение по Михаэлю второй молекулы малононитрила приводит к аддукту **В**, последовательное присоединение к которому двух дополнительных молекул малононитрила приводит к аддукту **Д** через образование промежуточного имина **Г**. Дальнейшее отщепление малононитрила и последующий протонный сдвиг давали 1-азатриеновый промежуточный продукт **Е**, превращающийся в промежуточный высокозамещенный циклогексадиен **Ж**. Результат трёх последующих преобразований циклогексадиена **Ж** – это возникновение бицикла **М**, отщепление от которого дицианоцианамида заканчивается образованием целевого 3-арил-2,6-дициано-5-метиланилина (Схема 2.30).



Схема 2.30 – Механизм образования 3-арил-2,6-дициано-5-метиланилина

Нами получена серия 2,6-дицианоанилинов **111-115**, включающих *N*-алкилкарбазольные фрагменты [175], кипячением соответствующих халконов **45**, **49-50**, **60**, **63** с избытком малодинитрила (Схема 2.31). Выходы целевых продуктов этих реакций оказались невысоки.



Схема 2.31 – Получение 2,6-дицианоанилинов **111-116**, включающих *N*-алкилкарбазольные фрагменты

2-Ацетил-5-бромтиофен 20 использован для получения 2,6-дицианоанилинов 117-119, содержащих *N*,*N*-дизамещенные анилиновые фрагменты. Соединения 117-119 получены трехкомпонентной реакцией кетона 20 с соответствующими альдегидами 4, 8, 10 (Схема 2.32, Путь Б), а 2,6-дицианоанилин 120 синтезирован из халкона 74 (Схема 2.32, Путь А).



Схема 2.32 – Синтез 2,6-дицианоанилинов **116-120**, включающих *N*,*N*-дизамещенные анилиновые фрагменты

Описание синтетических подходов к синтезу оснований Шиффа на основе 3,5-диарил(гетарил)замещенных 2,6-дицианоанилинов. В настоящее время реакции аминогруппы в 3,5-дизамещенных 2,6-дицианоанилинах мало изучены, это связано с наличием двух цианогрупп в орто-положении к аминогруппе, которые понижают её акивность. Однако, в литературе описаны пути алкилинования [176] и ацетилирования [177] аминогруппы в дицианоанилинах, а также ее диазотирования с последующим замещением [178]. Реже встречаются реакции образование связи N=N [179] и взаимодействия с альдегидами (образование С=N-связи) [180].

Исходя из этого, представляет интерес исследовать реакционную способность аминогруппы в синтезированных нами дицианоанилинах. Первичные аминогруппы анилинов **105**, **107** были использованы для получения оснований Шиффа **120-121** конденсацией этих дицианоанилинов с 3,4-этилендиокситиофен-2 карбальдегидом **11** по Схеме 2.33 [181].



Схема 2.33 – Синтез оснований Шиффа 120-121

2.2 Исследование физико-химических свойств синтезированных хромофоров, содержащих электронодонорные и электроноакцепторные фрагменты

2.2.1 Исследование оптических свойств полученных соединений

Исследование оптических свойств синтезированных халконов. Для полноты характеристики полученных в работе соединений, для получения их некоторых энергетических характеристик, в частности значений ширины запрещённой зоны, сдвигов Стокса, коэффициентов молярного поглощения и квантовых выходов флуоресценции нами были исследованы УФ-vis спектры поглощения и спектры флуоресценции. Эти исследоавния необходимы для определения возможной области использования синтезированных соединений.

Спектры поглощения и испускания были сняты для растворов полученных соединений в хлороформе или ДМФА ($C = 5 \cdot 10^{-5}$ M), размер фотометрической кюветы 1x1 см.

На Рисунке 2.3 представлены спектры поглощения растворов халконов, содержащих тиофеновый фрагмент 46, 47, 71 и 50. Показано, что при появлении в структуре халкона атома фтора (47) происходит увеличение интенсивности поглощения по сравнению с халконом 46, содержащим незамещенные ароматические фрагменты. Появление дополнительного пирольного цикла в структуре халкона (халкон 71) вызывает смещение красной границы начала поглощения в длинноволновую область спектра, что, скорее всего, связано с удлинением цепи сопряжения, но при этом наблюдается сильное понижение интенсивности поглощения наблюдалось в спектре халкона 50, содержащего донорный карбазольный фрагмент.

Анализ спектров карбазол-содержащих халконов **50** и **63** (Рисунок 2.4) показал, что длинноволновая полоса поглощения в УФ спектре халкона **63**, возникающая за счет проявления внутримолекулярного переноса заряда (ICT), сдвинута в длинноволновую область, что, видимо, связано с более сильными элекронодонорными свойствами 3,4-этилендиокситиофена по сравнению с тиофеном. Аналогичное явление описано в работе *А. Bolduc* и др. [182], в которой сравнивали спектры поглощения диазометинов, содержащих в качестве центрального ядра или тиофен, или EDOT, кроме того, изменялась природа терминальных гетероциклических фрагментов – или замещенный тиофен, или замещенный EDOT.



Рисунок 2.3 – Спектры поглощения растворов халконов **46**, **47**, **71** и **50** в CHCl₃, *C* = 5·10⁻⁵M

Рисунок 2.4 – Спектры поглощения халконов **50** и **63** в CHCl₃, *C* = 5·10⁻⁵M

В Таблице 2.3 приведены основные спектральные характеристики полученных соединений 46, 47, 71, 50 и 63: значения максимумов поглощения (λ^{abs}_{max}) и испускания (λ^{em}_{max}) на основе которых высчитаны сдвиги Стокса по формуле (1).

$$\Delta\lambda$$
, нм = $\lambda_{max}^{em} - \lambda_{max}^{abs}$ (1)
где, $\lambda_{max}^{em} - длинноволновый максимум испускания, нм; $\lambda_{max}^{abs} - длинноволновый максимум поглощения, нм$$

В Таблице 2.3 показаны значения ширины запрещенной зоны (E_g^{opt}), рассчитанной на основе значений красной границы собственного поглощения (λ^{onset}) по формуле (2).

$$E_g^{opt}, \Im B = \frac{h \times c}{\lambda^{onset}} = \frac{4.136 \times 10^{-15} \times 3 \times 10^8}{\lambda^{onset} \times 10^{-9}} = \frac{1240}{\lambda^{onset}}$$
(2)

где, λ^{onset} – красная граница собственного поглощения, нм;

h – постоянная планка эВ×с;

c – скорость света, км/ч

Таблица 2.3 – Оптические характеристики халконов 46, 47, 71, 50 и 63, снятых в растворах CHCl₃

Соединение	$\lambda^{abs}{}_{max}$, HM	λ^{onset} , HM	λ^{em}_{max} , HM	Δλ, нм	Eg ^{opt} , эВ	
46	322	390	436	114	3.18	=
47	326	395	410	84	3.14	
71	350	420	455	105	2.95	
50	297, 337, 365	443	438	73	2.80	
63	300, 322, 384	454	449	65	2.73	

Исследованы оптические свойства халконов, включающих одновременно и карбазольный цикл, и EDOT фрагмент. Так на Рисунках 2.5 и 2.6 представлены спектры

83

поглощения метилкетонов 27 и 32 и продуктов их конденсации с 3,4-этилендиокситиофен-2-карбальдегидом – халконов 61 и 88, соответственно.





Рисунок 2.5 – Спектры поглощения растворов соединений **27** и **61** в CHCl₃, *C* = 5·10⁻⁵M

Рисунок 2.6 – Спектры поглощения растворов соединений **32** и **88** в CHCl₃, *C* = 5·10⁻⁵M

Таблица 2.4 – Оптические характеристики метилкетонов **27** и **32** и халконов **61** и **88**, снятых в растворах CHCl₃

Соединение	$\lambda^{abs}{}_{max}$, HM	λ^{onset} , HM	λ^{em}_{max} , HM	Δλ, нм	E_{g}^{opt} , $\Im B$
27	313, 324, 334	386	426	92	3.21
32	298, 341	390	505	121	3.18
61	247, 273, 289, 348, 384	480	432	48	2.58
88	296, 326, 380	450	460	80	2.76

Из данных Таблицы 2.4 видно, что увеличение цепи сопряжения за счет введения в структуру соединения EDOT фрагментов сильно понижает ширину запрещенной зоны – на 0.7-0.8 эВ. Интересно, что диацетилкарбазол 32 и халкон 88, полученный на его основе, обладают значительно более высокими сдвигами Стокса по сравнению с моно-замещенными аналогами 27 и 61. Кроме того, при сравнении ширины запрещенной зоны халконов 61 и 88 выясняется, что иногда несимметричные соединения, хотя и имеющие меньшую длину цепи сопряжения, обладают меньшим значением ширины запрещенной зоны: халкон 61 – 2.58 эВ, халкон 88 – 2.76 эВ. Такой эффект наблюдается часто, поскольку нарушение симметрии молекулы вызывает изменение распределения электронной плотности молекулы в целом, что влечёт за собой более эффективный перенос заряда [183]. Так, анализ спектров поглощения несимметричного халкона 57 и симметричного халкона 77 (Рисунок 2.7), которые содержат два 3,4-этилендиокситиофеновых фрагмента, свидетельствует о том, что в спектре поглощения халкона 57 наблюдается небольшой батохромный сдвиг полос поглощения относительно полос поглощения в спектре халкона 77 (~ 11 нм) и, как следствие, – уменьшение ширины запрещенной зоны халкона 57 (Таблица 2.5), что может быть обусловлено его несимметричным строением. В то же время, в УФ спектре халкона 77 наблюдается гиперхромный эффект, что,

возможно, является следствием более расширенной цепи сопряжения, присутствующей в этом халконе 77 относительно соединения 57. (Рисунок 2.8, Таблица 2.5).



Рисунок 2.7 – Спектры поглощения растворов халконов **57** и **77** в CHCl₃, *C* = 5·10⁻⁵M

Рисунок 2.8 – Спектры поглощения растворов соединений **79**, **85** и **86** в CHCl₃, *C* = 5 · 10⁻⁵M

Спектры поглощения соединений **79**, **85** и **86**, продемонстрированные на Рисунке 2.8, показывают, халкон **79**, обладающий более протяженной цепью сопряжения, проявляет батахромный сдвиг относительно соединения **85**, которое имеет свободную альдегидную группу. Однако, на спектре халкона **79** присутствует гипохромный сдвиг относительно несимметричного халкона **86** (Таблица 2.5).

Т а б л и ц а 2.5 – Оптические характеристики халконов **57**, **77**, **79**, **85** и **86**, снятых в растворах CHCl₃

Соединение	$\lambda^{abs}{}_{max}$, HM	λ^{onset} , HM	$\lambda^{em}_{max, HM}$	Δλ, нм	E_{g}^{opt} , $\Im B$
57	288, 387	455	491	104	2.73
77	245, 376	430	491	115	2.88
79	244, 280, 343, 382	462	468	86	2.68
85	244, 288, 381	446	493	112	2.78
86	272,300,331	500	448	117	2.48

Влияние природы *N*-алкильного заместителя в карбозольном фрагменте на оптические свойства соединения было показано на примере спектров халконов **79-81**, **87**, **88**. Халкон **88** был использован для сравнения со свйоствами аналогичного халкона **87**, который содержит *N*-этильный заместитель (Рисунок 2.9). Сравнение спектральных характеристик, приведенных в Таблице 2.6, показывает, что происходит незначительное батохромное смещение максимумов поглощения и испускания (3-4 нм) при переходе к халкону **88**, содержащему более «длинный» *N*-алкильный заместитель. При увеличении количества атомов углерода в *N*-алкильном заместителе (бисхалконы **79-81**) существенно возрастает интенсивность поглощения и

коэффицент молярного поглощения (Таблица 2.6), при этом практически не меняется положение полос поглощения (Рисунок 2.10).





Рисунок 2.9 – Спектры поглощения растворов соединений **87** и **88** в CHCl₃, *C* = 5·10⁻⁵M

Рисунок 2.10 – Спектры поглощения растворов бисхалконов **79-81** в CHCl₃, *C* = 5·10⁻⁵M

Т а б л и ц а 2.6 – Оптические характеристики бисхалконов **79-81**, **87**, **88**, снятых для их растворов в CHCl₃

Соединение	$\lambda^{abs}{}_{max}$, HM, (e, M^{-1} ·cm $^{-1}$)	λ^{onset} , HM	λ^{em}_{max} , HM	Δλ, нм	E_{g}^{opt} , $\Im B$
87	264, 286, 341, 382	446	457	75	2.78
88	296, 326, 380	450	460	80	2.76
79	244 (22420), 280 (20904), 343 (19020), 382 (18280)	462	468	82	2.68
80	246 (49772), 281(47432), 341(42206), 380 (40564)	465	487	107	2.67
81	248 (64542), 283 (61573), 345 (59185), 385 (61508)	467	501	116	2.66

Для исследования влияния природы центрального фрагмента в структуре бисхалконов были исследованы оптические свойства бисхалконов 77, 87 и 92, имеющие терминальные EDOT-группы; измеренные и вычисленные оптические характеристики показаны в таблице 2.7. В этом ряду бисхалконов (77, 87 и 92) наиболее низким значением ширины запрещенной зоны обладает бисхалкон 92 ($E_g^{opt} = 2.28$ эВ), в котором в качестве центрального фрагмента выступает EDOT. Представляет интерес сравнить между собой бисхалконы 89, 90 и 92, имеющие в своем составе по три EDOT фрагмента, по-разному расположенных относительно друг друга. Наибольшее значение ширины запрещенной зоны 2.43 эВ установлено для бисалкона 89, ниже – 2.28 эВ, для бисхалкона 92, и самая малая величина запрещенной зоны найдена для бисхалкона 90 – 1.93 эВ. Следовательно, вклад в уменьшение ширины запрещенной зоны вносит не только увеличение числа донорных 3,4-этилендиокситиофеновых фрагментов, но и их взаимное расположение: чем ближе они друг к другу, тем сильнее

смещается красная граница начала поглощения в длинноволновую область спектра и, следовательно, тем меньше ширина запрещенной зоны соединения. Значительное уменьшение $E_{g^{opt}}$ наблюдается в случае, когда 3,4-этилендиокситиофеновые фрагменты непосредственно связаны друг с другом [184]. Предположительно, это происходит вследствие внутримолекулярного взаимодействия атомов кислорода и серы в молекуле и увеличения жесткости строения молекулы в целом [185].





Рисунок 2.12 – Спектры поглощения растворов бисхалконов **69**, **90** и **92** в CHCl₃, *C* = 5·10⁻⁵M

Таблица 2.7 – Оптические характеристики бисхалконов 77, 87, 89, 90 и 92, снятых в растворах CHCl₃

Соединение	$\lambda^{abs}{}_{max}$, HM	λ^{onset} , HM	$\lambda^{em}_{max,}$ HM	Δλ, нм	E_{g}^{opt} , $\Im B$
77	245, 376	430	491	115	2.88
87	264, 286, 341, 382	446	457	75	2.78
89	243, 280, 328, 396	509	464	68	2.44
90	265, 295, 323, 415, 479	642	550	71	1.93
92	260, 318, 397	545	481	84	2.28

Исследование оптических характеристик соединений, участвующих в реакции Вильсмейера–Хаака–Арнольда, показало, что при переходе от метилкетонов **15** и **30** к соответствующим хлорпропеналям **33** и **37** происходит значительный сдвиг красной границы начала поглощения в длинноволновую область спектра ~ на 70 нм (Рисунки 2.13 и 2.14).





37

C₁₆H₃₃

42

Рисунок 2.13 – Спектры поглощения растворов соединений **15**, **33** и **38** в CHCl₃, *C* = 5 · 10⁻⁵M

Рисунок 2.14 – Спектры поглощения растворов соединений **30**, **37** и **42** в CHCl₃, *C* = 5 · 10⁻⁵M

Такое сильное батохромное смещение связано, во-первых, с удлинением цепи сопряжения, а во-вторых, с усилением электроноакцепторных свойств электронодефицитной части молекулы за счет появления в ней альдегидной группы и атома хлора. Батохромное смещение наблюдается при переходе от хлорпропеналей **33** и **37** к соединениям **38** и **42**, что можно объяснить расширением цепи сопряжения, а его небольшое значение (~10 нм), скорее всего, связано с появлением в цепи сопряжения электронодонорного тиофенового фрагмента.

 Таблица 2.8 – Оптические характеристики соединений 15, 30, 33, 37, 38 и 86, снятых в растворах CHCl3

 Соединение λ^{abs}_{max} , нм λ^{onset} , нм λ^{em}_{max} , нм $\Delta\lambda$, нм E_g^{opt} , эВ

Соединение	λ^{abs}_{max} , HM	λ^{onset} , HM	λ^{onset} , нм $\lambda^{\text{em}}_{\text{max}}$, нм		Eg ^{opt} , эВ
15	248, 343	426	473	130	2.91
33	244, 364	504	438, 486, 527	163	2.46
38	271, 288, 383	517	437, 453, 480	97	2.40
30	246, 274, 288, 321	367	390	69	3.38
37	247, 267, 290, 365	437	451	86	2.83
42	293, 373	442	458	85	2.81

Для растворов халконов **51** и **53**, содержащих 2-хлоримидазо[1,2-*а*]пиридиновый фрагмент, сняты УФ-vis спектры (Рисунок 2.15) и определены коэффициенты молярного поглощения и квантовые выходы флуоресценции [186], которые измерены относительно спиртового раствора 3-аминофталимида ($\Phi_f = 60\%$ [187]) используемого в качестве стандарта (Таблица 2.9). Установлено, что при появлении тиофенового фрагмента в структуре халкона квантовый выход флуоресценции возрастает более, чем в 6 раз. Такой результат является следствием введения дополнительного тиофенового фрагмента в структуру хромофора [188, 123]. Для подтверждения этого эффекта были исследованы спектры бисхалкона **81** в сравнении со спектрами аналогичны бисхалконов **83** и **84**, которые содержат в цепи сопряжения один (**83**) и два (**84**) дополнительных тиофеновых фрагмента (Рисунок 2.16).

88

C16H33

30

1

C₁₆H₃₃





Рисунок 2.15 – Спектры поглощения растворов халконов **51** и **52** в CHCl₃, *C* = 5 · 10⁻⁵ M

Рисунок 2.16 – Спектры поглощения растворов бисхалконов **81**, **83** и **84** в CHCl₃, *C* = 5·10⁻⁵M

Таблица 2.9 – Оптические характеристики бисхалконов 51, 52, 81, 83 и 84, снятых в растворах CHCl₃

Соединение	λ^{abs}_{max} , HM, (ε, M^{-1} ·c m^{-1})	λ^{onset} , HM	λ^{em}_{max} , HM	Δλ, нм	$E_{ m g}^{ m opt}$, 3B	Φf, %
51	288(28714), 318(13581), 403(28700)	476	468	65	2.61	3.4
52	247(21116), 286(15948), 428(12240)	515	539	111	2.41	22
81	248(64542), 283(61573), 345(59185), 385(61508)	467	501	116	2.66	0.8
83	288(39958), 297(39566), 356(37603), 430(48290)	531	547	117	2.34	5.5
84	301(13199), 369(12658), 425(14180)	555	534	109	2.23	15

По данным, представленным в Таблице 2.9, видно, что при увеличении числа тиофеновых фрагментов в структуре соединения не только в разы возрастает квантовый выход флуоресценции, но в то же время значительно уменьшается коэффициент молярного поглощения бисхалконов.

Увеличение квантового выхода флуоресценции при расширении цепи сопряжения халкона дополнительным тиофеновым фрагментом наблюдается и в халконах **73-76**, содержащих 4-(*бис*(2-гидроксиэтил)амино)фенильные фрагменты (Таблица 2.10), спектры поглощения и испускания которых продемонстрированы на Рисунках 2.17 и 2.18 соответственно.

89



Рисунок 2.17 – Спектры поглощения растворов халконов **73-76** в CHCl₃, *C* = 5·10⁻⁵M

Рисунок 2.18 – Спектры испускания растворов халконов **73-76** в CHCl₃, *C* = 5·10⁻⁵M

Все исследуемые халконы 73-76, содержащие 4-(*бис*(2-гидроксиэтил)амино)фенильные фрагменты, обладают высокими значениями квантового выхода флюоресценции (9.8-44.3%), максимальное значение принадлежит соединению 74, имеющему в своем составе 5бромтиофеновый фрагмент. Коэффициенты молярного поглощения карбазол-содержащих халконов 75, 76 этой серии намного выше, чем у соединений 73 и 74, не содержащих карбазольный фрагмент. Такое явление характерно для хромофоров, содержащих карбазол [189, 190].

Соединение	λ^{abs}_{max} , HM, (ϵ , $M^{-1} \cdot cM^{-1}$)	λ^{onset} , HM	λ^{em}_{max} , HM	Δλ, нм	Eg ^{opt} , эВ	Φf^{u} , %
73	320 (8735), 417 (20250)	505	504	87	2.46	17.4
74	312 (9817), 424 (21000)	509	521	97	2.44	44.3
75	284 (22843), 289 (17738), 403 (31100)	491	489	86	2.53	9.8
76	247 (26165), 248 (26165), 436 (27860)	535	522	86	2.32	24.9

Таблица 2.10 – Оптические характеристики халконов **73-76**, снятых в растворах CHCl₃

^{*а*}Квантовый выход флуоресценции определен относительно 3-аминофталимида в EtOH ($\Phi_f = 60\%$), который использовался в качестве стандарта.

Показано, что коэффициенты молярного поглощения возрастают с увеличением числа карбазольных фрагментов в структуре хромофоров: при переходе от моно-халкона **54** к *бис*-(**93**) и *трис*- (**94**) производным (Таблица 2.11), спектры которых продемонстрированы на Рисунках 2.19 и 2.20. Также при удлинении цепи сопряжения происходит незначительное смещение красной границы начала поглощения в длинноволновую область спектра и, следовательно, сужение запрещенной зоны халкона на 0.04 эВ с каждым добавлением карбазольного фрагмента.

90



Рисунок 2.19 – Спектры поглощения растворов халконов **54**, **93** и **94** в CHCl₃, *C* = 5·10⁻⁵M

Рисунок 2.20 – Спектры испускания растворов халконов **54**, **93** и **94** в CHCl₃, *C* = 5·10⁻⁵M

Таблица 2.11 – Оптические	характеристики халконов 5	54, 93 и 94 , е	снятых в растворах	CHCl ₃
0				

C ₂ H ₅	54 C ₂ H ₅	93	O N C ₂ H ₅	94		
Соединение	$\lambda^{abs}{}_{max}$, HM, (ε, $M^{-1} \cdot cm^{-1}$)	λ^{onset} , HM	λ^{em}_{max} , HM	Δλ, нм	E_{g}^{opt} , $\Im B$	$\Phi f^{u}, \%$
54	252(17513), 267(18480), 291(23589), 417(24280)	497	527	110	2.49	46.7
93	243(25314), 267(25400), 289(26690), 423(29930)	506	522	99	2.45	43.2
94	257(36452), 275(36604), 294(38486), 431(41340)	514	512	81	2.41	31.5

^{*а*}Квантовый выход флуоресценции определен относительно 3-аминофталимида в EtOH ($\Phi_f = 60\%$), который использовался в качестве стандарта.

Как и в ранее описанных случаях (для соединений 51, 52, 81, 83 и 84) при уменьшении квантового выхода халконов 54, 93 и 94 молярный коэффициент поглощения соединений увеличивался. Значения квантовых выходов моно-халкона **54** и бисхалкона **93** близки друг к другу (46.7% и 43.2% соответственно), но при переходе к трисхалкону 94 квантовый выход существенно уменьшается, что может быть вызвано другим распределением электронных плотностей в соединении в следствии изменения пространственного строения. Подобный эффект наблюдается в работе [191], где изучались фотофизические свойства моно- и трисхалконов, содержащих трифениламиновый фрагмент. Для лучшего понимания их свойств были проведены расчеты DFT (B3LYP/6-31G(d)). Рассчитанные электронные структуры граничных молекулярных орбиталей показаны на Рисунке 2.21. Обе молекулы принимают скрученные препятствуют плотному π - π -стэкинг взаимодействию конформации, которые между молекулами, что позволяет флуорофорам эффективно излучать в конденсированной фазе. Электронная плотность на высших занятых молекулярных орбиталях (НОМО) для моно- и трис-халконов в основном расположена на электронодонорных трифениламиновых и мостиковых π-звеньях. Электронные облака низших незанятых молекулярных орбиталей (LUMO) для всех соединений в основном расположены на акцепторах электронов и их

непосредственно связанных фенилвинильных группах. Почти полное пространственное разделение между НОМО и LUMO в молекулах халконов указывает на значительный перенос заряда от донорной части к акцепторной, когда молекулы возбуждены.



Рисунок 2.21 – Пространственные распределения электронных плотностей на рассчитанных НОМО и LUMO орбиталях для моно и трис-халконов, содержащих трифениламиновый фрагмент

Характер распределения электронных плотностей при переходе от моно-халкнона к трис-халкону заметно меняется вследствие изменения электронной конфигурации молекулы: с D- π -A на D($-\pi$ -A)₃, последняя из которых носит название трипод (Рисунок 2.22) [192].



Рисунок 2.22 – Два основных расположения триподных push-pull молекул.

Подавляющее большинство триподных молекул было построено на основе трифениламина, и с конца 90-х было опубликовано значительное количество статей, в которых сообщалось об получении триподных молекул и их двухфотоном поглощении. Эти молекулы D(- π -A)₃ обладают периферическими электроноакцепторными группами, такими как нитро, сложный эфир, карбонил, трифторметилсульфонил и т.д., а также могут содержать (гетеро) ароматические фрагменты, такие как флуорен, перилендиимид, димезитилборил, пиридин, триазол, оксадиазол, бензотиазол, бензотиадиазол и порфирин. Дальнейшее применение таких хромофоров, варьируется от многофотонного поглощения, органических солнечных элементов до сенсоров, используемых для обнаружения ионов, аминов и взрывчатых веществ [192].

Исследование оптических свойств хромофоров, содержащих цианогруппы. При проведении конденсации халкона 47 и малонодинитрила (Схема 2.26) кроме основного продукта реакции 100 было выделено соединение 103 (Схема 2.27), представляющее собой ненасыщенный шестичленный цикл, содержащий шесть заместителей, который разрывает цепь сопряжения, что сказывается на изменении окраски (обладает светло-бежевым цветом) и на гипсохромном смещении полос его спектра поглощения относительно положения полос поглощения исходного халкона 47 и 2,6-дицианоанилина 100 (Рисунок 2.23).



Рисунок 2.23 – Спектры поглощения растворов соединений 47, 100 и 103 в CHCl₃, $C = 5 \cdot 10^{-5}$ М

УФ спектр поглощения дицианоанилина **100** демонстрирует батохромное смещение полос поглощения относительно спектра исходного халкона **47**, что, предположительно связано как с наличием в структуре хромофора **100** электроноакцепторных цианогрупп, так и с увеличением цепи сопряжения. Этот эффект наблюдается для всех синтезированных соединений. Примеры спектров поглощения некоторых дицианоанилинов и соответствующих халконов показаны на Рисунках 2.24 и 2.25. Таким образом, ширина запрещенной зоны дицианоанилинов в сравнении с халконами существенно сужается, что показано в Таблице 2.12, где приведены спектральные характеристики полученных соединений.



Рисунок 2.24 – Спектры поглощенния растворов соединений **45** и **112** в CHCl₃, $C = 5 \cdot 10^{-5}$ M

Рисунок 2.25 – Спектры поглощения растворов соединений **62** и **115** в CHCl₃, *C* = 5·10⁻⁵M

Соединение	$\lambda^{abs}{}_{max}$, HM a	λ^{onset} , HM ^a	λ^{em}_{max} , HM a	$\Delta \lambda$, нм ^a	$E_{\mathrm{g}}^{\mathrm{opt}}$, $\Im \mathrm{B}^{\mathrm{b}}$
47	326	395	410	84	3.14
100	244, 368	418	420	52	2.99
103	269, 300, 334	391	392	58	3.17
45	333	408	425	92	3.04
62	302	424	428	126	2.92
112	297, 323, 340, 404	432	491	87	287
115	337, 388	440	455	67	2.82

Таблица 2.12 – Данные УФ спектров и спектров поглощения и значение оптической ширины запрещенной зоны для растворов соединений **45**, **47**, **62**, **100**, **103**, **112** и **115** в CHCl₃

На спектрах поглощения 2-амино-3-цианопиридинов **97** и **98**, изображённых на Рисунках 2.26 и 2.27, видно, что происходит смещение полос максимумов поглощения и начала поглощения в длинноволновую область спектра относительно положения полос в спектрах исходных халконов **59** и **72**, что приводит к уменьшению запрещенной зоны.





Рисунок 2.26 – Спектры поглощения растворов соединений **59** и **97** в ДМФА, *C* = 5·10⁻⁵М

Рисунок 2.27 – Спектры поглощения растворов соединений **72** и **98** в ДМФА, *C* = 5·10⁻⁵М

Значительный батохромный сдвиг полос поглощения (~ 30-40 нм, Таблица 2.13) обнаружен при сравнении спектров близких по структуре соединений 2-амино-3цианопиридинов 95 и 97 и 2,6-дицианоанилинов 104 и 107 (Рисунки 2.28, 2.29). Скорее всего, поглощение в более длинноволновой области спектра вызвано увеличением числа циано-групп в структуре соединений 104 и 107.







Рисунок 2.29 – Спектры поглощения растворов соединений **97** и **107** в ДМФА, *C* = 5·10⁻⁵М

Исследованы спектры EDOT-содержащих 2,6-дицианоанилинов **104**, **106**, **107** и **110** (Рисунок 2.30), их оптические и энергетические характеристики приведены в Таблице 2.13. Спектр поглощения соединения **110**, содержащего на конце цепи сопряжения метильную группу, сдвинут в коротковолновую область спектра относительно спектров остальных дицианоанилинов **104**, **106** и **107**, которые содержат в пятом (третьем) положении ароматический цикл. Сравнивая эти дицианоанилины между собой, видно, что при замене фенильного заместителя (хромофор **104**) на тиенильный (хромофоры **106** и **107**) в спектрах поглощения соединений **106** и **107** наблюдается батохромное смещение, что, скорее всего, связано с более сильными электронодонорными свойствами тиофенового цикла по сравнению с бензольным. Введение атома брома в структуру хромофора **106** привело к возрастанию интенсивности поглощения бром-содержащим соединением **107**.



Рисунок 2.30 — Спектры поглощения растворов дицианоанилинов **104**, **106**, **107**, **110** в CHCl₃, $C = 5 \cdot 10^{-5}$ M

Рисунок 2.31 – Спектры поглощения растворов с дицианоанилинов **117-120** в CHCl₃, *C* = 5·10⁻⁵M

95

Соединение	$\lambda^{abs}{}_{max}, \texttt{HM}(\epsilon, M^{-1}{\boldsymbol{\cdot}} c m^{-1})$	λ^{onset} , HM	λ^{em}_{max} , HM	Δλ, нм	Eg ^{opt} , эВ	$\Phi f^{u}, \%$
59	273, 376	449	465	89	2.76	
72	269, 377	451	471	94	2.75	
95	276, 307, 371	556	462	91	2.23	
97	276,393	569	464	71	2.17	
98	276, 307, 371	583	455	84	2.12	
104	303, 338, 456	586	548	92	2.12	
106	309, 468	593	556	88	2.09	
107	310, 464	601	542	78	2.06	
110	370, 465	576	544	79	2.15	
117	272 (11926), 290 (10723), 446(38750)	541	583	137	2.29	7.4
118	265(23987), 294(23912), 422(13210)	555	504	82	2.23	1.1
119	252(22122), 437(8870)	623	541	104	1.99	9.4
120	266(1044), 304(569), 524(1044)	563	515	-9	2.20	2.7

Таблица 2.13 – Оптические характеристики соединений **59**, **72**, **95**, **97**, **98**, **104**, **106**, **107**, **110** и **117-120** снятых в растворах CHCl₃

^{*а*}Квантовый выход флуоресценции определен относительно 3-аминофталимида в EtOH ($\Phi_f = 60\%$), который использовался в качестве стандарта.

На рисунке 2.31 изображены спектры поглощения 5-(5-бромтиофен-2-ил)-замещенных дицианоанилинов **117-120**, имеющих в третьем положении *N*,*N*-дизамещенные анилиновые фрагменты. Среди них самый коротковолновый пик максимума поглощения принадлежит дицианоанилину 118, содержащему на концах цепи сопряжения ацетильные группы, которые, предположительно, уменьшают донорные свойства аминобензольного фрагмента. При переходе к аналогичному соединению 120, имеющему терминальные гидроксильные группы происходит смещение красной границы начала поглощения в длиноволновую область спектра (на 8 нм) и возрастание квантового выхода флуоресценции более чем в 2 раза, однако, наблюдается резкое снижение интенсивности поглощения соединения. Более значительный батохромный сдвиг наблюдается у соединения с TBDMS-группами **119** (на ≈60 нм). Стоит отметить, что дицианоанилины 117 и 119, содержащие объемные заместители (Ph и TBDMS) обладают значительно более высокими квантовыми выходами флуоресценции (7.4% и 9.4%), такой эффект наблюдается в работах [193-195]. Кроме того, соединения 117 и 119 характеризуются высокими сдвигами Стокса (137 и 104 нм), что делает их перспективными материалами, например, для многоцветной биовизуализации [196]. Сдвиг стокса дицианоанилина 120, напротив, принимает отрицательное значение (антистоксов сдвиг). Такой антистоксовый процесс, как преобразование фотонов, посредством которого два или более фотонов низкой частоты преобразовываются в одиночный фотон с более высокой частотой, привлекает внимание исследователей в связи с его потенциалом повышения эффективности солнечных технологий, таких как солнечные элементы, фотокатализ и другие бифотонные приложения [197].

Батохромное смещение красной границы начала поглощения отмечено и в спектрах оснований Шиффа **121** и **122** относительно её положения в спектрах исходных соединений **105** и **107** (Рисунки 2.32 и 2.33, Таблица 2.14).





Рисунок 2.33 – Спектры испускания растворов соединений **107** и **122** в CHCl₃, $C = 5 \cdot 10^{-5}$ M

Показано, что характер заместителя \mathbf{R} в полученных соединениях также сказывается на положении максимумов полос поглощения: наблюдается их красное смещение при переходе от соединений, содержащих 4-бромфенильный фрагмент, к соответствующим соединениям, содержащим 5-бромтиофеновый фрагмент, скорее всего в силу его бо́льших электронодонорных свойств.

Таблица 2.14 – Оптические характеристики соединений 105, 107, 121 и 122, снятых в растворах СНСІ₃

Соединение	$\lambda^{abs}{}_{max}$, HM	λ^{onset} , HM	λ^{em}_{max} , HM	Δλ, нм	Eg ^{opt} , эВ
105	255, 366	503	445	76	2.47
107	232, 273, 430	513	470	40	2.41
121	234, 288, 375, 446	655	517	51	1.89
122	235, 274, 371, 465	707	584	119	1.76

2.2.2 Исследование электрохимического поведения полученных соединений

С целью получения информации о природе процесса переноса заряда и получению важных характеристик (редокс потенциалы, энергии граничных орбиталей) синтезированных в работе соединений выполнено изучение их электрохимического поведения в растворах ацетонитрила ($C = 1 \times 10^{-3}$ моль л⁻¹) с использованием метода циклической вольтамперометрии (ЦВА). Наличие электродонодорных и электроноакцепторных фрагментов в молекуле исследуемого соединения обуславливает вид ЦВА кривых. Так, если в молекуле присутствуют электроактивные донорные фрагменты, такие как карбазол, тиофен, то возможно образование катион-радикалов с последующим сшиванием и образованием димеров. Кроме того, данный метод позволяет наиболее точно выполнить оценку энергий высшей занятой молекулярной орбитали (НОМО) и низшей свободной молекулярной орбитали (LUMO).

В настоящее время не так много работ посвящено изучению электрохимическому поведению халконов. В основном, на ЦВА кривых халконов присутствуют два пика окисления, первый из которых соответствует образованию катион-радикала за счет окисления наиболее донорной части молекулы халкона. При дальнейшем окислении происходит образование димера, что сопровождается выбросом протонов, которые могут восстановить двойную связь, а также входящую в состав халкона карбонильную группу, вследствие чего могут наблюдаться пики восстановления в отрицательной области значений потенциала [198-199].

Кроме того, процессе электрохимического окисления халконов может сопровождаться димеризацией халконов по двойной связи. Предполагаемый механизм димеризации, изображенный на Схеме 2.34, включает в себя стадии выброса протона (а), образование димера (б), двух электронное/двух протонное восстановление димера.



Схема 2.34 – Предполагаемый механизм образования димера [199]

Полученные в работе соединения, содержащие в своем составе в качестве терминальных фрагментов незамещенные карбазол и тиофен, либо незамещенный 3,4-этилендиокситиофен, могут окисляться химически или электрохимически по 3С- и 6С- положениям карбазольного

цикла и по 2С- и 5С- положениям тиофеновых циклов, образуя первоначально димеры. Естественно, что наличие в структуре халконов электроноакцепторного пропенонового фрагмента приводит к высоким значения потенциалов окисления. На Рисунках 2.34-2.47 показаны примеры циклических вольтамперограмм (ЦВА) синтезированных соединений.

При замене в структуре халкона тиофенового фрагмента (халкон 50) на этилендиокситиофеновый цикл (халкон 63) приводит к резкому снижению потенциалов окисления/восстановления (E_{ox}/E_{red}) и потенциала начала окисления (E_{ox}^{onset}) в сравнении со значениями этих же величин, найденных для халкона 50 (Таблица 2.15, Рисунки 2.34 и 2.35).





Рисунок 2.34 – ЦВА халкона **50**, Si(C)/AgCl/Pt; Et₄NClO₄, MeCN:CH₂Cl₂ (4:1); 10 циклов

Рисунок 2.35 – ЦВА халкона **63**, Si(C)/AgCl/Pt; Et₄NClO₄, MeCN:CH₂Cl₂ (4:1); 10 циклов

Значения энергий граничных орбиталей - высшей занятой молекулярной орбитали (E_{HOMO}) и низшей свободной молекулярной орбитали (E_{LUMO}) рассчитаны по формулам (3), (4) [200].

$$E_{HOMO} = -\left(E_{onset}^{ox} v s_{Ag/AgCl} - E_{Fc}^{ox} v s_{Ag/AgCl} + 4, 8\right)$$
(3)

$$E_{HOMO} = E_{HOMO} + E_g^{opt} \tag{4}$$

где, $E_{onset}^{ox} vs_{Ag/AgCl}$ – потенциал начала окисления, эВ; $E_{Fc}^{ox} vs_{Ag/AgCl}$ – потенциал окисления ферроцена (0.41 эВ)

Таблица 2.15 – Электрохимические характеристики халконов 50, 61, 63, 88, 90 и 91, полученные для растворов в смеси MeCN и CH_2Cl_2 (4:1, v/v)^{*}

Соединение	E ¹ ox, E ² ox B	Ered, B	Eox ^{onset} , B	Еномо, эВ	Егимо, эВ
O N C ₁₆ H ₃₃ 50	1.18 1.16	1.44	0.98	-5.37	-2.57
$\begin{array}{c} & & & \\ & & & \\ &$	0.95 1.56	1.08	0.69	-5.08	-2.35

Соединение	E ¹ ox, E ² ox B	Ered, B	Eox ^{onset} , B	Еномо, эВ	Егимо, эВ
	0.71	0.33	0.56	-4.95	-2.37
	1.31 1.55	-	1.15	-5.54	-2.78
5, 5, 0, 0, 5, 5, 0, 5, 5, 0, 5, 5, 5, 5, 5, 5, 5, 5, 5, 5, 5, 5, 5,	0.73 1.57	0.44 0.87	0.52	-4.91	-2.15
	1.29 1.50	-	1.12	-5.54	-2.71
$\begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 $	0.64 1.02	0.62 0.884	0.45	-4.84	-2.91
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	0.99 1.34	0.87 1.19	0.56	-4.95	-2.37

* растворитель – смесь сухих CH₂Cl₂ и MeCN (1:4), $C_{B-Ba} = 1 \times 10^{-3}$ моль π^{-1} ; фоновый электролит – Et₄NClO₄ (C = 1×10⁻¹ моль π^{-1}), WE – стеклоуглерод или ITO, SE – платиновая проволока, RE – Ag/AgCl

На ЦВА халкона **61**, представленной на рисунке 2.36, наблюдается один обратимый пик окисления 0.71 В/0.33 В, а на ЦВА аналогичного бисхалкона два обратимых пика. Предположительно, обратимые пики окисления соответствуют концевым EDOT фрагментам. Стоит отметить, что для бисхалкона потенциалы первого пика окисления/восстановления оказались незначительно выше 0.73 В/0.44 В (Таблица 2.15).

Продолжние таблицы 2.15



Рисунок 2.36 – ЦВА халкона **61**, Si(C)/AgCl/Pt; Et₄NClO₄, MeCN:CH₂Cl₂ (4:1); 10 циклов



Рисунок 2.37 – ЦВА халкона **88** (Si(C)/AgCl/Pt; Et₄NClO₄, MeCN:CH₂Cl₂ (4:1); 10 циклов

При выполнении циклической вольтамперометрии с использованием ITO в качестве рабочего электрода наблюдались два пика окисления, один из которых является необратимым (Рисунки 2.38 и 2.39). В процессе электрохимического окисления на ITO образовывалась желтозеленая пленка. Предположительно, происходило образование олигомера/полимера по возможному механизму, представленному на Схеме 2.36.





Рисунок 2.38 – а) ЦВА халкона **61**, ITO/AgCl/Pt; Et₄NClO₄, MeCN:CH₂Cl₂ (4:1); 30 циклов; б) изображение полученной пленки халкона **61** на ITO

Рисунок 2.39 – а) ЦВА халкона **88**, ITO/AgCl/Pt; Et₄NClO₄, MeCN:CH₂Cl₂ (4:1); 30 циклов; б) изображение полученной пленки халкона **88** на ITO

Электрохимическое окисление бисхалкона **88**, имеющего на обоих концах цепи сопряжения 3,4-этилендиокситиофеновые фрагменты, вероятнее всего протекает с образованием катион-радикала **A** (Схема 2.35) [201], который, взаимодействуя аналогичным катион радикалом, образует димер **Б**. Далее протекает аналогичный процесс, но с образованием нового катион-радикала **B** из полученного при окислении димера. Таким образом, происходит увеличение халконовых звеньев в структуре олигомера/полимера.

101



Схема 2.35 – Предполагаемый механизм химического окисления халкона 88

Халкон **61** имеет на концах цепи сопряжение не только EDOT, но и карбазольный фрагмент, исходя из этого, его первая стадия электорхимического окисления – образование катион-радикала может протекать двумя путями. Первый путь связан образованием катион-радикала **Ж** при окислении свободного положения тиофенового кольца при EDOT, как и в случае с аналогичным бисхалконом **88**. Другой путь образования олигомеров может протекать по единственному свободному электрононасыщенному положению карбазола - 3C или 6C [202] - через образование катион-радикал **3** и его резонансных структур **И** и **К** (Схема 2.36). Исходя из возможного механизма, могут образовываться димеры **Л**, **М**, **Н**, показанные на Рисунке 2.40. Вероятнее всего будет образовываться димер **Л**, поскольку потенциал окисления EDOT меньше, чем у карбазола [202, 203].



Схема 2.36 – Предполагаемый механизм образования катион-радикалов халкона 61



Рисунок 2.40 – Структурные формулы предполагаемых димеров халкона 61

Кроме того, исследованы циклические вольтамперограммы бисхалконов **90** (Рисунок 2.41) и **91** (Рисунок 2.42), содержащих терминальные тиофеновые фрагменты.





Рисунок 2.41 – ЦВА халкона **90,** Si(C)/AgCl/Pt; Et₄NClO₄, MeCN:CH₂Cl₂ (4:1); 10 циклов

Рисунок 2.42 – ЦВА халкона **91,** Si(C)/AgCl/Pt; Et₄NClO₄, MeCN:CH₂Cl₂ (4:1); 10 циклов

Для халкона **91**, содержащего в качестве ядра один ЕДОТ фрагмент и два 1,4фениленовыхфрагмента значения потенциалов редокс-пар E^{1}_{ox}/E^{1}_{red} и E^{2}_{ox}/E^{2}_{red} составили соответственно 0.99 В/0.87 В и 1.34 В/1.19 В, а для халкона **90** эти значения значительно ниже и равны 0.64 В/0.618 В и 1.02 В/0.884 В. Тем самым подтверждается тот факт, что введение в структуру ЕДОТ фрагментов уменьшает потенциал окисления и ширину запрещенной зоны, об этом можно судить по глубокому уровню LUMO (Таблица 2.15).

Исследование тиофен-содержащих дицианоанилинов **99**, **100** и **102** показало, что при появлении атома фтора в пара-положении фенильного кольца (дицианоанилин **100**) происходит снижение потенциала начала окисления относительно незамещенного аналога **99** (Рисунки 2.43 и 2.44). На ЦВА дицианоанилиа **102** в параположении фенильного кольца которого присутствует донорный пиррольный фрагмент (Рисунок 2.45), потенциал начала окисления еще ниже (Таблица 2.16). Как видно из данных, представленных в таблице 2.16, во всех дицианоанилинах присутствуют два пика окисления: обратимый и необратимый. Предположительно, необратимый пик окисления соответствует окислению свободного α-положения тиофенового фрагмента.







Рисунок 2.43 – ЦВА соединения 99, Si(C)/AgCl/Pt; Et₄NClO₄, MeCN:CH₂Cl₂ (4:1); 10 циклов

Рисунок 2.44 – ЦВА соединения **100,** Si(C)/AgCl/Pt; Et₄NClO₄, MeCN:CH₂Cl₂ (4:1); 10 циклов

Рисунок 2.45 – ЦВА соединения **102,** Si(C)/AgCl/Pt; Et₄NClO₄, MeCN:CH₂Cl₂ (4:1); 10 циклов

Соединение	Eox, B	Ered, B	Eox ^{onset} , B	Еномо, эВ	Elumo, 3B
99 NC CN NH ₂	1.20 1.50	0.96	1.00	-5.35	-2.30
$\begin{array}{c} F \\ 100 \\ NC \\ NH_2 \end{array}$	1.10 1.77	0.89	0.97	-5.36	-2.37
$102 \qquad \text{NC} \qquad \text{NC} \qquad \text{NC} \qquad \text{NH}_2$	1.00 1.65	0.93	0.88	-5.27	-2.44

Таблица 2.16 – Электрохимические характеристики халконов 99, 100 и 102, снятых в растворах MeCN и CH₂Cl₂ (4:1, v/v)^{*}

* растворитель – смесь сухих CH₂Cl₂ и MeCN (1:4), $C_{B-Ba} = 1 \times 10^{-3}$ моль π^{-1} ; фоновый электролит – Et₄NClO₄ (C = 1×10^{-1} моль π^{-1}), WE – стеклоуглерод, SE – платиновая проволока, RE – Ag/AgCl

На Рисунках 2.46 и 2.47 показаны примеры циклических вольтамерограмм, полученных при электрохимическом окислении оснований Шиффа 121 и 122. В обоих случаях на ЦВА наблюдается явное отличие первого цикла от последующих. Возможно, это связано с тем, что первоначально происходит восстановление либо азометинового, либо цианозаместителей бензольного кольца в основаниях Шиффа (необратимые пики восстановления при -0.69 В (121) и -0.71 В (122). В результате система, становится более электронодонорной в целом, о чём свидетельствует резкое изменение характера ЦВА кривых. Дальнейшее сканирование электрохимические процессы, происходящие потенциала описывает с продуктом восстановления оснований Шиффа, для установления структуры которых требуется дополнительное исследование. В анодной области полученных ЦВА присутствуют обратимые пики окисления-восстановления (Eox/Ered), значения потенциалов которых составили 1.13/1.08 В (121) и 1.12/1.07 В (122), их появление связано с редокс-процессами, происходящими в терминальном 3,4-этилендиокситиофеновом фрагменте. Необратимые пики восстановления при -0.69 В (121) и -0.71 В (122), вероятно, вызваны восстановлением азометиновой группы.



Рисунок 2.46 – ЦВА соединения **102,** Si(C)/AgCl/Pt; Et₄NClO₄, MeCN:CH₂Cl₂ (4:1); 10

Рисунок 2.47 – ЦВА соединения **102,** Si(C)/AgCl/Pt; Et₄NClO₄, MeCN:CH₂Cl₂ (4:1); 10

Т а б л и ц а 2.17 – Электрохимические характеристики халконов **99**, **100** и **102**, снятых в растворах MeCN и CH₂Cl₂ (4:1)^{*}

Соединение	Цикл	E _{ox} , B	E _{red} , B	E _{ox} ^{onest} , B	Е _{номо} , эВ	E _{LUMO} , 9 B
	1	-0.75, 1.13	-0,69, -1.08	0.94	-5.33	-3.44
	2-10	-0.72, 1.32	-0.63, -1.05	0.75	-5.14	-3.25
0 NC S 0	1	-0.73, 1.12	-0,71, -1.07	0.99	-5.38	-3.62
	2-10	-0.66, 1.39	- -1.03	0.82	-5.21	-3.45

 $^{\rm Br'}$ * растворитель – смесь сухих CH₂Cl₂ и MeCN (1:4), C_{в-ва} = 1×10⁻³ моль л⁻¹; фоновый электролит – Et₄NClO₄ (C = 1×10⁻¹ моль л⁻¹), WE – стеклоуглерод, SE – платиновая проволока, RE – Ag/AgCl

2.2.3 Расчет дипольных моментов халкона 73 сольватохромными методами

Влияние растворителя на спектры поглощения и флуоресценции является предметом интенсивных исследований, поскольку систематический анализ влияния растворителя дает полезную информацию при изучении поведения возбужденных состояний молекулы. Смена растворителя сопровождается изменением полярности, диэлектрической проницаемости или изменением поляризуемости окружающей среды. Следовательно, смена растворителя поразному влияет на основное и возбужденное состояния. Знание дипольных моментов электронно-возбужденных частиц часто бывает полезно при разработке нелинейных оптических материалов и выяснение природы возбужденных состояний. Описание свойств возбужденного состояния помогает не только в конструировании новых молекул, но и для достижения наилучших результатов при анализе конкретных приложений. Возбуждение молекулы вызывает перераспределение зарядов и электронных плотностей, приводящее к конформационным изменениям в возбужденном состоянии. Таким образом, дипольный момент возбужденного состояния может увеличиваться или уменьшаться по сравнению с основным состоянием.

Определены дипольные моменты основного состояния (μ_g) и возбужденного состояния (μ_g) соединения **73** с помощью методов: Билота – Кавски [204], Липперта – Матага [205, 206], Бахшиева [207], Кавски – Чамма – Виаллета [208, 209] и Райхардта [210]. Кроме того, определен угол между дипольными моментами основного и возбужденного состояний.

Используя простейшую квантово-механическую теорию возмущений второго порядка и принимая во внимание модель Онзагера, Билот и Кавски [204] получили выражения для спектрального сдвига растворителя:

$$\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f = m^{(1)} f(\varepsilon, n) + constant$$
(5)

$$\bar{\nu}_a + \bar{\nu}_f = -m^{(2)}\varphi(\varepsilon, n) + constant$$
(6)

где
$$\varphi(\varepsilon,n) = f(\varepsilon,n) + 2g(n)$$

$$m^{(1)} = \frac{2(\mu_e - \mu_g)^2}{hca^3} \tag{7}$$

$$m^{(2)} = \frac{2(\mu_e^2 - \mu_g^2)}{hca^3}$$
(8)

где μ_g и μ_e – дипольные моменты в основном и возбужденном состояниях соответственно, h – впостоянная Планка (6,63×10 34 Дж/с), с – скорость света в вакууме (3,0×108 м/с), a – радиус взаимодействия Онзагера растворенного вещества, который определяется формулой:

$$a = \left(\frac{3M}{4\pi\delta N_A}\right)^{1/3} \tag{9}$$

где где δ – плотность растворенной молекулы, M – молекулярная масса молекулы, а N_A –число Авагадро.

 $f(\epsilon, n)$ и g(n) - функции полярности растворителя, определяемые следующими уравнениями:

$$f(\varepsilon, n) = \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)$$
(10)

$$g(n) = \frac{3}{2} \left(\frac{n^4 - 1}{\left(n^2 + 2\right)^2} \right)$$
(11)

Предполагая, что симметрия исследуемой молекулы растворенного вещества остается неизменной при электронном переходе, а дипольные моменты основного и возбужденного состояний параллельны, на основании уравнений (7) и (8) получаем,

$$\mu_g = \frac{m^{(2)} - m^{(1)}}{2} \left(\frac{hca^3}{2m^{(1)}}\right)^{\frac{1}{2}}$$
(12)

$$\mu_e = \frac{m^{(2)} + m^{(1)}}{2} \left(\frac{hca^3}{2m^{(1)}}\right)^{\frac{1}{2}}$$
(13)

$$\mu_e = \frac{m^{(2)} + m^{(1)}}{m^{(2)} - m^{(1)}} \mu_g, \, \partial_{\mathcal{I}\mathcal{I}} \, (m^{(2)} > m^{(1)}) \tag{14}$$

Параметры $m^{(1)}$ и $m^{(2)}$ можно определить по наклонам прямых линий встречается в уравнениях (5) и (6). Обычно дипольные моменты основного и возбужденного состояний не параллельны друг другу, а составляют угол φ . Использование формул (7) и (8) приводит к уравнению, заданному формулой (15) [211]:

$$\cos\varphi = \frac{1}{2\mu_g \mu_e} \left[\left(\mu_g^2 + \mu_e^2 \right) - \frac{m^{(1)}}{m^{(2)}} \left(\mu_e^2 - \mu_g^2 \right) \right]$$
(15)

Пропорции для разности и суммы максимумов поглощения $\bar{\nu}_a$ и флуоресценции $\bar{\nu}_f$ (в см⁻¹) были определены с помощью независимых уравнений **16–18**, используемых для оценки дипольных моментов основного и возбужденного состояний красителей:

$$\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f = m_1 F_1(\varepsilon, n) + constant \tag{16}$$

$$\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f = m_2 F_2(\varepsilon, n) + constant \tag{17}$$

$$\frac{\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f}{2} = -m_3 F_3(\varepsilon, n) + constant$$
(18)

где *m*₁, *m*₂ и *m*₃ - наклоны линейных зависимостей, соответствующих уравнений 16 - 18

$$m_1 = \frac{2(\mu_e - \mu_g)^2}{hca^3} \tag{19}$$

$$m_2 = \frac{2(\mu_e - \mu_g)^2}{hca^3}$$
(20)

$$m_3 = \frac{2(\mu_e^2 - \mu_g^2)}{hca^3}$$
(21)

 F_1 (Липперт – Матага (Lippert – Mataga)) [205, 206], F_2 (Бахшиев (Bakhshiev)) [207] и F_3 (Кавски – Чамма – Виалле (Kawski – Chamma – Viallet)) [208, 209] являются функциями полярности растворителя и задаются как:

$$F_1(\varepsilon, n) = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$$
(22)

$$F_2(\varepsilon, n) = \frac{2n^2}{n^2 + 2} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)$$
(23)

$$F_3(\varepsilon, n) = \frac{2n^2 + 1}{2(n^2 + 2)} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right) + \frac{3(n^4 - 1)}{2(n^2 + 2)^2}$$
(24)

Метод Райхардта, основанный на эмпирической шкале полярности E_T^N [210], был использован для оценки дипольной вариации ($\delta\mu$) по сольватохромному сдвигу. Корреляция спектральных данных с микроскопической полярностью растворителя обычно дает лучшие результаты по сравнению с традиционно используемыми функциями полярности объемного растворителя.

$$\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f = m_4 E_T^N + constant \tag{25}$$

где E_T^N — нормированная полярность растворителя Райхардта [210], представляет собой сольватохромный параметр, основанный на волновом числе поглощения стандартного бетаинового красителя (*Betaine 30*) в соответствующем растворителе.

$$E_T^N = \frac{E_T(solvent) - E_T(TMS)}{E_T(water) - E_T(TMS)} = \frac{E_T(solvent) - 30.7}{32.4}$$
(26)

где ТМS – тетраметилсилан (неполярный растворитель).

$$E_T i = hcN\bar{\nu}_{ai} = 2.8591 \times 10^{-3} (^{\text{KKaJ}}/_{\text{MOJb}})$$
(27)

где $\bar{\nu}_{ai}$ (см⁻¹) - максимумы поглощения стандартного бетаинового красителя (*Betaine 30*) в растворителе (i).

$$m_4 = 11307.6 \left(\left(\frac{\delta \mu}{\delta \mu_B} \right)^2 \left(\frac{a_B}{a} \right)^3 \right)$$
(28)

где $\delta \mu = \mu_e - \mu_g$ для растворенной молекулы и $\delta \mu_B = 9D$ для бетаинового красителя; *а* и *а*в - полости радиуса Онзагера растворенного вещества и бетаина, соответственно, подставляя *а*в = 6,2 Å, из соотношения (28) получаем:

$$\mu_e = \sqrt{\frac{m_4 81}{11307.6(6.2/a)^3}} + \mu_g \tag{29}$$

Функции: $f(\varepsilon, n)$, $\varphi(\varepsilon, n)$, $F_1(\varepsilon, n)$, $F_2(\varepsilon, n)$, $F_3(\varepsilon, n)$ и E_T^N вместе с параметрами растворитей ε и *n* представлены в Таблице 2.18.

Растворитель	Е	n	$f(\varepsilon, \mathbf{n})$	φ(ε, n)	$F_1(\epsilon, n)$	$F_2(\epsilon, n)$	$F_3(\varepsilon, n)$	E_T^N	
п-Ксилол	2.27	1.495	0.092	0.761	0.003	0.007	0.715	0.07	- 20/11
1.4-Диоксан	2.22	1.422	0.108	0.681	0.021	0.043	0.624	0.16	- 5y 1 - 6110
Диэтиловый эфир	4.27	1.353	0.417	0.898	0.164	0.37	0.689	0.11	вли
Хлороформ	4.81	1.445	0.442	1.046	0.148	0.37	0.825	0.25	ЯНИ
Хлорбензол	4.62	1.524	0.485	1.192	0.142	0.391	0.949	0.18	e
Этилацетат	6.08	1.372	0.544	1.05	0.2	0.492	0.778	0.22	pac
ΤΓΦ	7.47	1.407	0.605	1.158	0.208	0.544	0.855	0.21	тво
ДМФА	38.25	1.43	0.906	1.49	0.275	0.839	1.037	0.39	рит
Ацетонитрил	37.5	1.344	0.907	1.376	0.305	0.863	0.922	0.46	еля
									- на

Таблица 2.18 – Параметры растворителей *є* и *п*иих функции.

оптические свойства, поскольку халконы **73-76** обладают сольватохромными свойствами: при переходе к более полярному растворителю (от диэтилового эфира к ДМСО) цвет растворов меняется с желтого на оранжевый, а цвет свечения в ультрафиолете – с голубого до оранжевого.

Для всех синтезированных соединений сняты спектры поглощения и флуоресценции в растворителях с различной полярностью: в диэтиловом эфире, хлороформе, ацетонитриле, деметилформамиде, диметилсульфоксиде (для халкона 73 дополнительно сняты спектры в *n*-ксилоле, 1,4-диоксане, хлорбензоле, этилацетате, ТГФ). На рисунке 2.48 изображены спектры поглощения и испускания халкона 73, показано, что при увеличении полярности растворителя максимумы поглощения и испускания сдвигается в длинноволновую область спектра. Следовательно, увеличение полярности растворителя приводит к батохромному сдвигу смещению красной границы начала поглощения, что подтверждает существование π - π электронных переходов.



Рисунок 2.48 – Спектры поглощения (а) и испускания (б) халкона **73** снятые в растворителях с различной полярностью.

Такое явление наблюдается для всех соединений этой серии, что показано на рисунке 2.49, на котором изображены графики зависимостей максимумов поглощения (а) и испускания (б) от функции полярности растворителя – константы Камлета-Тафта (π^*). Значения максимумов длин волн приведены в Таблице 2.19.

И


109

Рисунок 2.49 – Графики зависимостей значений максимумов поглощения (а) и испускания (б) халконов **73-76** от константы Камлета-Тафта [212].

Таблица 2.19 – Максимумы поглощения и испускания халконов **73-76** в различных растворителях.

		EDOT (73)		Br-Th (74)		Cz (75)		Cz-Th (76)	
Растворитель	π^*	λ^{abs}_{max}	$\lambda^{em}_{max,}$	λ^{abs}_{max}	$\lambda^{em}_{max,}$	λ^{abs}_{max}	$\lambda^{em}_{max,}$	λ^{abs}_{max}	$\lambda^{em}_{max,}$
		НМ							
Диэтиловый эфир	0,27	415	487	423	503	399	465	428	496
Хлороформ	0,58	417	506	424	521	403	489	436	523
Ацетонитрил	0,75	425	544	432	569	412	519	441	572
ДМФА	0,88	433	547	444	573	423	528	452	576
ДМСО	1	446	574	454	595	432	551	459	589

В спектрах поглощения видны максимумы в области около 300 нм не показывают сдвига, чувствительного к растворителю. Неизмененный спектр поглощения с полярностью растворителя означает, что распределение энергии в основном состоянии не изменяется, возможно, из-за менее полярной природы молекулы в основном состоянии. С другой стороны, красное смещение максимума излучения в зависимости от полярности растворителя указывает на большую стабилизацию возбужденного состояния в полярных растворителях.

Чтобы получить более полное представление о роли алкиламиногрупп в процессе внутримолекулярного переноса заряда, спектры поглощения соединения **73** были записаны в нейтральном хлороформе, а также с 1М HCl или пиперидином (Рисунок 2.50).



Рисунок 2.50 – Растворы халкона **73** в нейтральной, основной и кислотной средах в видимом (а) и УФ-свете (б), их спектр поглощения (в)

Добавление кислоты к раствору приводило к видимому обесцвечиванию и исчезновению полосы поглощения с центром около 417 нм. В то же время наблюдалось увеличение интенсивности УФ-полосы поглощения с центром около 320 нм. С другой стороны, добавление

основания к полученным растворам вызывает очень незначительные изменения в спектрах поглощения с батохромным сдвигом во всех полосах поглощения, но без значительных смещений.

Согласно структуре соединений, можно выделить два возможных процесса внутримолекулярного переноса заряда (ВПЗ), которые показаны на схеме 2.37. Первый (Схема 2.37, путь А) можно объяснить как процесс ВПЗ из алкиламиногруппы. к еноновому фрагменту, тогда как во втором случае донором выступает тиофен-2-ильный фрагмент (Схема 2.37, путь В) при этом еноновая группа действует как акцептор в обоих случаях. Как показано в недавнем исследовании подобных соединений [213] и в соответствии с процессом, изображенным на рисунке схеме 2.37, путь А, при протонировании алкиламиногруппы первый процесс внутримолекулярного переноса заряда не протекает.



Схема 2.37 – Предполагаемые процессы внутримолекулярного переноса заряда на примере халкона 73

Волновые числа поглощения и флуоресценции приведены в таблице 2.20, из которой видно, что сдвиг Стокса увеличивается с увеличением полярности растворителя. Величина сдвига Стокса указывает на то, что геометрия возбужденного состояния может значительно отличаться от геометрии основного состояния, и поэтому ожидаются большие значения дипольных моментов возбужденного состояния. При изменении растворителя с неполярного на полярный величина сдвига Стокса изменяется от 2872 см⁻¹ до 5147 см⁻¹ (Таблица 2.20).

Растворитель	$\bar{\nu}_a$	$\bar{\mathbf{v}}_{f}$	$\bar{\mathbf{v}}_a - \bar{\mathbf{v}}_f$	$\bar{\nu}_a + \bar{\nu}_f$	$(\bar{\nu}_a + \bar{\nu}_f)/2$
п-Ксилол	24331	21459	2872	45790	22895
1,4-Диоксан	23810	20964	2845	44774	22387
Диэтиловый эфир	24096	20534	3563	44630	22315
Хлороформ	23981	19841	4140	43822	21911
Хлорбензол	23866	20121	3746	43987	21994
Этилацетат	23697	19841	3855	43538	21769
ΤΓΦ	23641	19763	3878	43404	21702
ДМФА	23095	18282	4813	41376	20688
Ацетонитрил	23529	18382	5147	41912	20956

Таблица 2.20 – Волновые числа поглощения, флуоресценции и их функции

Чтобы определить дипольные моменты основного и возбужденного состояний, применялись уравнения (5), (6), (16) - (18) и (25) на основе различных сольватохромных методов. Построены графики зависимостей $\bar{v}_a - \bar{v}_f$ от $f(\varepsilon, n)$, $\bar{v}_a + \bar{v}_f$ от $\varphi(\varepsilon, n)$, $\bar{v}_a - \bar{v}_f$ в зависимости от с $F_1(\varepsilon, n)$, $\bar{v}_a - \bar{v}_f$ в зависимости от $F_2(\varepsilon, n)$, $(\bar{v}_a + \bar{v}_f)/2$ от $F_3(\varepsilon, n)$ и $\bar{v}_a - \bar{v}_f$ в зависимости от параметра полярности растворителя E_T^N с использованием методов Билота– Кавски, Липперта-Матага, Бахшиева, Кавски-Чамма-Виаллета и Рейхардта соответственно (Рисунки 2.51-2.56). Функции и параметры растворителей, а также значения $\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f$, $\bar{\nu}_a + \bar{\nu}_f$, $(\bar{\nu}_a + \bar{\nu}_f)/2$ приведены в таблицах 2.18 и 2.20 соответственно.



f(*ε***, n**) (Билот–Кавски)





Рисунок 2.51 – График зависимости $\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f$ от Рисунок 2.52 – График зависимости $\bar{\nu}_a + \bar{\nu}_f$ от $\varphi(\varepsilon, n)$, (Билот–Кавски)



Рисунок 2.53 – График зависимости $\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f$ от $F_1(\varepsilon, n)$ (Липперта–Матага))

0,8

23000

22000

21000

20000

0,6

 $(\bar{v}_{abs} + \bar{v}_{em})/2 \text{ cm}^{-1}$





Рисунок 2.55 – График зависимости $\overline{(v_a + Pucyhok 2.56 - График зависимости <math>\overline{v_a} - \overline{v_f}$ $\bar{v}_f)/2$ от $F_3(\varepsilon, n)$ (Кавски–Хамма–Виаллет)

от E_T^N (Рейхардт)

0,25

 E^{N}_{T}

= 5315,3x + 2745,8 $R^2 = 0.9645$

0,5

Результаты статистической обработки корреляции, а именно наклоны (*m*) инкременты и коэффициенты корреляций, показаны в Таблице 2.21.

Метод	Наклон (m)	Инкремент	Коэффициент корреляции (R ²)
	m ⁽¹⁾ =2557.2	2592.8	0.9279
Билот – Кавски	m ⁽²⁾ =-5013.6	48958	0.9221
Липперт–Матага	<i>m</i> ₁ =7152.4	2708.1	0.8888
Бахшиев	<i>m</i> ₂ =2489.7	2789	0.9248
Кавски–Чамма-Виаллет	<i>m</i> ₃ =-4417.4	25291	0.9159
Рейхардт	<i>m</i> ₄ =5315.3	2745.8	0.9645

Т а б л и ц а 2.21 – Обработка корреляций Билота–Кавски, Липперта–Матага, Бахшиева, Кавски –Чамма–Виаллета и Рейхардта для исследуемого халкона **73**

Как видно из таблицы 2.21, коэффициенты корреляции в большинстве случаев превышают 0.9, что указывает на хорошую линейность этих корреляций (Рисунки 2.51-2.56). Дипольные моменты основного состояния (μ_g) и возбужденного состояния (μ_e) определяются из углов наклона $m^{(1)}$ и $m^{(2)}$ корреляций Билота–Кавски путем применения уравнений (12) и (13). Дипольные моменты возбужденного состояния (μ_e) также определяются из углов наклона (m_1 , m_2 , m_3 и m_4) корреляций Липперта–Матага, Бахшиева, Кавски–Чамма–Виаллета и Рейхардта с использованием уравнений (19) - (21) и (29). Все результаты представлены в Таблице 2.22.

Таблица 2.22 – Радиус полости Онзагера, дипольные моменты основного и возбужденного состояний^{*а*}

<i>а</i> (радиус Онзагера(Å))	$\mu_g{}^b$	$\mu_e{}^c$	$\mu_e(\mathbf{I})^d$	$\mu_e(\mathbf{II})^e$	$\mu_e(\mathbf{III})^f$	$\mu_e(\mathbf{IV})^g$	μ_e/μ_g^h	cosq ⁱ	φ ^j
<i>i</i> oo th								_	
4,331 ^k	2.182	6.724	9.779	6.664	6.356	5.784	3.082	1	0
4,717 ^{<i>l</i>}	2.480	7.643	11.114	7.574	7.225	6.575	3.082	1	0
_					- 10				

^{*а*} Дипольные моменты приведены в Дебаях $1D = 3.33564 \times 10^{-30}$ С. m. = 10^{-18} esu cm.

^b Дипольный момент основного состояния, рассчитанный в соответствии с уравнением Билота-Кавски, уравнение (12).

^с Дипольный момент возбужденного состояния, рассчитанный по Билоту-Кавски, уравнение (13).

^{*d*} Дипольный момент возбужденного состояния, рассчитанный в соответствии с корреляцией Липперта-Матага, уравнение (19).

^е Дипольный момент возбужденного состояния, рассчитанный согласно соотношению Бахшиева, уравнение (20).

^{*f*} Дипольный момент возбужденного состояния, рассчитанный в соответствии с корреляцией Кавски-Чаммы-Виаллета, уравнение (21).

^{*g*} Дипольный момент возбужденного состояния, рассчитанный в соответствии с корреляцией Рейхардта, уравнение (28).

^{*h*} Соотношение рассчитано по формуле (14).

^{*i*} Косинус угла между дипольными моментами основного и возбужденного состояний, рассчитанный по формуле (15).

^{*j*} Угол между дипольными моментами основного и возбужденного состояний.

^{*k*} Радиус полости Онзагера высчитан с помощью метода атомарного приращения Эдварда [214].

¹Радиус полости Онзагера, найденный из данных РСА с использованием программы «Mercury 2020.1»

Как можно заметить их Таблицы 2.21, дипольный момент возбужденного состояния (6.724-7.643 D) оказался выше дипольного момента основного состояния (2.182-2.480 D), что указывает на то, что исследуемая молекула в возбужденном состоянии значительно более полярна. Следовательно, взаимодействие растворитель – растворенное вещество должно быть сильнее в возбужденном состоянии, чем в основном состоянии, демонстрируя важное перераспределение плотностей заряда между обоими электронными состояниями. Наблюдается относительно хорошее согласие между дипольными моментами возбужденного состояния, наблюдаемыми с помощью корреляций Билота–Кавски, Бахшиева, Кавски–Чамма–Виаллета и

Рейхардта. Замечено, что значения μ_e (9.779-11.420 D), полученное методом Липперта–Матага, велико по сравнению со значением, полученным другими методами, поскольку он не учитывает эффект поляризуемости растворенного вещества. Изменение дипольного момента при возбуждении можно рассматривать как результат природы переходного состояния и передачи заряда. Дипольный момент – это мера распределения молекулярного заряда, заданная в виде вектора, заданного в трех измерениях. Следовательно, его можно использовать для описания движения заряда в молекуле.

Предполагается, что дипольный момент возбужденного состояния почти параллелен основному состоянию [215]. Из Таблицы 2.23 видно, что угол между дипольными моментами основного и возбужденного состояний равен нулю, значит дипольные моменты параллельны. Параллельность дипольных моментов основного и возбужденного состояний указывает на большее движение заряда через молекулу в возбужденном состоянии, чем в основном состоянии.

С целью расчета дипольных моментов квантово-химическими методами произведена оптимизация геометрии молекулы в основном состоянии методом PBE0-D3/def2-TZVP. На рисунке 2.57 продемонстрированы высшая занятая молекулярная орбиталь (HOMO) и низшая свободная молекулярная орбиталь (LUMO) халкона **73**, а также расчетные значения энергий орбиталей. Показано, что электронная плотность HOMO локализована на 4-*бис*(2-гидроксиэтил)анминофениловом фрагменте, тогда как электронная плотность LUMO локализована преимущественно на EDOT цикле. Энергии орбиталей и дипольные моменты в основном и первом возбуждённом состояниях вычислены методом PBE0-D3/def2-TZVPD. Во всех расчётах учитывали неявную сольватации методом D-PCM. Расчёты выполнены в программе Firefly 8.2.



Рисунок 2.57 – Распределение электронной плотности для халкона 73

Дипольные моменты основного и возбужденного состояния халкона **73** рассчитанные квантово-химическим методом составляют 7.224-11.780 D и 21.917-30.266 D соответственно (таблица 2.23). Расхождения между экспериментальными и теоретически полученными результатами можно объяснить тем, что теоретические расчеты относятся к газовой фазе изолированной молекулы, а экспериментальные результаты относятся к твердотельной.

Растворитель	$\mu_{g}{}^{a}$	$\mu_{e}{}^{b}$	Растворитель	$\mu_{g}{}^{a}$	$\mu_{e}{}^{b}$
Газ	7.224	21.917	ΤΓΦ	10.882	29.210
Гептан	8.766	26.235	Ацетон	11.558	29.999
Циклогексан	8.877	26.419	Метанол	11.628	29.153
Толуол	9.208	26.939	ДМСО	11.780	30.266
Хлороформ	10.410	28.580	Вода	11.692	29.272
Хлорбензол	10.568	28.814			

Т а б л и ц а 2.23 – Дипольные моменты основного и возбужденного состояний, рассчитанные методом PBE0-D3/def2-TZVPD.

Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ¹H, ¹³C ЯМР зарегистрированы на спектрометре Varian Mercury plus 300 с рабочей частотой 300 МГц и на спектрометре Bruker AvanceNeo III HD (400 MHz) (внутренний стандарт – ГМДС, 0.055 м.д.). Сигналы расщепления протонов обозначены следующим образом: с (синглет), д (дублет), т (триплет), д.д (дублет дублетов), д.т (дублет триплетов), т.д (триплет дублетов), кв (квадруплет), квин (квинтет), п (пентет), м (мультиплет). Сигналы протонов фенильного кольца обозначены как Ph, сигналы протонов тиофенового цикла – Th, сигналы протонов карбазольного фрагмента – Cz, сигналы протонов 2-хлоримидазо[1,2-а]пиридинового цикла – как IP, сигналы протонов пиррольного цикла – Pyr, сигналы протона

Элементный анализ выполнен на приборе CHNS-932 LECO Corp (Elementar, Германия). ИК спектры зарегистрированы на спектрометре SpectrumTwo FTIR (PerkinElmer). Масс-спектры записаны на приборе Agilent Technologies 6890N/5975В (Agilent Technologies, США) (энергия ионизации 70 эВ).

Данные РСА получены при 295(2) К на монокристальном дифрактометре X-calibur 3 (Oxford Diffraction) с использованием монохроматического МоКа (0.71073 Å) излучения с графитовым монохроматором. Структура определена прямым методом с использованием программного пакета SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) и уточнена методом МНК с использованием пакета программ SHELXL-97 (Sheldrick, 1997). Температуру плавления определяли с помощью прибора Mettler Toledo MP 70 Melting Point System (Mettler Toledo, CША).

УФ-спектры растворов соединений получены на спектрофотометре Shimadzu UV-2600 (Shimadzu Corp., Япония) в CHCl₃ ($C = 10^{-5}$ моль/л), размер кюветы $10 \times 10 \times 40$ мм. Спектры флуоресценции растворов соединений записаны на спектрофлуорофотометре Shimadzu RF-5301(Shimadzu Corp., Япония) в хлороформе CHCl₃ ($C \ 10^{-5}$ моль/л), размер кюветы $10 \times 10 \times 40$ мм, растворитель – CHCl₃. Данные полученных спектров обрабатывались в программах UV Probe 2.42 и Panorama 3.1 Fluorescence, построение кривых выполнено с использованием Microsoft Excel (2013, 2019).

ИК спектры соединений записаны в вазелиновом масле или для растворов в CHCl₃ на спектрометре Spectrum Two FTIR (Perkin Elmer, Inc, CША).

Электрохимические исследования выполнены на потеншиостате «Potentiostat/Galvanostat/ZRA Interface 1000» в стандартной трёхэлектродной ячейке с использованием стеклоуглеродного электода и ITO-электрода в качестве рабочих электродов (WE), вспомогательный электрод (SE) – платиновая проволока (ЭРЛ-02), электрод сравнения (RE) – хлорсеребряный электрод (ЭВЛ-1М4), температура измерений - комнатная. ITO электрод - стеклянные пластинки, покрытые с одной стороны проводящим индий-олово оксидным слоем (ITO) с Rs = 8-12 Ом, фирмы Aldrich. Прямоугольные пластинки вырезались нужной величины и использовались в качестве рабочего электрода после предварительной очистки (обработка в ультразвуковой мойке, промывание водой, ацетоном, серной кислотой, дистиллированной водой). В качестве растворителя применялась смесь – CH₃CN/CH₂Cl₂ в соотношении 4:1 (общий объем 10 мл); $(C_2H_5)4N^+ClO4^-$ использованы как фоновые электролиты, $C_{\phi o h} = 0.1$ моль/л, $C_{B-Ba} =$ 1×10^{-3} моль/л, скорость изменения потенциала (V_{scan}) = 50 мB/с, 100 мB/с. Данные циклических вольтамперограмм обрабатывались в программе «Gammy Instruments Framework Date Acquistion Version 6.25», построение кривых выполнено с использованием Microsoft Excel (2013, 2019).

Ход реакций и индивидуальность полученных веществ контролировали с помощью TCX на пластинах Sorbfil (ImidLTD, Россия, Краснодар) в разных системах растворителей.

Разделение смесей, очистка целевых продуктов выполнены на колонках, заполненных силикагелем (Lancaster, Silicagel 60, 0.060–0.2 мм).

В работе использованы коммерчески доступные реагенты: 2-аминопиридин (Alfa Aesar), трифениламин (Sigma-Aldrich), 2,2'-(фенилимино)*бис*(этанол) (Alfa Aesar), EDOT (Clevios M 2V, Heraeus Deutschland GmbH & Co, Германия), тиофен-2-карбальдегид (Alfa Aesar), карбазол (Alfa Aesar), ацетилбромид (Sigma-Aldrich), 4-бромбензальдегид (AlfaAesar), 4-бромпцетофенон (AlfaAesar), 4-фторбензальдегид (AlfaAesar).

3.1 Синтез исходных соединений

2-(2-Имино-1,2-дигидропиридин-1-ил)уксусная кислота (1) [130].

К раствору хлоруксусной кислоты (3.67 г, 0.039 моль) в 6 мл воды при комнатной температуре прикапывали Et₃N (4.32 г, 6.1 мл, 0.046 моль), после чего перемешивали 10 мин и добавляли 2-

аминопиридин (4.32 г, 0.046 моль). Полученную коричневую реакционную массу перемешивали в течение 5 ч при 90°С, охлаждали до комнатной температуры, добавляли 4 мл этанола и дополнительно перемешивали еще 2 ч при 5°С. Выпавший осадок собирали фильтрованием, промывали на фильтре холодным этанолом (не более 20-30 мл), сушили на воздухе. Выход: 75%, белый

мелкокристаллический порошок, т.пл. 196°С. ИК-спектр (вазелиновое масло), v, см⁻¹: 1474 (C=N), 1669 (C=O), 3185 уш. (N-H), 3379 уш. (O-H).

2-Хлоримидазо[1,2-а]пиридин (2) [130].



К кипящему раствору 2-(2-имино-1,2-дигидропиридин-1-ил) уксусной кислоты **1** (4.39 г, 0.029 моль) в 32 мл толуола прикапывали POCl₃ (13.4 г, 8.2 мл, 0.09 моль), после чего кипятили 16 ч, охлаждали до комнатной температуры добавляли 100 мл холодной воды, перемешивали 15 мин, образовавшиеся слои разделяли. Водный слой нейтрализовали 10%-ным водным раствором NaOH при охлаждении ледяной

баней, выпавший серый осадок отфильтровывали, растворяли в CH₂Cl₂, сушили б/в Na₂SO₄. Фильтрат экстрагировали CH₂Cl₂ (50 мл х 4), объединенные органические слои промывали насыщенным раствором NaCl, сушили б/в Na₂SO₄, растворитель удаляли на роторном испарителе, остаток – порошок светло-желтого цвета очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент CH₂Cl₂). Выход: 62%, мелкокристаллическое белое вещество, т.пл. 74°C. Спектр ¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃), δ , м.д. (*J*, Гц): 6.83 т.д (1H, IP, *J*³ 6.9, *J*⁴ 1.2), 7.21 т.д (1H, IP *J*³ 7.5, *J*⁴ 1.5), 7.51-7.54 д (1H, IP, *J* 9.3), 8.03-8.05 д.т (1H, IP, *J*³ 6.9, *J*⁴ 1.2), 7.49 с (1H, IP). ИКспектр (вазелиновое масло) v, см⁻¹: 974, 1377, 1462, 1653, 2853.

2-Хлоримидазо[1,2-а]пиридин-3-карбальдегид (3) [216].

К раствору 2-хлоримидазо[1,2-а]пиридина 2 (2.55 г, 0.017 моль) и ДМФА (1.59 мл, 0.022 моль) в 50 мл предварительно высушенного и перегнанного хлорбензола при перемешивании прикапывали POCl₃ (5 г, 3.06 мл, 0.033 моль), реакционную массу перемешивали в течение 5 ч при 70°С, затем реакционную массу охлаждали, выливали в лед (pH=1), дважды экстрагировали CH₂Cl₂, избыток растворителя удаляли. Выход: 4.87 г (90%), белые игольчатые кристаллы, т.пл 110°С (соответствует литературным данным: 110-111°С [217]). Спектр ¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 7.18 т.д (1H, IP, *J*³ 6.9, *J*⁴ 1.2), 7.61 т.д (1H, IP, *J*³ 6.9, *J*⁴ 1.5), 7.69-7.72 д.т (1H, IP, *J*³ 9.0, *J*⁴ 1.2), 9.47-9.50 д.т (1H, IP, *J*³ 7.2, *J*⁴ 1.2), 9.98 с (1H, CHO). MS, m/z (I, %): 182 (29) [M + 2H]⁺, 181 (40) [M + H]⁺, 180 (8I7), 179 (100), 99 (18), 90 (13.5), 78 (15), 63 (10), 51 (11). ИК-спектр (вазелиновое масло), v, см⁻¹: 1708 (HC=O).

Общая методика формилирования трифениламина [135]. К смеси трифениламина (5 г, 0.02 моль) в 40 мл 1,2-дихлорэтана добавляли ДМФА (75.56 г, 80 мл, 1.02 моль) и POCl₃ (116.67 г, 70 мл, 0.76 моль) при 0°С, смесь кипятили с обратным холодильником в течение 48 ч, охлаждали до комнатной температуры, добавляли большое количество ледяной воды. Выпавший осадок фильтровали и очищали колонной хроматография с использованием смесь хлористого метилена и гексана в качестве элюента.

4-(Дифениламино)бензальдегид (4).



Выход 56%, ярко-желтое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 6.98-7.00 д (2H, Ph, *J* 8.8), 7.13-7.16 м (6H, Ph), 7.32 т (4H, Ph, *J* 8), 7.65-7.67 д (2H, Ph, *J* 8.4), 9.80 с (1H, CHO).

4,4'-Диформилтрифениламин (5).



Выход 22%, желтое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 7.16-7.18 м (3H, Ph), 7.25 т (2H, Ph, *J* 8), 7.38 т (4H, Ph, *J* 8.8), 7.75-7.77 д (4H, Ph, *J* 8.8), 9.88 с (2H, CHO).

Трис(4-формилфенил)амин (6).



Выход 9%, желтое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 7.17-7.19 д (6H, Ph, *J* 8.6), 7.77-7.79 д (6H, Ph, *J* 8.6), 9.88 с (3H, CHO).

2-[N-(2-ацетилоксиэтил)анилино]этилацетат (7) [218].

N-Фенилдиэтаноламин (25.96 г, 0,14 моль) растворяют в 200 мл сухого CH₂Cl₂ и прикапывали смесь Ac₂O (43.9 г, 40.6 мл, 0.43 моль) и пиридина (32 г, 32.7 мл, 0.4 моль,), полученную реакционную массу кипятили в течение суток, охлаждали и выливали в ледяную воду, промывали 10%-ным раствором соды, экстрагировали CH₂Cl₂, растворитель отгоняли. Выход 96%, желтое вязкое масло. ИК-спектр (вазелиновое масло), v, см⁻¹: 1738 (COCH₃).

((4-Формилфенил)азандиил)бис(этан-2,1-диил)диацетат (8) [219].



В колбу помещали 40 мл безводного ДМФА и охлаждали на ледяной бане. Далее по каплям при перемешивании добавляли хлорокись фосфора (24.6 г, 14.6 мл, 0.16 моль). Через 30 минут в колбу добавляли диацетат (37.1 г, 0,14 моль). Реакционную массу нагревали при 90°С в течение 2 часов. Затем реакционную смесь охлаждали, выливали в воду со льдом, нейтрализовали до 6-8 рН прикапыванием насыщенного раствора ацетата натрия, после этого экстрагировали этилацетатом. Объединенные

экстракты промывали водой, сушили сульфатом магния, затем концентрировали. Остаток очищали колоночной хроматографией. Выход 66%, бежевое кристаллическое вещество, т.пл. 39°C Спектр ¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃), δ , м.д. (*J*, Гц): 2.03 с (6H, OCH₃), 3.70 т (4H, 2NCH₂, *J* 6.2), 4.27 т (4H, 2OCH₂, *J* 6.2), 6.80-6.82 д (2H, Ph, *J* 8.9), 7.72-7.75 д (2H, Ph, *J* 9), 9.75 с (1H, CHO). ИК-спектр (вазелиновое масло), v, см⁻¹: 1737 (COCH₃), 1675 (CHO).

4-(Ди(2-гидроксиэтил)амино)бензальдегид (9) [219].



Смесь 4-[*N*,*N*-ди(2ацетоксиэтил)амино]бензальдегида (10 г, 34 ммоль), 150 мл метанола и карбоната натрия (10.9 г, 102 ммоль) перемешивали при комнатной температуре в течении суток. По окончании реакции добавляли несколько капель 1М HCl, после чего метанол отгоняли. Остаток экстрагировали хлороформом,

органические слои сушили сульфатом магния и концентрировали при пониженном давлении. Продукт очищали колоночной хроматографией (элюент этил ацетат). Выход 90%, желтое вязкое масло. Спектр ¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 3.59 уш.с (2H, OH), 3.66 т (4H, 2NCH₂, *J* 6.2), 4,27 т (4H, 2OCH₂, *J* 6.2), 6.80-6.82 д (2H, Ph, *J* 8.9), 7.72-7.75 д (2H, Ph, *J* 9), 9.75 с (1H, CHO). ИК-спектр (CHCl₃), v, см⁻¹: 3374 (OH), 1675 (CHO).

4-(Бис(2-((трет-бутилдиметилсилил)окси)этил)амино)бензальдегид (10) [220].



Смесь 4-(*N*,*N*- (2-гидроксиэтил)амино)бензальдегида (28 г, 85 ммоль), имидазола (29.6 г, 0.435 моль), трет-бутилдиметилсилилхлорида (32.8 г, 0,217 моль) и 65 мл ДМФА перемешивали при комнатной температуре 12 часов, затем реакционную массу выливали в воду и экстрагировали гексаном. Объединенные органические слои промывали водой четыре раза, чтобы полностью удалить ДМФА и имидазол.

Гексан сушили сульфатом магния и концентрировали на роторном испарителе. Продукт очищали колоночной хроматографией (EtOAc:Hex (1:7)). Выход 79%, темно-коричневое вязкое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 0.02 с (12H, 4SiCH₃), 0.86 с (18H, 6CCH₃), 3.66 т (4H, 2NCH₂, *J* 6.2), 4,27 т (4H, 2OCH₂, *J* 6.2), 6.80-6.82 д (2H, Ph, *J* 8.9), 7.72-7.75 д (2H, Ph, *J* 9), 9.75 с (1H, CHO).

Формилирование 3,4-этилендиокситиофена [139]. К раствору 3,4-этилендиокситиофена (5.3 мл, 7.1 г, 0.05 моль) в сухом 1,2-ДХЭ (50 мл) при комнатной температуре добавляли сухой диметилформамид (3.8 мл, 3.66 г, 0.05 моль), затем при перемешивании и охлаждении в течение получаса прикапывали POCl₃ (4.5 мл, 7.67 г, 0.05 моль). По окончании смешения реагентов реакционную массу нагревали в течение 5 ч при t≤80°C, охлаждали ледяной водой и добавляли по каплям 10 мл воды, перемешивали ещё 30 мин, выливали в ледяную воду (500 мл) и подкисляли конц. HCl (30 мл), оставляли стоять при комнатной температуре в течение ночи. Выпавший осадок отфильтровывали, к остатку снова добавляли HCl (10 мл). Выпавший осадок отфильтровывали из метанола.

3,4-Этилендиокситиофен-2-карбальдегид (11)



Выход 36%, светло-серое кристаллическое вещество, т.пл. 140–141°С (соответствует литературным данным 142°С [142]). Спектр ¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 4.27 м (2H, OCH₂), 4.35 м (2H, OCH₂), 6.78 с (1H, Th), 9.90 с (1H, -CHO).

3,4-Этилендиокситиофен-2,5-дикарбальдегид (12) (получен по методике получения 3,4этилендиокситиофен-2-карбальдегида).



этилендиокситиофен-2-карбальдегида). Выход 21%, светло-серое кристаллическое вещество, т.пл. 138–139°С (соответствует литературным данным 141°С [142]). Спектр ¹Н ЯМР (400 МГц,

СDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 4.55 с (4H, 2OCH₂), 10.04 с (2H, 2CHO).

5-Бром-3,4-этилендиокситиофен -2-карбальдегид (13) [140].

Br S O

В колбу помещали 3,4-этилендиокситиофен-2-карбальдегид (5.1 г, 0.03 моль), бромсукцинимид (5.34 г, 0.03 моль), 230 мл тетрагидрофурана, перемешивали в

темноте в течении трех суток, растворитель отгоняли, остаток выливали в лёд, выпавший осадок отфильтровывали. Получали светло-желтые кристаллы. Выход 87%, т.пл 149-152°С, Спектр ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 4.36 м (4H, 2 CH₂O), 9.92 с (1H, CHO). ИК-спектр (вазелиновое масло) (v см⁻¹): 1644 (С=О). Масс спектр, *m/z* (%):[M⁺+2H] (100) 249.9, [M⁺+H] (81.4) 248.9, [M⁺] (97.3) 247.9, [M⁺-2H] (71.3) 246.9, 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).

Ter(EDOT)3 дикарбальдегид (14).



В двугорлую колбу помещали 5-бром-3,4-этилендиокситиофен-2карбальдегид (0.5 г, 0.002 моль), EDOT (0.14 г, 0.31 мл, 0.001 моль), Pd(PPh₃)₄ (0.49 г, 0.00042 моль), 0.01 моль K₂CO₃ (1.38 г, 0.01 моль) и 20 мл ДМФА. Реакционную массу нагревали при перемешивании в течение 14 ч

при температуре 80°С в атмосфере аргона, после чего охлаждали, отфильтровывали, осадок тщательно промывали хлороформом. Фильтрат промывали водой для удаления ДМФА. Органические слои сушили сульфатом натрия и концентрировали при пониженном давлении. Продукт очищали колоночной хроматографией (элюент гексан – этилацетат, 9:1). Выход 48%. Спектр ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃), δ , м.д. (*J*, Гц): 4.39 уш.с (12H, 3OCH₂CH₂O), 9.89 с (2H, 2CHO). Найдено, %: С 50.08; Н 2.84; S 20.01. С₂₀H₁₄O₈S₃. Вычислено, %: С 50.20; Н 2.95; S 20.10. *M* 478.52.

Общая методика получения метилкетонов 15-16 [141]. Смесь *n*-бромацетофенона (0.40 г, 0.002 моль) / (0.80 г 0.004 моль), EDOT (0.28 г, 0.21 мл, 0.002 моль), Pd(PPh₃)₄ (0.24 г, 0.00021 моль), K₂CO₃ (0.35 г, 0.0025 моль) и 10 мл ДМФА нагревали при перемешивании в течение 14 ч при 80 °C в атмосфере аргона, после чего охлаждали, отфильтровывали, осадок тщательно промывали хлороформом, фильтрат промывали водой для удаления ДМФА, органические слои сушили Na₂SO₄. Продукт очищали колоночной хроматографией (элюент гексан–этилацетат, 9:1).

2-(4-Ацетилфенил)-3,4-этилендиокситиофен (15).



Выход 65 %, желтое кристаллическое вещество, т.пл. 116 °C (соответствует литературным данным: 118°C [141]). Спектр ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 2.59 с (3H, COCH₃), 4.24-4.27 м (2H, OCH₂CH₂O), 4.33-4.36 м (2H, OCH₂CH₂O), 6.39 с (1H, Th), 7.77-7.80 д (2H, Ph, *J* 8.7), 7.91-7.94 д (2H, Ph, *J*

8.7). ИК-спектр (вазелиновое масло), v, см⁻¹: 1673 (С=О). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн}, %): 261 (13) [М+1Н]⁺, 260 (77) [М]⁺, 246 (15), 245 (100), 163 (24), 161 (12), 120 (21).

2,5-Ди(4-ацетилфенил)-3,4-этилендиокситиофен (16).



Выход 34 %, желтое кристаллическое вещество, т.пл. 180°С. Спектр ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 2.60 с (6H, 2COCH3), 4.41 с (4H, OCH₂CH₂O), 7.83 д (4H, Ph, *J* 8.7), 7.83 д (4H, Ph, *J* 8.7). ИК спектр (вазелиновое масло), v, cm⁻¹: 1661 (C=O).1678 (C=O).

Общая методика получения метилкетонов 17-18 [142]. К раствору 3,4-этилендиокситиофена (3.13 г, 2.4 мл, 0.022 моль) в сухом CH₂Cl₂ (2 мл) добавляли 0.25 М раствор уксусного ангидрида в сухом CH₂Cl₂ (114.5 мл) и 0.25 М раствор SnCl₄ в сухом CH₂Cl₂ (114.5 мл, 0.0286 моль), смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Реакционную массу красного цвета выливали в ледяную воду, содержащую уксусную кислоту (50 мл). Органический слой отделяли, водную фазу экстрагировали хлористым метиленом (3×50 мл).

Объединённые органические слои промывали водой до pH = 7.0 промывных вод. Растворитель отгоняли, остаток очищали перекристаллизацией из смеси CH₂Cl₂–гексан (1:4).

2-Ацетил-3,4-этилендиокситиофен (17).



Выход 32%, светло-серое кристаллическое вещество, т.пл. 199–200°С (гексан) (соответствует литературным данным: 101–102°С [142]). Спектр ¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 2.59 с (3H, COCH₃), 4.23-4.25 м (2H, OCH₂CH₂O), 4.34-4.38 м (2H, OCH₂CH₂O), 6.64 с (1H, Th).

2,5-Диацетил-3,4-этилендиокситиофен (18). Выход 17%, серое кристаллическое вещество, т.пл. 199–200°С (гексан) (соответствует литературным данным: 199–200°С [142]. _{H₃C, CH₃, CH₃, CH₄, CDCl₃), δ, м.д.: 2.53 с (6H, 2COCH3), 4.40 с (4H, 2 OCH₂CH₂O).}

2-Ацетилтиофен (19) [143].



К нагретой до 70°С смеси тиофена (100 г, 95 мл, 1.19 моль) и Ac₂O (44.91 г, 42 мл, 0.42 моль) при перемешивании добавляли ортофосфорную кислоту (4.0 г, 2.1 мл, 0.04 моль). Температура реакционной массы быстро поднималась до 90°С, после

чего смесь кипятили с обратным холодильником (96-97°С) в течение двух часов, охлаждали до 50°С и добавляли 200 мл воды. Смесь интенсивно перемешивали в течение 5 минут. После охлаждения органический слой отделяли и промывали 200 мл 1%-ного раствора NaHCO₃ до рH=10 промывных вод, избыток тиофена отгоняли при атмосферном давлении, продукт перегоняли при пониженном давлении. Выход 82%, бледно-желая жидкость, т.кип 130°С (соответствует литературным данным: 128-131°С [221]).

2-Ацетил-5-бромтиофен (20) [144].

Ви СН₃ К 2-бромтиофену (10.3 мл, 16.3 г, 0.1 моль) при комнатной температуре добавляли уксусный ангидрид (9.4 мл, 10.21 г, 0.1 моль) и 70% раствор HClO₄ (1 мл). Реакционную массу оставляли на 5 ч, к полученному твёрдому веществу приливали холодную воду, осадок отфильтровывали и сушили на воздухе, очищали перекристаллизацией из EtOH. Выход 93%, светло-бежевое кристаллическое вещество, т.пл. 94-95°С (соответствует литературным данным: 94°С [144]). Спектр ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 2.49 с (3H, CH₃), 7.08-7. 09 д (1H, Th, *J* 4.2), 7.40-7.41 д (1H, Th, *J* 4.2).

Общая методика получения *N*-алкилкабазола. [222]. К суспензии карбазола (0.05 моль) добавляли бромалкан (0,2 моль), 100 мл ДМСО и NaOH (20 г, 0.5 моль). Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре 48 часов. Реакционную массу выливали в холодную воду и экстрагировали CH₂Cl₂. Водный слой подкисляли и снова экстрагировали CH₂Cl₂. Объединенные органические слои сушили над безводным Mg₂SO₄, растворитель отгоняли.

9-Этил-9Н-карбазол (21).



Выход 85%, светло-бежевое аморфное вещество, т.пл 68-70°С (соответствует литературным данным: 69-70°С [223]). Спектр ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 1.30 т (3H, CH₃, *J* 6.9), 4.34-4.42 м (2H, CH₂), 7.13 т (2H, Cz, *J* 7.2), 7.38 т (2H, Cz, *J* 7.2), 7.47 д.д (2H, Cz, *J* 7.2), 8.05 д (2H, Cz, *J* 7.2).

9-(2-Этилгексил)-9Н-карбазол (22).



Выход 68%, вязкое вещество темно-желтого цвета. Спектр ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 0.85 м (6H, 2CH₃), 1.13-1.29 м (8H, 4CH₂), 1.92 м (1H, CH, *J* 6.0), 3.98, 3.99 д (2H, CH₂N, *J* 7.2), 7.15, 7.17 д (2H, Cz, *J* 8.4), 7.47, 7.50 м (4H, Cz), 8.1 м (2H, Cz).

9-(2-Бромэтил)-9Н-карбазол (23).



Выход 46%, белое кристаллическое вещество, т.пл 136-138°С Спектр ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 3.73 т (2H, CH₂, *J* 7.5), 4.75 т (2H, CH₂ *J* 7.5), 7.22-7.27 м (2H, Cz), 7.39-7.49 м (4H, Cz), 8.04-8.06 д (2H, Cz, J 7.1).

9-Гексил-9Н-карбазол (24).

Выход 80%, аморфное вещество белого цвета, т.пл 59-60°С (соответствует литературным данным: 59-60°С [224]). Спектр ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, C6H13 Гц): 0.79 т (3H, CH₃, J 6.9), 1.22-1.25 м (6H, CH₂), 1.78 м (2H, CH₂CH₂N), 4.19 т (2H, СH₂N, J 6.9), 7.14 т (2H, Cz, J 7.8), 7.30-7.32 д (2H, Cz, J 8.1), 7.38 т (2H, Cz, J 6.9), 8.01-8.03 д (2H, Cz, *J* 8.1).

9-Гексадецил-9Н-карбазол (25).

Выход 73%, белое аморфное твердое вещество, т. пл. 56-58°С (соответствует литературным данным: 57°С [225]. Спектр ¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): Ċ₁₆H₃₃ 0.86 т (3H, CH₃, J 6.9), 1.23-1.40 м (26H, 13CH₂), 1.86-1.91 м (2H, <u>CH₂CH₂N)</u>, 4.33 т (2H, CH₂N, J 6.9), 7.15 т (2H, Cz, J 7.8), 7.30-7.32 д (2H, Cz, J 8.1), 7.38 т (2H, Cz, J 6.9), 8.00-8.02 д (2H, Cz, J 8.1 Гц).

З-ацетил-9-алкил-9Н-карбазолов Общая методика получения [226]. К раствору соответствующего *N*-алкилкарбазола (0.02моль) и ДМФА (0.026моль) в хлорбензоле (40 мл) при перемешивании прикапывали POCl₃ (0.04моль). Реакционную массу перемешивали при температуре 65-70°С в течение 5 ч. Затем охлажденную до комнатной температуры реакционную смесь выливали в 200 мл воды и экстрагировали продукт CH₂Cl₂. Органические слои объединяли, промывали водой и раствором NaHCO₃. Растворитель упаривали, вязкий остаток промывали гексаном.

З-Ацетил-9-этил-9Н-карбазол (26).



Выход 72%, бледно-желтое кристаллическое вещество, т. пл. 115-116°C (соответствует литературным данным: 114-116°С [227]). Спектр ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃), δ, м.д. (J, Гц): 1.45 т (3H, CH₃, J 7.2), 2.72 с (3H, COCH₃), 4.37-4.41 кв (2H, CH₂), 7.28 т (1H, Cz, J 7.2), 7.41-7.43 д (1H, Cz, J 8.7), 7.43-7.75 д (1H, Cz, J 9.0), 7.51 т (1H, Cz, J 7.2), 8.12-8.14 д.д (1H, Cz, J³ 8.7, J⁴ 1.5), 8.15-8.16 д (1H, Cz, J 8.4), 8.74 с (1Н, Сz). ИК спектр (вазелиновое масло), v, см-1: 1661 (СОСН₃).

З-Ацетил-9-(2-этилгексил)-9Н-карбазол (27).



Выход 64%, аморфное вещество коричневого цвета. Спектр ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃), б, м.д. (*J*, Гц): 0.84 т (3H, CH₃, *J* 7.5), 0.92 т (3H, CH₃, *J* 7.5), 1.20–1.37 м (8H, 4CH₂), 2.03-2.05 м (1H, CH), 2.71 с (3H, COCH₃), 4.13-4.15 д (2H, NCH₂, *J* 7.5), 7.24-7.32 м (4Н, Сz), 8.11-8.14 м (2Н, Сz), 8.72 с (1Н, Сz) (соответствует литературным данным [228]). ИК спектр (вазелиновое масло), *v*, см⁻¹: 1671 (С=О).

З-Ацетил-9-(2-бромэтил)-9Н-карбазол (28).



Выход 54%, светло-бежевое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃), δ, м.д. (J, Гц): 2.73 с (3H, COCH₃), 3.70 т (2H, CH₂, J 7.2), 4.74 т (2H, CH2, J 7.2), 7.33 т (1H, Cz, J 8.1), 7.44-7.46 д (2H, Cz, J 8.4), 7.51-7.53 д (1H, Cz, J 8.1), 8.15 т (2H, Cz, J 8.4), 8.74 с (1H, Cz). ИК спектр (вазелиновое масло),

v, см⁻¹: 1672 (С=О).

З-Ацетил-9-гексил-9Н-карбазол (29). Выход 49%, вязкое вещество темно-желтого цвета.

Ċ6H13

Спектр ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 0.81 т (3H, CH₃, *J* 6.9), 1.25-1.28 м (6H, CH₂), 1.78-1.81 м (2H, CH₂CH₂N), 2.70 с (3H, COCH₃), 4.34 т (2H, CH₂N, J 6.9), 7.24 т (2H, Cz, J 8.1), 7.36-7.38 д (1H, Cz, J 8.6), 7.48-7.50 д (1H, Cz, J 8.6), 8.15-8.18 м (2H, Cz, J 8.4), 8.72 с (1H, Cz) (соответствует литературным

данным [229]).

З-Ацетил9-гексадецил-9Н-карбазол (30).



Выход 63%, серо-бежевое аморфное вещество. т.пл 64-66°С. Спектр ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃), б, м.д. (*J*, Гц): 0.85 т (3H, CH₃, *J* 6.8), 1.22–1.37 м (26H, 13CH₂), 1.83–1.89 м (2H, CH₂CH₂N), 2.71 с (3H, COCH₃), 4.29-4.32 м (2H, CH₂N), 7.28 т (1Н, Сz, J 8.6), 7.38-7.40 д (2Н, Сz, J 8.6), 7.41-7.43 д (1Н, Сz, J 8.2), 8.10-

8.15 м (2H, Cz), 8.73 с (1H, Cz).

3,6-Диацетил-9-этил-9Н-карбазол (31).



Выход 19 %, светло-желтое кристаллическое вещество, т.пл 183-185°С (соответствует литературным данным 180-182°С [230]). Спектр ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃), б, м.д. (*J*, Гц): 1.46 т (3H, CH₃, *J* 7.2), 2.73 с (6H, COCH₃), 4.43-4.46 м (2H, CH₂), 7.43-7.45 д (2H, Cz, J 8.2 Гц), 8.16-8.18 д (2H, Cz, J 8.2), 8.78 c (2H, Cz).

3,6-Диацетил-9-(2-этилгексил)-9Н-карбазол H-C

(32). Выход 13 %, светло-желтое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃), δ , м.д. (*J*, Гц): 0.84 т (3H, CH₃, J 7,2), 0.91т (3H, CH₃, J 7.2 Гц), 1.22-1.41 м (8H, 4CH₂), 2.05 м (1H, CH), 2.74 с (6H, 2СОСН₃), 4.20-4.21 д (2H, NCH₂, J 7.2 Гц), 7.42-7.44 д (2H, Cz, J 8.6 Гц), 8.14-8.16 д (2H, Cz, J 8.2), 8.78 уш.с (2H, Cz). ИК спектр (вазелиновое масло), v, cm⁻¹: 1668 (C=O). Найдено, %: С 79.11; Н 7.91; N 3.73. C₂₄H₂₉NO₂. Вычислено, %: С 79.30; Н 8.04; N 3.85. *М* 363.49.

Общая методика синтеза β-хлор-β-арилпроп-2-еналей (33-37, 43) [134, 145]. POCl₃ (3.36 г, 2.05 мл, 22.21 ммоль) медленно добавляли к ДМФА (2.16 г, 2.29 мл, 29.62 ммоль) при 0°С, после чего смесь перемешивали при этой же температуре в течение часа 10 мин., затем прикапывали раствор соответствующего метилкетона (6.17 ммоль) в ДМФА (10 мл), не прекращая перемешивания. По окончании смешивания реагентов реакционную массу нагревали в течение 3 ч при 60⁰C, охлаждали до комнатной температуры и медленно выливали в 10%-ный водный раствор ацетата натрия. Добавлением ацетата натрия добивались того, полученной массы составил 4. Выделившийся β-хлор-β-арилпропеналь чтобы pН отфильтровывали, промывали водой и использовали для дальнейших превращений без дополнительной очистки.

3-(4-(2,3-Дигидротиено[3,4-b][1,4]диоксин-5-ил)фенил)-3-хлорпроп-2-еналь (33).



Выход 68%, кристаллическое вещество оранжевого цвета. Спектр ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃), б, м.д. (*J*, Гц): 4.34 с (4H, OCH₂CH₂O), 6.69 с (1H, Th), 6.70-6.72 д (1H, ClC=CH, J 6.6), 7.78-7.81 д (2H, Ph, J 9), 7.87-7.89 д (2H, Ph, J 9), 10.21-10.24 д (1H, CHO, J 6.6). ИК спектр (CHCl₃), v, cm⁻¹: 1655 (C=O).

3-(5-Бромтиофен-2-ил)-3-хлорпроп-2-еналь (34).



Выход 66%, коричневое аморфное вещество, Спектр ¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д. (Ј, Гц): 6.98-6.70 д (1Н, ClC=CH, J 6.2), 7.18-7.19 д (1Н, Th, J 4), 7.34-7.35 д (1H, Th, J 4), 9.61-9.64 д (1H, CHO, J 6.6).

3-Хлор-3-(9-этил-9Н-карбазол-3-ил)проп-2-еналь (35).



Выход 84%, темно-оранжевое аморфное вещество, т.пл. 61°С. Спектр ¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 1.15 т (3H, CH₃, *J* 7.2), 4.36-4.38 м (2H, NCH₂), 6.76-6.78 д (1H, ClC=CH, *J* 7.2), 7.29 т (1H, Cz, *J* 8), 7.41 т (2H, Cz, *J* 8.2), 7.51 т (1H, Cz, *J* 8.2), 7.84-7.86 д (1H, Cz, *J* 8.8), 8.11-8.13 д (1H, Cz, *J* 7.8), 8.54 с (1H, Cz), 10.24-10.26 д (1H, CHO, *J* 6.8).

3-Хлор-3-(9-(2-этилгексил)-9Н-карбазол-3-ил)проп-2-еналь (36).



Выход 71%, аморфное вещество коричневого цвета. Спектр ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 0.84 т (3H, CH₃, *J* 7.2), 0.90 т (3H, CH₃, *J* 7.2), 1.21–1.39 м (8H, 4CH₂), 2.04-2.06 м (1H, CH), 4.14–4.16 д (2H, NCH₂, *J* 7.2), 6.78-6.81 д (1H, CIC=CH, *J* 6.9), 7.18–7.23 т (1H, Cz, *J* 6.9), 7.36-7.39 д (2H, Cz, *J* 7.8), 7.42 т (1H, Cz, *J* 6.6), 8.07-8.09 д (2H, Cz, *J* 7.8), 8.55 уш.с (1H, Cz), 10.23-10.26 д (1H, CHO, *J* 6.9). ИК спектр (CHCl₃), v, cm⁻¹: 1662 (C=O).

3-[9-Гексадецил-9Н-карбазол-3-ил)]-3-хлорпроп-2-еналь (37).



Выход 86%, темно-оранжевое аморфное вещество, т.пл. 61°С Спектр ¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 0.87 т (3H, CH₃, *J* 7. 2), 1.22–1.37 м (26H, 13CH₂), 1.83–1.89 м (2H, <u>CH₂CH₂N</u>), 4.23-4.32 м (2H, NCH₂), 6.77-6.79 д (1H, ClCH=CH, *J* 7.2), 7.29 т (1H, Cz, *J* 8), 7.42 т (1H, Cz, *J* 8.6), 7.50-7.60 м (2H, Cz), 7.84-7.86 д (1H, Cz, *J* 8.8), 8.12-8.14 д (1H, Cz, *J* 7.6), 8.55 с

(1H, Cz), 10.24-10.26 д (1H, CHO, J 6.8). Найдено, %: С 77.67; Н 8.78; N 2.79. С₃₁H₄₂ClNO. Вычислено, %: С 77.55; Н 8.82; N 2.92. *М* 480.13.

3-(5-(9-Гексадецил-9Н-карбазол-3-ил)тиофен-2-ил)-3-хлорпроп-2-еналь (43).



Выход 82%, темно-красное аморфное вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 0.85 т (3H, CH₃, *J* 7. 2), 1.22–1.40 м (26H, 13CH₂), 1.84– 1.89 м (2H, <u>CH₂CH₂N), 4.30 т (2H, NCH₂, *J* 7. 2), 6.58-6.60 д (1H, ClCH=CH, *J* 6.8), 7.26-7.28 д (1H, Cz, *J* 7.6), 7.35-7.36 д (1H, Th, *J* 4.4), 7.39-7.41 д (1H, Cz, *J* 8.8), 7.47-7.51 м (2H, Cz), 7.66-7.67 д (1H, Th, *J* 4), 7.70-7.72 д.д (1H, Cz, *J*³ 8.8, *J*⁴ 1.6), 8.11-8.13 д (1H, Cz, *J* 7.6), 8.54 с (1H, Cz), 10.13-10.15 д (1H, CHO,</u>

J 6.8).

Общая методика синтеза арилтиенилэтанонов (38-42, 44) [134,145]. К раствору Na₂S 9H₂O (2.14 г, 8.91 ммоль) в ДМФА (40 мл) добавляли 5.94 ммоль соответствующего пропеналя, полученного на первой стадии. Реакционную массу перемешивали при 60°С в течение 3ч, затем при этой же температуре к реакционной массе добавляли водный раствор K₂CO₃ (0.82 г, 5.94 ммоль в 1 мл воды), после чего реакционную массу перемешивали еще 10 мин при этой же температуре (60°С), охлаждали до комнатной температуры и выливали в воду, образовавшийся отфильтровывали, на фильтре осадок промывали водой И очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент хлористый метилен).

1-(5-(4-(2,3-Дигидротиено[3,4-b][1,4]диоксин-5-ил)фенил)тиофен-2-ил)этанон (38).



Выход 69%, темно-оранжевое кристаллическое вещество, т.пл. 130°С. Спектр ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 2.57 с (3H, COCH₃), 4.23-4.31 м (4H, OCH₂CH₂O), 6.68 с (1H, Th), 7.36-7.37 д (1H, Th, *J* 3.9), 7.66-7.67 д (1H, Th, *J* 3.6), 7.67-7.70 д (2H, Ph, *J* 8.1), 7.82-7.85 д (2H, Ph, *J* 8.4).

1-(5'-Бром-[2,2'-битиофен]-5-ил)этанон (39).



Выход 74%, желтое кристаллическое вещество. , т.пл 161-162°С (соответствует литературным данным 160-161°С [231]). Спектр ¹Н ЯМР (400

МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 2.52 с (3H, COCH₃),7.01-7.02 д (1H, Th, *J* 4), 7.08-7.09 д (1H, Th, *J* 3.6), 7.46-7.47 д (1H, Th, *J* 4), 7.54-7.55 д (1H, Th, *J* 4).

1-(5-(9-Этил-9Н-карбазол-3-ил)тиофен-2-ил)этанон (40).



Выход 61%, желтое кристаллическое вещество, т.пл. 86-87°С (соответствует литературным данным 160-161°С [233]). Спектр ¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 1.45 т (3H, CH₃, *J* 7.2), 2.57 с (3H, COCH₃), 4.29-4.31 кв (2H, NCH₂, *J* 7. 2), 7.25-7.26 д (1H, Cz, *J* 7.6), 7.35-7.36 д (1H, Th, *J* 4), 7.40-7.42 д (1H, Cz, *J* 8.8), 7.47-7.51 м (2H, Cz), 7.67-7.68 д (1H, Th,

J 4), 7.75-7.78 д.д (1H, Cz, J³ 8.8, J⁴ 1.6), 8.11-8.13 д (1H, Cz, J 7.6), 8.38 с (1H, Cz). ИК спектр (CHCl₃), v, cm⁻¹: 1661 (C=O).

1-(5-(9-(2-Этилгексил)-9Н-карбазол-3-ил)тиофен-2-ил)этанон (41).



Выход 83%, аморфное вещество темно-коричневого цвета. Спектр ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 0.83–0.93 м (6H, CH₃), 1.24–1.39 м (8H, 4CH₂), 2.04-2.06 м (1H, CH), 2.56 с (3H, COCH₃), 4.14-4.16 кв (2H, NCH₂, *J* 7.5), 7.18–7.23 т (1H, Cz, *J* 6.9), 7.35-7.36 д (1H, Th, *J* 4.2), 7.34–7.40 м (1H, Cz), 7.42-7.44 д (2H, Cz, *J* 8.1), 7.67-7.68 д (1H, Th, *J* 3.9), 8.07-8.10 д (2H,

Cz, J 8.1), 8.37 с (1H, Cz). ИК, v, см⁻¹: 1650 (C=O).

1-(5-(9-Гексадецил-9Н-карбазол-3-ил)тиофен-2-ил)этанон (42).



Выход 82%, желто-зеленое кристаллическое вещество, т.пл. 96-98°С. Спектр ¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 0.86 т (3H, CH₃, *J* 6.8 Гц), 1.22–1.37 м (26H, 13CH₂), 1.83–1.89 м (2H, <u>CH₂CH₂N</u>), 2.57 с (3H, COCH₃), 4.26-4.31 м (2H, NCH₂), 7.26-7.28 м (1H, Cz), 7.34-7.35 д (1H, Th, *J* 4), 7.38-7.41 д (2H, Cz, *J* 8.4), 7.47 т (1H, Cz, *J* 8.4), 7.66-7.67 д (1H, Th, *J* 4), 7.73-7.76 д.д (1H, Cz, *J*³

8.4, *J*⁴ 1.6), 8.10-8.12 д (1H, Cz, *J* 7.6), 8.36 с (1H, Cz). Найдено, %: С 79.29; Н 8.56; N 2.62; S 6.09. С₃₄H₄₅NOS. Вычислено, %: С 79.17; Н 8.79; N 2.72; S 6.22. *M* 515.80.

1-(5'-(9-Гексадецил-9Н-карбазол-3-ил)-[2,2'-битиофен]-5-ил)этан-1-он (42).



Выход 59%, темно-желтое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃), δ , м.д. (*J*, Гц): 0.86 т (3H, CH₃, *J* 6.8 Гц), 1.22–1.40 м (26H, 13CH₂), 1.83–1.89 м (2H, <u>CH₂</u>CH₂N), 2.54 с (3H, COCH₃), 4.26-4.31 м (2H, NCH₂), 7.18-7.19 д.д (1H, Th, *J*³ 4, *J*⁴ 0.8), 7.27-7.28 д.д (1H, Th, *J*³ 4, *J*⁴ 0.8), 7.30-7.31 д.д (1H, Th, *J*³ 4, *J*⁴ 0.8), 7.38-7.40 д (2H, Cz, *J* 8), 7.45-7.50 м (2H, Cz), 7.59-7.60 д.д (1H, Th, *J*³ 4, *J*⁴ 0.8 Гц), 7.69-7.71 д.д (1H, Cz, *J*³ 8.8

Гц, *J*⁴ 1.2), 8.11-8.13 д (1Н, Сz, *J* 7.6), 8.30 с (1Н, Сz).

3.2 Синтез халконов

Общая методика синтеза 1,3-дизамещенных проп-2-ен-1-онов (46-68, 73-76, 85, 86). Выполнено по методике близкой к [233]. К раствору альдегида (0.001 моль) и кетона (0.001 моль) в 25 мл C₂H₅OH приливали 25 мл 10 %-ного раствора КОН в C₂H₅OH, перемешивали 12 ч (в случае халкона **86** – кипятили 12 ч), после охлаждения выливали в воду, осадок отфильтровывали. Высушенный осадок очищали колоночной хроматографией на силикагеле с использованием различных элюентов.

3-(4-Бромфенил)-1-(9-этил-9Н-карбазол-3-ил)проп-2-ен-1-он (45).



Выход 57%, желтое кристаллическое вещество, т.пл. 129-130°С (соответствует литературным данным: 128-131°С [233]. Спектр ¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 1.46 т (3H, CH₃, *J* 7.2), 4.40-4.44

кв (2H, CH₂, *J* 7.2), 7.11-7.14 д (1H, CH=CHCO, *J* 15.9), 7.45–7.56 м (4H, Cz, 2H, Ph), 7.65-7.69 д (1H, CH=CHCO, *J* 15.9), 7.76-7.78 д (1H, Cz, *J* 8.2), 8.12-8.14 д (1H, Cz, *J* 7.6), 8.23-8.24 д (2H, Ph, *J* 8.8), 8.83 с (1H, Cz). Масс-спектр, *m*/*z* (*I*_{отн}, %): 406.1 (21), 404.05 (34), 403.3 (99) [M]⁺, 390.1 (28), 388 (30), 377 (17), 362 (16), 222.1 (37), 179.1 (28), 154.5 (43), 102 (17).

1-(Тиофен-2-ил)-3-фенилпроп-2-ен-1-он (46).

Выход 82%, бледно-желтое кристаллическое вещество, т.пл. 69-70°С (соответствует литературным данным: 68-70°С [234]). Спектр ¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 7.18 т (1H, Th, *J* 4), 7.43-7.46 м (2H, Ph), 7.51-7.54 м (1H, Ph), 7.54-7.57 д (1H, CH=CHCO, *J* 15.3), 7.64-7.65 д.д (1H, Th, *J*³ 4, *J*⁴ 0.8), 7.78-7.79 д.д. (1H, Th, *J*³ 4, *J*⁴ 0.8), 7.54-7.57 д (1H, CH=CHCO, *J* 15.3), 7.97-8.03 м (2H, Ph). ИК-спектр (вазелиновое масло), v, см⁻¹: 1640 (C=O).

1-(Тиофен-2-ил)-3-(4-фторфенил)проп-2-ен-1-он (47).

Выход 91%, бледно-желтое кристаллическое вещество, т.пл. 69-70°С (соответствует литературным данным: 68-70°С [235]). Спектр ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 7.08-7.11 д.д (2H, Ph, *J*³ 8.4, *J*⁴ 1.8), 7.19 т (1H, Th, *J* 3.9), 7.31-7.37 д (1H, CH=CHCO, *J* 15.6), 7.61-7.64 д.д (1 H, Ph, *J*³ 8.7, *J*⁴ 2.1), 7.63-7.68 д.д (1H, Th, *J*³ 4.2, *J*⁴ 0.9), 7.78-7.84 д (1H, CH=CHCO, *J* 15.6), 7.84-7.86 д.д (1H, Th, *J*³ 3.9, *J*⁴ 0.9). ИК-спектр (вазелиновое масло), v, см⁻¹: 1644 (C=O).

1,3-Ди(2-тиофен-2-ил)проп-2-ен-1-он (48).

Выход 83%, желтое кристаллическое вещество, т.пл. 99-100°С (соответствует литературным данным: 98-99°С [236]). Спектр ¹Н ЯМР (300 МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 7.08 т (1H, Th, *J* 4.3), 7.16 т (1H, Th, *J* 3.6), 7.22-7.26 д (1H,

СН=СНСО, *J* 15.6), 7.34-7.35 д (1H, Th, *J* 3.6), 7.40-7.41 д (1H, Th, *J* 4.3), 7.65-7.66 д (1H, Th, *J* 4.6), 7.82-7.83 д (1H, Th, *J* 3.6), 7.95-8.02 д (1H, CH=CHCO, *J* 15.6). ИК-спектр (вазелиновое масло), v, см⁻¹: 1636 (С=О).

3-(Тиофен-2-ил)-1-(9-этил-9Н-карбазол-3-ил)проп-2-ен-1-он (49).

Выход 45%, желтое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 1.46 т (3H, CH₃, *J* 7.2), 4.37-4.43 кв (2H, CH₂, *J* 7.2), 7.09 т (1H, Th, *J* 4.4), 7.30 т (1H, Cz, *J* 8.2), 7.36-7.37 д (1H, Th, *J* 4.4), 7.39-7.40

д (1H, Th, *J* 4), 7.43-7.45 д (2H, Cz, *J* 7.6), 7.49-7.51 д (1H, Cz, *J* 7.6), 7.54-7.58 д (1H, CH=CHCO, *J* 15.3), 7.97-8.01 д (1H, CH=CHCO, *J* 15.3), 8.18-8.20 д (2H, Cz, *J* 8.4), 8.81 с (1H, Cz).

1-(9-Гексадецил-9Н-карбазол-3-ил)-3-(тиофен-2-ил)-проп-2ен-1-он (50).

Выход 45%, желтое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400 МГц, Спент, СDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 0.85 т (3H, CH₃, *J* 6.8 Гц), 1.17–1.31 м (26H, 13CH₂), 1.51–1.57 м (2H, <u>CH₂CH₂N)</u>, 4.30 т (2H, NCH₂, *J* 7.2), 7.10 т (1H, Th, *J* 3.6), 7.30-7.32 д (2H, Cz, *J* 8.4), 7.41-7.42 д (2H, Th, *J* 4.6), 7.43-7.45 м (2H, Cz), 7.51-7.55 д (1H, CH=CHCO, *J* 15.2), 7.57-7.59 д.д (1H, Cz, *J*³ 8.8, *J*⁴ 2), 7.98-8.03 д (1H, CH=CHCO, *J* 15.2), 7.57-7.59 д.д (1H, Cz, *J*³ 8.8, *J*⁴ 2), 8.73 с (1H, Cz). ИК-спектр (вазелиновое масло), v, см⁻¹: 1645 (C=O).

1-[9-(Гексадецил-9*Н*-карбазол-3-ил)]-3-[(2-хлоримидазо[1,2-а]пиридин-3-ил)]-проп-2-ен-1-



Выход: 40%, желтое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400, МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 0.86 т (3H, CH₃, *J* 7.2), 1.22-1.37 м (26H, 13CH₂), 1.87-

1.92 м (2H, <u>CH</u>₂CH₂N), 4.33 т (2H, NCH₂, *J* 7.2), 7.06 т (1H, IP, *J* 6.8), 7.30 т (1H, Cz, *J* 7.6), 7.38 т (1Н, Сz, J 8.8), 7.42-7.52 м (2Н, СН=СНСО, 1Н, IР), 7.63-7.65 д (1Н, Сz, J 8.8), 8.11-8.13 д (2Н, Сz, J 6.8), 8.18 т (1H, IP, J 7.6), 8.23-8.25 д (1H, Cz, J 8), 8.39-8.41 д (1H, IP, J 6.8), 8.86 с (1H, Cz). Найдено, %: С 76.67; Н 7.66; N 6.89. С₃₈Н₄₆СlN₃О. Вычислено, %: С 76.55; Н 7.78; N 7.05. М 596.26.

1-{5-[9-(Гексадецил-9Н-карбазол-3-ил)тиофен-2-ил]}-3-(2-хлоримидазо[1,2-а]пиридин-3ил)-проп-2-ен-1-он (52).



Выход: 21%, желто-оранжевое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400, МГц, CDCl₃), б, м.д. (J, Гц): 0.86 т (3H, CH₃, J 7.2 Гц), 1.22-1.36 м (26H, 13CH₂), 1.63–1.68 м (2H, <u>CH₂CH₂N)</u>, 4.20 т (2H, NCH₂, J 5.6), 7.06 т (1H, IP, J 6.8), 7.40-7.44 м (2H, IP), 7.43-7.44 д (1H, Th, J 4.4),

7.42-7.51 м (2H, Cz), 7.62-7.64 д (1H, Cz, J 8.8), 7.67-7.70 м (2H, Cz), 7.78-7.81 д.д (1H, Cz, J³ 8.8, J⁴ 2), 7.80-7.84 д (1H, CH=CHCO, J 14.4), 7.87-7.88 д (1H, Th, J 4), 8.03-8.07 д (1H, CH=CHCO, J 15.5), 8.39-8.41 д (1H, IP, J 6.8), 8.86 с (1H, Cz). Найдено, %: С 74.48; Н 7.09; N 6.02; S 4.55. С₄₂Н₄₈СlN₃OS. Вычислено, %: С 74.36; Н 7.13; N 6.19; S 4.73. *М* 678.38.

1-(2,3-Дигидротиено[3,4-b][1,4]диоксин-5-ил)-3-(2-хлоримидазо[1,2-а]пиридин-3-ил)-проп-2-ен-1-он (53).



Выход: 44%, желтое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400, МГц, CDCl₃), б, м.д. (*J*, Гц): 4.26-4.28 м (2H, OCH₂CH₂O), 4.42-4.44 м (2H, ОСН₂СН₂О), 6.74 с (1H, Th), 6.98-7.01 д (1H, CH=CHCO, J 15.6), 7.03 т (1H, IP, J 6.8), 7.29-7.34 д (1H, CH=CHCO, J 15.9), 7.36-7.38 м (1H, IP), 7.60-7.62 д

(1Н, ІР, *J* 7.8), 8.34-8.35 д (1Н, ІР, *J* 6.8).

3-(4-(Дифениламино)фенил)-1-(9-этил-9Н-карбазол-3-ил)проп-2-ен-1-он (54).



Выход: 44%, желтое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400, МГц, CDCl₃), δ, м.д. (J, Гц): 1.41 т (3H, CH₃, J 7.2), 4.32-4.37 м (2H, CH₂), 6.96-7.05 м (5H, Ph), 7.08-7.10 д (2H, Ph J 8.8), 7.18-7.25 м (2H, Cz, 5H, Ph), 7.38-7.40 д (2H, Cz, J 8.6), 7.58-7.10 д (2H, Ph J 8.8), 7.54-7.58 д (1H,

СН=СНСО, J 15.9), 7.75-7.79 д (1Н, СН=СНСО, J 15.6), 8.11-8.16 м (2Н, Сz), 8.76 с (1Н, Сz).

3-(2,3-Дигидротиено[3,4-b][1,4]диоксин-5-ил)-1-(4-фторфенил)проп-2-ен-1-он (55).



Выход: 60%, желтое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (300, МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 4.24-4.26 м (2H, OCH₂CH₂O), 4.31-4.33 м (2H, OCH₂CH₂O), 6.58 с (1H, Th), 7.10 т (2H, Ph, J 8.8), 7.75-7.79 д (1H, CH=CHCO, J 15.6), 7.84-7.88 д (1Н, СН=СНСО, *J* 15.6), 8.17 т (2Н, Ph, *J* 8.8).

1-(4-Бромфенил)-3-(2,3-дигидротиено[3,4-b][1,4]диоксин-5-ил)проп-2-ен-1-он (56).

o o Br
3

Выход: 65%, желтое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400, МГц, CDCl₃), б, м.д. (*J*, Гц): 4.22-4.24 м (2H, OCH₂CH₂O), 4.32-4.34 м (2H, ОСН₂СН₂О), 6.47 с (1H, Th), 7.22-7.26 д (1H, CH=CHCO, J 15.6), 7.59-7.61 д

(2H, Ph, J 8.4), 7.78-7.84 д (1H, CH=CHCO, J 15.6), 7.82-7.84 д (2H, Ph, J 8.8). ИК-спектр (вазелиновое масло), v, см⁻¹: 1650 (С=О).

1,3-Бис(2,3-дигидротиено[3,4-b[1,4]диоксин-5-ил)проп-2-ен-1-он (57).



Выход: 48%, желтое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (300, МГц, CDCl₃), б, м.д. (*J*, Гц): 4.21-4.26 м (4H, OCH₂CH₂O), 4.34-4.41 м (4H, OCH₂CH₂O), 6.42 с (1H, Th), 6.67 с (1H, Th), 7.34-7.38 д (1H, CH=CHCO, J 15.2), 7.84-7.89 д (1Н, СН=СНСО, *J* 15.2).

3-(2,3-Дигидротиено[3,4-b][1,4]диоксин-5-ил)-1-(тиофен-2-ил)проп-2-ен-1-он (58).

Выход: 55%, желтое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400, МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 4.22-4.25 м (2H, OCH₂CH₂O), 4.32-4.35 м (2H, OCH₂CH₂O), 6.47 с (1H, Th), 7.10 т (1H, Th, J 4), 7.19-7.23 д (1H, CH=CHCO, J 15.2), 7.61-7.62 д (1H, Th, J 4), 7.79-7.80 д (1H, Th, J 3.6), 7.82-7.86 д (1H, CH=CHCO, J 15.2). ИК-спектр (вазелиновое масло), v, см⁻¹: 1635 (С=О).

1-(5-Бром-тиофен-2-ил)-3-(3,4-этилендиокситиофен-2-ил)проп-2-ен-1-он (59).



Выход: 76%, желтое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400, МГц, CDCl₃), б, м.д. (*J*, Гц): 4.23-4.26 м (2H, OCH₂CH₂O), 4.32-4.35 м (2H, ОСН₂СН₂О), 6.48 с (1H, Th), 7.18-7.23 д (1H, CO-CH=CH, J 15.0), 7.63 д (1H, Th, J 4.4), 7.79 д (1H, Th, J 3.9), 7.82-7.87 д (1H, CO-CH=CH, J 15.3). ИК-спектр

(вазелиновое масло), v, см⁻¹: 1635 (С=О).

3-(2,3-Дигидротиено[3,4-b][1,4]диоксин-5-ил)-1-(9-этил-9Н-карбазол-3-ил)проп-2-ен-1-он (60).



Выход: 76%, ярко-желтое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (300, МГц, CDCl₃), б, м.д. (*J*, Гц): 1.37 т (3H, CH₃, *J* 7.2), 4.24-4.35 м (4H, ОСН₂СН₂О, 2H, CH₂), 6.46 с (1H, Th), 7.29 т (1H, Cz, J 8.2), 7.43-7.45 м (1Н, Сz), 7.45-7.48 д (1Н, СН=СНСО, J 15.3), 7.49-7.51 м (1Н, Сz), 7.56-7.58

д (1H, Cz, J 8.2), 7.65-7.67 д (1H, Cz, J 8.2), 7.74-7.77 д (1H, CH=CHCO, J 15.6), 7.91-7.93 д (1H, $Cz, J^3 8.8, J^4 1.6), 8.51 c (1H, Cz).$

3-(2,3-Дигидротиено[3,4-b][1,4]диоксин-5-ил)-1-(9-(2-этилгексил)-9Н-карбазол-3-ил)проп-2ен-1-он (61).



Выход 66%, темно-оранжевое кристаллическое вещество, т.пл. 95°С. Спектр ¹Н ЯМР (300, МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 0.85 т (3H, CH₃, *J* 7.2), 0.92 т (3H, СН₃, J 7.5), 1.25–1.39 м (8Н, 4СН₂), 2.04-2.06 м (1Н, СН), 4.18-4.21д (2Н, CH₂N, J 7.8), 4.25-4.27 м (2H, OCH₂CH₂O), 4.35-4.37 м (2H, OCH₂CH₂O), 6.47 с (1H, Th), 7.30 т (1H, Cz, J 7.8), 7.41-7.44 д (2H, Cz, J 8.4), 7.50 т (1H, Cz, J

7.2), 7.52-7.57 д (1Н, СН=СН(С=О), J 15), 7.89-7.94 д (1Н, СН=СН(С=О), J 15.3), 8.17, 8.20 д (2H, Cz, J 8.4), 8.81 с (1H, Cz). ИК-спектр (вазелиновое масло), v, см⁻¹: 1645 (С=О).

1-(9-(2-Бромэтил)-9Н-карбазол-3-ил)-3-(2,3-дигидротиено[3,4-b][1,4]диоксин-5-ил)-проп-2ен-1-он (62).



Выход 32%, оранжевое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (300, МГц, CDCl₃), б, м.д. (*J*, Гц): 3.61 т (2H, CH₂Br, *J* 6.6), 4.22-4.24 м (2H, CH₂N), 4.25-4.27 м (2H, OCH₂CH₂O), 4.32-4.36 м (2H, OCH₂CH₂O), 6.47 с (1Н, Тh), 7.32 т (1Н, Сz, J 8.4), 7.50 т (1Н, Сz, J 8.4), 7.65-7.67 д (2Н, Сz, J 8.7) 7.88-7.93 д (1H, CH=CHCO, J 15.3), 8.12-8.15 д (2H, Cz, J 8.4), 8.71-8.76 д (1H, CH=CHCO, J

15), 8.80 с (1H, Cz). ИК-спектр (вазелиновое масло), v, см⁻¹: 1641(С=О).

1-(9-Гексадецил-9Н-карбазол-3-ил)-3-(2,3-дигидротиено[3,4-b][1,4]диоксин-5-ил)-проп-2ен-1-он (63).



Выход: 46%, ярко-желтое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400, МГц, CDCl₃), б, м.д. (*J*, Гц): 0.91 т (3H, CH₃, *J* 7.2), 1.26-1.35 м (26H, 13CH₂), 1.87-1.90 м (2H, <u>CH₂CH₂N)</u>, 4.30-4.34 м (2H, CH₂N), 4.29-4.34 м (2H, OCH₂CH₂O), 4.39-4.41 м (2H, OCH₂CH₂O), 6.51 с (1H,

Th), 7.33-7-35 д (2H, Cz, J 8.8), 7.41-7.44 м (2H, Cz), 7.55 д (1H, CH=CHCO, J 15.2), 7.61 д.д (1H,

Сz, J³ 8.8, J⁴ 2), 7.94 д (1H, CH=CHCO, J 15.2), 8.17 д.д (1H, Cz, J³ 8.8, J⁴ 1.6), 8.71 с (1H, Cz). ИК-спектр (вазелиновое масло), v, см⁻¹: 1645 (C=O).

3-(2,3-Дигидротиено[3,4-b][1,4]диоксин-5-ил)-1-(5-(4-(2,3-дигидротиено[3,4-b][1,4]диоксин-5-ил)фенил)тиофен-2-ил)проп-2-ен-1-он (64).

Выход: 18%, коричневое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (300, МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 4.26–4.28 м (4H, OCH₂CH₂O), 4.33–4.36 м (4H, OCH₂CH₂O), 6.25 с (1H, Th), 6.36 с (1H, Th), 7.31-7.33

д (2H, Ph, *J* 7.6), 7.50-7.52 д (1H, Th, *J* 3.9), 7.59-7.64 д (1H, CH=CHCO, *J* 16.2), 7.68-7.69 д (1H, Th, *J* 3.9), 7.78-7.80 д (2H, Ph, *J* 8.7), 7.92-7.95 д (1H, CH=CHCO, *J* 15.3). ИК-спектр (вазелиновое масло), v, см⁻¹: 1658 (C=O).

3-(2,3-Дигидротиено[3,4-b][1,4]диоксин-5-ил)-1-(5-(9-(2-этилгексил)-9*Н*-карбазол-3-ил)тиофен-2-ил)проп-2-ен-1-он (65).



Выход: 43%, темно-оранжевое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (300, МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 0.89 т (6H, CH₃), 1.54 м (8H, 4CH₂), 2.04-2.06 д (2H, CH₂N, *J* 6.3), 4.14-4.19 д (1H, CH), 4.24–4.27 м (2H, OCH₂CH₂O), 4.35–4.37 м (2H, OCH₂CH₂O), 6.24 с (1H, Th), 7.22–7.28 м (1H, Cz), 7.37-41 м

(1H, Cz), 7.39-7.41 д (1H, Th, *J* 4.2), 7.40-7.41 д (2H, Cz, *J*8.4), 7.55-7.60 д (1H, CH=CHCO, *J* 15.6), 7.80-7.82 д (1H, Th, *J* 4.5), 7.85-7.90 д (1H, CH=CHCO, *J* 15.3), 8.12-8.14 д (2H, Cz, *J* 7.2), 8.40 с (1H, Cz).

1-(5-(9-Гексадецил-9*Н*-карбазол-3-ил)тиофен-2-ил)-3-(2,3-дигидротиено[3,4-b][1,4]диоксин-5-ил)проп-2-ен-1-он (66).



Выход: 41%, темно-оранжевое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400, МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 0.87-0.91 м (3H, CH₃), 1.23-1.34 м (26H, 13CH₂), 1.88-1.90 м (2H, <u>CH₂CH₂N)</u>, 4.27–4.30 м (2H, OCH₂CH₂O), 4.35 т (2H, CH₂N, *J* 7.3), 4.38–4.40 м (2H, OCH₂CH₂O), 6.51

с (1H, Th), 7.29–7.32 м (2H, Cz), 7.42-7.45 м (2H, Cz, 1H, CH=CHCO), 7.51 т (1H, Cz, *J* 7.2), 7.82-7.83 д (2H, Th, *J* 4), 7.83-7.92 д (1H, CH=CHCO, *J* 15.6), 8.15-8.16 д (2H, Cz, *J* 7.6), 8.43 с (1H, Cz).

1-(4-Аминофенил)-3-(тиен-2-ил)проп-2-ен-1-он (67).



Выход: 64%, желтое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (300, МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 4.14 уш.с (2H, NH₂), 6.67-6.69 д (2H, Ph, *J* 8.7), 7.06 т (1H, Th, *J* 3.6), 7.31-7.38 м (1H, Th, 1H, CH=CHCO), 7.87-7.93 м (1H,

Th, 2H, Ph, 1H, CH=CHCO). ИК-спектр (вазелиновое масло), v, см⁻¹: 3450 (NH₂), 1625 (C=O).

1-(4-Аминофенил)-3-(2,3-дигидротиено[3,4-b][1,4]диоксин-5-ил)проп-2-ен-1-он (68).



Выход: 73%, желтое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (300, МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 4.10 с (2H, NH₂), 4.23-4.28 м (2H, OCH₂CH₂O), 4.32-4.36 м (2H, OCH₂CH₂O), 6.43 с (1H, Th), 6.68-7.00 д (2H, Ph, *J* 8.7), 7.29-7.34 д (1H, CH=CHCO, *J* 15.3), 7.78-7.83 д (1H, CH=CHCO, *J* 15.0), 7.87-7.89 д (2H,

Ph, J 8.7). ИК-спектр (вазелиновое масло), v, см⁻¹: 3447 (NH₂), 1639 (С=О).

3-(4-(*N*,*N*-Ди(2-гидроксиэтил)амино)фенил)-1-(2,3-дигидротиено[3,4-b][1,4]диоксин-5-ил)проп-2-ен-он (73).



Выход: 66%, красное кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400,
МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 2.73 с (2H, OH), 3.67 т (4H, CH₂N, *J* 5), 3.92 т (4H, CH₂O, *J* 5.2), 4.23-4.28 м (2H, OCH₂CH₂O), 4.40-4.43 м (2H, OCH₂CH₂O), 6.69 с (1H, Th), 6.71-6.73 д (2H, Ph, *J* 8.8), 7.44-7.48 д (1H,

СН=СНСО, *J* 15.2), 7.51-7.51 д (2H, Ph, *J* 8.8), 7.44-7.48 д (1H, CH=CHCO, *J* 15.2). ИК-спектр (вазелиновое масло), v, см⁻¹: 1619 (С=О), 3299 (ОН). Найдено, %: С 60.78; H 5.64; N 3.73; S 8.54. С₁₉H₂₁NO₅S. Вычислено, %: С 60.55; H 5.86; N 3.34; S 8.26. *M* 375.44.

1-(5-Бромтиофен-2-ил)-3-(4-(N,N-ди(2-гидроксиэтил)амино)фенил)проп-2-ен-он (74).



Выход: 68%, темно-красное кристаллическое вещество Спектр ¹Н ЯМР (400, МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 2.66 с (2H, OH), 3.67 т (4H, CH₂N, *J* 4.8), 3.91 т (4H, CH₂O, *J* 5.2), 6.70-6.72 д (2H, Ph, *J* 8.8), 7.08-7.12 д (1H, CH=CHCO, *J* 15.2), 7.11-7.12 д (1H, Th, *J* 4), 7.49-7.51 д (2H, Ph, *J* 8.8),

7.53-7.54 д (1H, Th, J 4), 7.76-7.80 д (1H, CH=CHCO, J 15.2). ИК-спектр (вазелиновое масло), v, см⁻¹: 1626 (C=O), 3336 (OH). Найдено, %: C 51.52; H 4.58; N 3.53; S 8.09. С₁₇Н₁₈BrNO₃S. Вычислено, %: C 51.69; H 4.47; N 3.36; S 8.17. *M* 396.30.

3-(4-(N,N-Ди(2-гидроксиэтил)амино)фенил)-1-(9-этил-9Н-карбазол-3-ил)проп-2-ен-он (75).



Выход: 52%, ярко-оранжевое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400, МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 1.46 т (3H, CH₃, *J* 7.2), 3.06 с (2H, OH), 3.66 т (4H, CH₂N, *J* 5), 3.91 т (4H, CH₂O, *J* 5.2), 4.36-4.40 кв (2H, NCH₂, *J* 7.2), 6.72-6.74 д (2H, Ph, *J* 8.8), 7.29 т (1H, Cz, *J* 8), 7.42-

7.44 д (2H, Ph, J 8.3), 7.48-7.50 д.д (1H, Cz, J³ 7.2, J⁴ 1.2), 7.53-7.56 д (1H, CH=CHCO, J 15.2), 7.56-7.58 д (2H, Cz, J 8), 7.79-7.83 д (1H, CH=CHCO, J 15.2), 8.19 т.д (2H, Cz, J³ 8.2, J⁴1.2), 8.81 д (1H, Cz, J⁴ 1.6). ИК-спектр (вазелиновое масло), v, см⁻¹: 1659 (C=O), 3182, 3320 (OH). Найдено %: С 75.68; Н 6.59; N 6.54. Вычислено, %: С 75.89; Н 6.41; N 6.32. *M* 428.53.

3-(4-(*N*,*N*-Ди(2-гидроксиэтил)амино)фенил)-1-(5-(9-этил-9*H*-карбазол-3-ил)тиофен-2-ил)проп-2-ен-1-он (76).



Выход: 40%, темно-красное кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400, МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 1.45 т (3H, CH₃, *J* 7.2), 3.35 с (2H, OH), 3.70 т (4H, CH₂N, *J* 5), 3.92 т (4H, CH₂O, *J* 5.2), 4.20-4.24 кв (2H, NCH₂, *J* 7.2), 7.27-7.29 д (1H, Cz, *J* 7.6), 7.30-7.34 д (1H,

СН=СНСО, *J* 15.2), 7.41-7.43 д (2H, Ph, *J* 8.8), 7.50-7.52 м (2H, Cz, 1H, Th), 7.60-7.62 д (2H, Ph, *J* 8.8), 7.68-7.70 м (2H, Cz), 7.79-7.83 д (1H, CH=CHCO, *J* 15.6), 7.83-7.84 д (1H, Th, *J* 4), 8.12-8.14 д (1H, Cz, *J* 7.6), 8.40 с (1H, Cz). ИК-спектр (вазелиновое масло), v, см⁻¹: 1627 (С=О), 3400 (OH). Найдено, %: С 72.91; Н 5.92; N 5.49; S 6.28. Вычислено, %: 72.74; Н 5.63; N 5.58; S 6.04. *M* 510.65.

3-Оксо-4-(3-(9-этил-9Н-карбазол-3-ил)проп-1-ен-1-ил)бензальдегид (85).



Выход: 48%, ярко-желтое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400, МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 1.48 т (3H, CH₃, *J* 7.2), 4.39-4.45 кв (2H, NCH₂, *J* 7.2), 7.31 т (1H, Cz, *J* 7.6), 7.44-7.48 м (2H, Cz), 7.52 т (1H, Cz, *J* 7.2), 7.82-7.86 д (2H, CH=CHCO, *J* 15.6), 7.84-7.86 д (2H, Ph, *J* 8.8), 7.93-

7.95 д (2H, Ph, *J* 8.8), 8.18-8.20 д (1H, Cz, *J* 7.2), 8.21-8.23 д.д (1H, Cz, *J*³ 8.4, *J*⁴1.6), 8.83 с (1H, Cz), 10.05 с (1H, CHO). ИК-спектр (вазелиновое масло), v, см⁻¹: 1655, 1693 (С=О).

3-(4-(3-Оксо-3-(тиофен-2-ил)проп-1-ен-1-ил)фенил)-1-(9-этил-9Н-карбазол-3-ил)проп-2-ен-1-он (86).



Выход: 17%, темно-желтое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400, МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 1.50 т (3H, CH₃, *J* 7.2), 4.44-4.48 кв (2H, NCH₂, *J* 7.2), 7.13 т (1H, Th, *J* 3.6), 7.35 т (1H, Cz, *J* 7.2), 7.42-7.58 м (2H, Cz, 2H, Ph, 2H, Th), 7.83-7.87 д (2H, CH=CHCO, *J*

15.2), 7.91-7.98 м (2H, CH=CHCO, *J* 15.2, 2H, Ph), 8.24-8.26 д (1H, Cz, *J* 7.2), 8.27-8.29 д.д (2H, Cz, *J*³ 8.4, *J*⁴1.6), 8.89 с (1H, Cz).

Общая методика получения иминов 69, 70 [148]. Смесь 4-аминоацетофенона (0.14 г, 0.001 моль) и альдегида (0.001 моль) кипятили в течение 6 часов в сухом этаноле (50 мл). Раствор оставляли для охлаждениядо комнатной температуры, образовавшийся твердый осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили и перекристаллизовывали из этанола.

1-(4-[(Тиофен-2-илметилен)амино]фенил)этанон (69).



Выход: 14%, желтое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (300, МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 2.58 с (3H, CH₃), 7.13 т (1H, Th, *J* 3.6), 7.23-7.24 д (2H, Ph, *J* 8.8), 7.46-7.47 д (1H, Th, *J* 4), 7.59-7.60 д (1H, Th, *J* 3.6), 7.84-7.86 д (2H, Ph, *J* 8.8), 8.18 с (1H, CH=N).

1-[4-(((2,3-Дигидротиено[3,4-b][1,4]диоксин-5-ил)метилен)амино)фенил]этанон (70).



Выход: 20%, темно-желтое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (300, МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 2.59 с (3H, CH₃), 3.82 м (2H, OCH₂CH₂O), 4.25 м (2H, OCH₂CH₂O), 6.84 с (1H, Th), 7.20-7.22 д (2H, Ph, *J* 8.7), 7.78 с (1H, CH=N), 7.99-8.01 д (2H, Ph, *J* 8.7). ИК-спектр (вазелиновое масло), v, см⁻¹: 1659 (C=N), 1677 (C=O).

Получение пирролил-производных (71-72) [149]. Соответствующий первичный амин **69** или **70** (0.005 моль) растворяли в минимальном количестве уксусной кислоты. К полученному раствору прибавляли 2,5-диметокситетрагидрофуран (0.66 г, 0.65 мл, 0.005 моль). Реакционную массу кипятили в течение 1ч с обратным холодильником. По окончании реакции смесь выливали в холодную воду и экстрагировали CH₂Cl₂, органические слои объединяли и промывали водой, насыщенным раствором NaHCO₃ и снова водой, сушили безводным Na₂SO₄, растворитель упаривали. Образовавшийся темный осадок очищали на хроматографической колонке с силикагелем, элюент хлористый метилен – гексан (1:1).

1-(4-(1Н-Пиррол-1-ил)фенил)-3-(тиофен-2-ил)проп-2-ен-1-он (71).

Выход: 62%, темно-желтое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (300, МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 6.39 т (2H, Руг, *J* 2.4), 7.09 т (1H, Th, *J* 3.6), 7.17 т (2H, Руг, *J* 2.4), 7.31-7.37 м (1H, Th, 1H, CH=CHCO), 7.42-7.43 д (1H, Th, *J* 5.1), 7.48-7.50 д (2H, Ph, *J* 8.7), 7.94-7.99 д (1H, CH=CHCO, *J* 15.3), 8.08 д (2H, Ph, *J* 8.7). Масс-

спектр, m/z (I, %): 279.00 [M⁺] (100.0), (C₁₇H₁₃NOS, M_{расч.} 279.36). ИК-спектр (вазелиновое масло), v, см⁻¹: 1650 (C=O).

3-(2,3-Дигидротиено[3,4-b][1,4]диоксин-5-ил)-1-(4-(1Н-пиррол-1-ил)фенил)проп-2-ен-1-он



(72). Выход: 62%, темно-оранжевое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (300, МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 4.23-4.27 м (2H, OCH₂CH₂O), 4.32-4.36 м (2H, OCH₂CH₂O), 6.39 т (2H, Pyr, *J* 2), 6.50 с (1H, Th), 7.17 т (2H, Pyr, *J* 2.3), 7.31-7.36 д (1H, CH=CHCO, *J* 15.3), 7.47-7.49 д (2H, Ph, *J* 8.7), 7.84-

7.89 д (1H, CH=CHCO, *J* 15), 8.08 д (2H, Ph, *J* 8.4). Масс-спектр, *m/z* (*I*, %): 337.08 [M⁺] (100.0), (C₁₉H₁₅NO₃S, M_{расч.} 337.39). ИК-спектр (вазелиновое масло), v, см⁻¹: 1650 (C=O).

Общая методика синтеза *бис*-проп-2-ен-1-онов (77-84, 89, 90, 93). Выполнено по методике близкой к [233]. К раствору диальдегида (0.001 моль) и кетона (0.002 моль) в 25 мл C₂H₅OH приливали 25 мл 10 %-ного раствора КОН в C₂H₅OH, перемешивали 18 ч при комнатной температуре, выливали в воду, осадок отфильтровывали. Высушенный осадок очищали колоночной хроматографией на силикагеле с использованием различных элюентов.

3,3'-(1,4-Фенилен)бис(1-(2,3-дигидротиено[3,4-b][1,4]диоксин-5-ил)проп-2-ен-1-он) (77).



Выход 62 %, светло-оранжевое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400, МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 4.26-4.28 м (4H, OCH₂CH₂O), 4.42-4.50 м (4H, OCH₂CH₂O), 6.74 с (2H, Th), 7.65 уш.с (4H, Ph), 7.64-7.68 д (2H, CH=CHCO, *J* 14.8), 7.80-7.84 д (2H, CH=CHCO, *J* 15.6). ИК-

спектр (вазелиновое масло), v, см⁻¹: 1653 (С=О).Найдено, %: 61.85; Н 3.73; S 13.57. С₂₄Н₁₈О₆S₂. Вычислено, %: С 61.79; Н 3.89; S 13.75. *М* 466.53.

3,3'-(1,4-Фенилен)бис(1-(5-бромтиофен-2-ил)проп-2-ен-1-он) (78).



Выход 75 %, желтое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400, МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 7.45-7.46 д (2H, Th, *J* 4.2), 7.74-7.78 д (2H, CH=CHCO, *J* 15.6), 7.81-7.85 д (2H, CH=CHCO, *J* 15.6), 7.65 с (4H, Ph), 8.13-8.14 д (2H, Th, *J* 4.2).

3,3'-(1,4-Фенилен)бис(1-(9-этил-9H-карбазол-3-ил)проп-2-ен-1-он) (79).



Выход 78 %, ярко-желтое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400, МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 1.48 т (6H, CH₃, *J* 7.2), 4.38-4.42 кв (4H, NCH₂, *J* 7.2), 7.31 т (2H, Cz, *J* 7.6), 7.44-7.54 м (6H, Cz), 7.76 с (4H, Ph), 7.79-7.83 д (2H, CH=CHCO, *J* 15.6), 7.87-7.91 д (2H, CH=CHCO, *J* 15.6), 8.19-8.21 д (2H, Cz, *J* 7.6), 8.23-8.25 д.д (2H, Cz,

 J^3 8.8, J^4 2), 8.86 c (2H, Cz).

3,3'-(1,4-Фенилен)бис(1-(9-гексил-9H-карбазол-3-ил)проп-2-ен-1-он) (80).



Выход 51 %, ярко-желтое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400, МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 0.86 т (6H, CH₃, *J* 7.2), 1.24-1.40 м (12H, CH₂), 1.81 п (4H, <u>CH₂CH₂N</u>, *J* 7.2), 4.33 т (4H, CH₂N, *J* 7.2), 7.30 т (2H, Cz, *J* 8), 7.42-7.54 м (4H, Cz, 2H, CH=CHCO,), 7.76-7.78 д (2H, Ph, *J* 8.8), 7.85-7.87 д (4H, Cz, *J* 8.6), 8.15-8.17 д (2H, Ph, *J* 8.8), 8.16-

8.20 д (2H, CH=CHCO, *J* 15.6), 8.21-8.23 д.д (2H, Cz, *J*³ 8.8, *J*⁴ 2), 8.83 с (2H, Cz).

3,3'-(1,4-Фенилен)бис(1-(9-гексадецил-9*Н*-карбазол-3-ил)проп-2-ен-1-он) (81).



Выход 82 %, ярко-желтое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400, МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 0.90 т (6H, CH₃, *J* 7.2), 1.27-1.43 м (52H, 13CH₂), 1.90-1.97 п (4H, <u>CH₂CH₂N</u>, *J* 7.2), 4.38 т (4H, CH₂N, *J* 7.2), 7.35 т (2H, Cz, *J* 8), 7.47-7.56 м (6H, Cz), 7.80 с (4H, Ph), 7.83-7.84 д (2H, CH=CHCO, *J* 15.6), 7.91-7.95 д (2H, CH=CHCO, *J* 15.6), 8.23-8.25 д (2H, Cz, *J* 8), 8.26-8.26 д.д (2H, Cz, *J*³ 8.8, *J*⁴ 1.6), 8.89 с (2H, Cz).

3,3'-(1,4-Фенилен)*бис*(**1-(5'-бром-[2,2'-битиофен]-5-ил)проп-2-ен-1-он)** (**82**). Выход 53 %, темно-желтое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400, МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 6.97-7.03 м (2H, Th, 2H, Ph), 7.38-7.40 м (2H, Th, 2H, Ph), 7.46-7.47 д (4H, Th, *J* 4.2), 8.34-8.38 д (2H, CH=CHCO, *J* 15.6), 8.38-8.42 д (2H, CH=CHCO, *J* 15.6).

3,3'-(1,4-Фенилен)бис(1-(5-(9-гексадецил-9H-карбазол-3-ил)тиофен-2-ил)проп-2-ен-1-он)



(83). Выход 67 %, темно-оранжевое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400, МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 0.86-0.94 м (6H, CH₃), 1.22-1.39 м (48H, 13CH₂), 1.65-1.70 м (4H, <u>CH₂CH₂CH₂CH₂N)</u>, 1.86-1.89 м (4H, <u>CH₂CH₂N)</u>, 4.19-4.22 м (2H, CH₂N), 4.27-4.34 м (2H, CH₂N), 7.40-7.41 д (2H, Th, *J* 3.6), 7.49-7.52 м (4H, Cz), 7.67-7.71 м (4H, Cz, 2H, CH=CHCO), 7.78 с (4H, Ph), 7.79-7.81 д.д (2H, Cz, *J*³ 8.4, *J*⁴ 1.6), 7.84-7.88 д (2H,

СН=СНСО, J 15.2), 7.88-7.89 д (2Н, Th, J 3.6), 8.12-8.14 д (2Н, Сz, J 8), 8.41 с (2Н, Сz).

3,3'-(1,4-Фенилен)*бис*(1-(5'-(9-гексадецил-9*Н*-карбазол-3-ил)-[2,2'-битиофен]-5-ил)проп-2ен-1-он) (84).



Выход 70 %, красное кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400, МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 0.84-0.87 м (6H, CH₃), 1.20-1.44 м (52H, 13CH₂), 1.84-1.88 м (4H, <u>CH₂CH₂N)</u>, 4.24-4.32 м (4H, CH₂N), 7.28-7.29 д (4H, Th, *J* 4), 7.35-7.36 д (2H, Th, *J* 4), 7.38-7.40 д (4H, Cz, *J* 8.2), 7.45-7.49 м (4H, Cz), 7.69 с (4H, Ph), 7.74-7.78 д (2H, CH=CHCO, *J* 15.6), 7.78-7.79 д (2H, Th, *J* 4), 7.82-7.86 д (2H, CH=CHCO, *J* 15.6), 8.12-8.14 д (4H, Cz, *J* 8), 8.41 с (2H, Cz).

3,3'-(2,3-Дигидро[3,4-*b*][1,4]диоксин-5,7-диил)*бис*(1-(4-(2,3-дигидротиено[3,4-*b*][1,4]диоксин-5-ил)фенил)проп-2-ен-1-он) (89).



Выход 32 %, светло-оранжевое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (300, МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 4.70 м (8H, OCH₂CH₂O), 4.73 м (4H, OCH₂CH₂O), 7.23-7.28 д (1H, CH=CHCO, *J* 14.4), 7.24-7.26 д (2H, Ph, *J* 8.7), 7.32-7.36 д (1H, CH=CHCO, *J* 14.7), 7.34-7.36 д (2H, Ph, *J* 8.7), 7.44 с (1H, Th), 7.47 с (1H, Th), 7.48-7.50 д (2H, Ph, *J*

8.7, 7.49-7.52 д (1H, CH=CHCO, *J* 14.4), 7.53-7.56 д (1H, CH=CHCO, *J* 14.4), 7.54-7.56 д (2H, Ph, *J* 8.7). ИК-спектр (вазелиновое масло), v, см⁻¹: 1649 (C=O). Найдено, %: C 63.26; H 3.78; S 13.93. С₃₆H₂₆O₈S₃. Вычислено, %: C 63.33; H 3.84; S 14.09. *M* 682.78.

3,3'-(2,2',2'',3,3',3''-Гексагидро[5,5':7',5''-тертиено[3,4-*b*][1,4]диоксин]-7,7''-диил)*бис*(1-(тиофен-2-ил)проп-2-ен-1-он) (90).



Выход 37 %, темно-красное кристаллическое вещество, т.пл. 240°С. Спектр ¹Н ЯМР (300, МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 4.26–4.28 м (6H, OCH₂CH₂O), 4.38–4.42 м (6H, OCH₂CH₂O), 7.11-7.15 д (2H, CH=CHCO, *J* 15), 7.14–7.16 м (2H, Th), 7.61-7.62 д (2H, Th, *J* 3.9),

7.80-7.81 д (2H, Th, *J* 3.9), 7.91-7.95 д (2H, CH=CHCO, *J* 15). ИК-спектр (вазелиновое масло), v, см⁻¹: 1632 (C=O). Найдено, %: C 55.25; H 3.08; S 22.89. C₃₂H₂₂O₈S₅. Вычислено, %: C 55.31; H 3.19; S 23.07. *M* 694.84.

3,3'-((Фенилазандиил)бис(4,1-фенилен))бис(1-(9-этил-9*Н*-карбазол-3-ил)проп-2-ен-1-он) (93).



Выход 55 %, ярко-оранжевое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400, МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 0.87-0.93 м (6H, CH₃), 4.17-4.25 м (2H, NCH₂), 4.38-4.44 кв (2H, NCH₂, *J* 7.2), 7.11-7.13 м (5H, Ph), 7.28-7.40 м (4H, Cz), 7.44-7.47 м

(2H, Cz), 7.50-7.52 м (2H, Cz), 7.60-7.62 д (4H, Ph, *J* 8.8), 7.64-7.68 д (2H, CH=CHCO, *J* 15.6), 7.72-7.74 д (4H, Ph, *J* 8.8), 7.82-7.86 д (2H, CH=CHCO, *J* 15.6), 8.18-8.20 д.д (2H, Cz, *J*³ 8.8, *J*⁴ 1.6), 8.21-8.23 д (2H, Cz, *J*³ 8.8, *J*⁴ 1.6), 8.87 с (2H, Cz).

Общая методика синтеза *бис*-проп-2-ен-1-онов (87, 88, 91, 92). Выполнено по методике близкой к [218]. К раствору альдегида (0.002 моль) и дикетона (0.001 моль) в 25 мл C₂H₅OH приливали 25 мл 10 %-ного раствора КОН в C₂H₅OH, перемешивали 18 ч при комнатной температуре, выливали в воду, осадок отфильтровывали. Высушенный осадок очищали колоночной хроматографией на силикагеле с использованием различных элюентов.

1,1'-(9-Этил-9*Н*-карбазол-3,6-диил)*бис*(3-(2,3-дигидро[3,4-*b*][1,4]диоксин-5-ил)проп-2-ен-1он) (87).



Выход 78 %, желтое кристаллическое вещество, т.пл. 236-238°С. Спектр ¹Н ЯМР (400, МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 1.49 т (3H, CH₃, *J* 7.2), 4.23–4.30 м (4H, 2OCH₂), 4.34–4.40 м (4H, 2OCH₂), 4.43-4.45 д (2H, NCH₂, *J* 7.2), 6.49 с (2H, Th), 7.48-7.50 д (2H, Cz, *J* 8.7), 7.54-7.58 д (2H, CH=CHCO, *J* 15.3), 7.90-7.94 д (2H, CH=CHCO, *J* 8.4. *I*⁴ 1 6), 8.87 с (2H, Cz)

15.3), 8.21-8.24 д.д (2H, Cz, J³ 8.4, J⁴ 1.6), 8.87 с (2H, Cz).

1,1'-(9-(2-Этилгексил)-9*Н*-карбазол-3,6-диил)*бис*(3-(2,3-дигидро[3,4-*b*][1,4]диоксин-5-ил)проп-2-ен-1-он) (88).



Выход 72 %, желтое кристаллическое вещество, т.пл. 119-120°С. Спектр ¹Н ЯМР (400, МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 0.85 т (3H, CH₃, *J* 7.2), 0.93 т (3H, CH₃, *J* 7.2), 1.23–1.38 м (8H, 4CH₂), 2.04-2.06 м (1H, CH), 4.24-4.26 д (2H, NCH₂, *J* 7.2), 4.25–4.28 м (4H, 2OCH₂), 4.36–4.39 м (4H, 2OCH₂), 6.50 с (2H, Th), 7.46-7.48 д (2H, Cz, *J* 8.8), 7.54-7.58 д

(2H, CH=CHCO, *J* 15.3), 7.91-7.95 д (2H, CH=CHCO, *J* 15.3), 8.21-8.24 д (2H, Cz, *J*³ 8.8, *J*⁴ 2), 8.87 с (2H, Cz). ИК-спектр (вазелиновое масло), v, см⁻¹: 1644 (C=O). Найдено, %: С 68.47; Н 5.70; N 2.00; S 9.73. С₃₈Н₃₇NO₆S₂. Вычислено, %: С 68.34; Н 5.58; N 2.10; S 9.60. *M* 667.83

1,1'-((2,3-Дигидро[3,4-*b*][1,4]диоксин-5,7-диил)*бис*(4,1-фенилен))*бис*(3-(тиофен-2-ил)проп-2ен-1-он) (91).



Выход 40 %, коричневое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (300, МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 4.18–4.24 м (4H, OCH₂CH₂O), 6.96-6.70 д (2H, CH=CHCO, *J* 15), 7.08-7.10 м (2H, Th), 7.42-7.43 д (2H, Th, *J* 3.9), 7.52-7.54 д (4H, Ph, *J* 8.7), 7.55-7.56 д (2H, Th, *J* 4.2), 7.69-7.71 д (4H, Ph, *J* 8.7), 7.79-7.83 д (2H, CH=CHCO, *J* 15.3). ИК-спектр

(вазелиновое масло), v, см⁻¹: 1656 (С=О). Найдено, %: С 67.76; Н 3.83; S 16.77. С₃₂H₂₂O₄S₃. Вычислено, %: С 67.82; Н 3.91; S 16.97. *M* 566.71.

1,1'-(2,3-Дигидро[3,4-*b*][1,4]диоксин-5,7-диил)*бис*(3-(2,3-дигидро[3,4-*b*][1,4]диоксин-5-ил)проп-2-ен-1-он) (92).



Выход 34 %, темно-оранжевое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400, МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 4.21-4.23 м (4H, OCH₂CH₂O), 4.30-4.32 м (4H, OCH₂CH₂O), 4.40 с (4H, OCH₂CH₂O (центр.)), 6.43 с (2H, Th), 6.75-6.79 д (2H, CH=CHCO, *J* 15.6), 7.70-7.74 д (2H, CH=CHCO, *J* 15.6). ИК-спектр (вазелиновое масло), v, см⁻¹: 1642 (C=O). Найдено, %: С 54.28; Н 3.34; S

17.98. С₂₄Н₁₈О₈S₃. Вычислено, %: С 54.33; Н 3.42; S 18.13. *М* 530.59.

3,3',3''-(Нитрилотрис(бензол-4,1-диил))*трис*(1-(9-этил-9*Н*-карбазол-3-ил)проп-2-ен-1-он)



(94). К раствору *трис*(4-формилфенил)амина 6 (0.33 г, 0.001 моль) и **3-ацетил-9-этил-9Н-карбазола 26** (0.71 г, 0.003 моль) в 25 мл С₂H₅OH приливали 25 мл 10 %-ного раствора КОН в С₂H₅OH, перемешивали 24 ч при комнатной температуре, выливали в воду, осадок отфильтровывали. Высушенный осадок разделяли колоночной хроматографией на силикагеле с использованием различных элюентов. Выход 31 %, оранжевое

кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400, МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 0.87-0.93 м (9H, CH₃), 4.39-4.42 м (6H, NCH₂), 7.21-7.23 д (8H, Ph, *J* 8.6), 7.23 т (3H, Cz, *J* 8.4), 7.27-7.34 м (9H, Cz), 7.67-7.70 м (3H, Cz), 7.73-7.77 д (3H, CH=CHCO, *J* 15.6), 7.77-7.79 д (4H, Ph, *J* 8.8), 7.84-7.88 д (3H, CH=CHCO, *J* 15.6), 8.23-8.25 д.д (3H, Cz, *J*³ 8.4, *J*⁴ 1.4), 8.38 с (3H, Cz).

3.2 Синтез хромофоров, содержащих цианогруппы

Общая методика получения 4,6-дизамещенных 2-амино-3-цианопиридинов (95-98).

Способ А [163]: смесь 1,3-замещенного проп-2-ен-1-она (0.01 моль), малононитрила (0.66 г, 0.01 моль) и ацетата аммония (6 г, 0.08 моль) в 50 мл этанола кипятили с обратным холодильником 8 ч, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и очищали колоночной хроматографией на силикагеле с использованием различных элюентов.

Способ Б [164]: смесь 3,4-этилендиокситиофен-2-карбальдегида **11** (1.7 г, 0.01 моль), малононитрила (0.66 г, 0.01 моль), соответствующего метилкетона и ацетата аммония (6 г, 0.08 моль) нагревали с обратным холодильником в 40 мл н-бутанола в течение 3 часов, охлаждали, осадок отфильтровывали, промывали водой и очищали колоночной хроматографией на силикагеле с использованием различных элюентов, подобранных с помощью TCX.

2-Амино-4-(2,3-дигидротиено[3,4-b][1,4]диоксин-5-ил)-6-(4-фторфенил)-3-цианопиридин (95).



Выход 34%, коричневое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400, МГц, DMSO-d6), δ, м.д. (*J*, Гц): 4.27-4.31 м (2H, OCH₂CH₂O), 4.36-4.38 м (2H, OCH₂CH₂O), 5.25 с (2H, NH₂), 6.61 с (1H, Th), 6.87-6.89 д (1H, Ph, *J* 8.8), 7.16 т (2H, Ph, *J* 8.8), 7.34 с (1H, Pyrid), 7.92-7.93 д (1H, Ph, *J* 8.8). ИК-спектр (CHCl₃), v, см⁻¹: 2207 (CN), 3019, 3384 (NH₂).

2-Амино-4-(2,3-дигидротиено[3,4-b][1,4]диоксин-5-ил)-6-(тиофен-2-ил)-3-цианопиридин (96).



Выход 16%, коричневое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400, МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 4.30-4.35 м (2H, OCH₂CH₂O), 4.44-4.48 м (2H, OCH₂CH₂O), 5.28 с (2H, NH₂), 6.68 с (1H, Th), 7.27 т (1H, Th, *J* 4), 7.52 с (1H, Pyrid), 7.63-7.64 д.д (1H, Th, *J*³ 4, *J*⁴ 1.2), 7.73-7.74 д.д (1H, Th, *J*³ 4, *J*⁴ 1.2). ИК-спектр

(вазелиновое масло), v, см⁻¹: 2209 (СN), 3195, 3346 (NH₂).

2-Амино-6-(5-бромтиофен-2-ил)-4-(2,3-дигидротиено[3,4-b][1,4]диоксин-5-ил)-3цианопиридин (97).



Выход 43 %, темно-коричневое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400, МГц, DMSO-d6), δ, м.д. (*J*, Гц): 4.25-4.31 м (2H, OCH₂CH₂O), 4.46-4.50 м (2H, OCH₂CH₂O), 5.31 с (2H, NH₂), 7.36 с (1H, Th), 7.56 с (1H, Pyrid), 7.98-7.99 м (2H, Th). ИК-спектр (вазелиновое масло), v, см⁻¹: 2204 (CN), 3177, 3324 (NH₂).

2-Амино-4-(2,3-дигидротиено[3,4-b][1,4]диоксин-5-ил)-6-(4-(1*Н*-пиррол-1-ил)фенил)-3цианопиридин (98).



Выход 67 %, коричневое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400, МГц, DMSO-d6), δ, м.д. (*J*, Гц): 4.28-4.31 м (2H, OCH₂CH₂O), 4.41-4.43 м (2H, OCH₂CH₂O), 5.26 уш.с (2H, NH₂), 6.36 т (2H, Pyr, *J* 2), 6.88 с (1H, Th), 7.41 с (1H, Pyrid), 7.47-7.48 д (2H, Pyr, *J* 1.8), 7.73-7.75 д.д (2H, Ph, *J*³ 8.8, *J*⁴ 2). 8.09-8.11 д (2H, Ph, *J* 8.8). ИК-спектр (вазелиновое масло), v, см⁻¹: 2168

(CN), 3200, 3328, 3471 (NH₂).

Общая методика получения 3,5-диарилзамещенных 2,6-дицианоанилинов (99-102, 104-108, 111-120).

Способ А [168]: смесь халкона (45-50, 55, 56, 58-60, 63, 71, 74) (0.001 моль), малононитрила (0.13 г, 0.002 моль) и морфолина (0.087 г, 0.087 мл, 0.001 моль) растворяли в этаноле (15 мл) и кипятили 9-10 часов в круглодонной колбе. По завершении реакции (контроль TCX), осадок отфильтровавыли промывали метанолом и очищали колоночной хроматографией на силикагеле с использованием различных элюентов, подобранных с помощью TCX.

Способ Б: близко к методике, описанной в [172]. Альдегид (4, 8, 10, 11) (0.002 моль), ароматический кетон (19, 20) (0.002 моль), малононитрил (0.264 г, 0.004 моль) и Et₃N (0.4 г, 0.56 мл, 0.004 моль) в минимальном количестве этанола перемешивали при комнатной температуре до тех пор пока TCX не показала полное исчезновение исходных материалов (≈3 ч). Выпавший осадок отфильтровывали, сушили и очищали колоночной хроматографией на силикагеле с использованием различных элюентов, подобранных с помощью TCX.

Способ В [170]: смесь 3,4-этилендиокситиофен-2карбальдегида 11 (0.34 г, 0.002 моль), ароматического кетона (15, 20) (0.002 моль), малононитрил (0.33 г, 0.005 моль) и NaOH (0.12 г, 0.003 моль) растирали с помощью в ступке при комнатной температуре в течении 3-5 минут, реакционную массу высыпали в воду, продукт отфильтровывали, сушили и очищали колоночной хроматографией на силикагеле с использованием различных элюентов.

3-Амино-5-(тиофен-2-ил)-[1,1'-бифенил]-2,4-дикарбонитрил (99).



Выход 32%, бледно-желтое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400, МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 5.40 уш.с (2H, NH₂), 7.21 т (1H, Th, *J* 4), 7.36 с (1H, Ph), 7.52-7.55 м (3H, Ph), 7.59-7.61 м (2H, Ph), 7.78-7.79 д.д (2H, Th, *J*³ 4, *J*⁴ 0.8).

3-Амино-5-(тиофен-2-ил)-4'-фтор-[1,1'-бифенил]-2,4-дикарбонитрил (100).



NC

NH-

Выход 35%, желтое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (300, МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 5.41 с (2H, NH₂), 7.06 с (1H, Ph), 7.11-7.12 д (1H, Th, *J* 3.9), 6.90 т.д (1H, Th, *J*³ 4.4, *J*⁴ 0.3), 7.20-7.23 д (2H, Ph, *J* 8.7), 7.23-7.25 д (1H, Ph, *J* 7.5), 7.55-7.57 д (1H, Ph, *J* 8.4), 7.74-7.75 д (1H, Th, *J* 3.6). ИК-спектр

(вазелиновое масло), v, см⁻¹: 2217 (СN), 3255, 3361, 3477 (NH₂).

2-Амино-4,6-ди(тиофен-2-ил)бензол-1,3-дикарбонитрил (101).

Выход 26 %, желтое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400, МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 5.35 с (2H, NH₂), 7.06 с (1H, Ph), 7.17 т.д (1H, Th, *J*³ 4.6, *J*⁴

1.4), 7.41-7.42 д.д (1H, Th, J^3 4.6, J^4 1.4), 7.45-7.47 м (1H, Th), 7.49-7.50 д.д (1H, Th, J^3 4.6, J^4 1.4), 7.60-7.61 д.д (1H, Th, J^3 4.6, J^4 1.4), 7.72-7.73 д.д (1H, Th, J^3 3.9, J^4 1.2). Спектр ¹³С ЯМР (100 МГц, CDCl3, δ, м.д.): 77.20, 93.18, 116.08, 118.81, 128.48, 128.79, 128.89, 138.64, 141.92, 153.90.

3-Амино-4'-(1*H*-пиррол-1-ил)-5-(тиофен-2-ил)-[1,1'-бифенил]-2,4-дикарбонитрил (102).



Выход 39%, темно-желтое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400, МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 5.42 уш.с (2H, NH₂), 6.41 т (1H, Pyr, *J* 2.4), 7.05 с (1H, Ph), 7.18 т (1H, Pyr, *J* 2.4), 7.21-7.22 д (1H, Th, *J* 3.6), 7.23-7.24 д (1H, Th, *J* 3.6), 7.51-7.54 д (2H, Pyr, *J* 2), 7.55-7.57 д.д (2H, Ph, *J*³ 8.8, *J*⁴ 2), 7.67-7.69 д.д (2H, Ph, *J*³ 8.8, *J*⁴ 2), 7.79-7.80 м (1H, Th, *J* 3.6).

3-Амино-5-(2,3-дигидротиено[3,4-b][1,4]диоксин-5-ил)-4'-фтор-[1,1'-бифенил]-2,4дикарбонитрил (104).



Выход 32%, темно-оранжевое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400, МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 4.29-4.31 м (2H, OCH₂CH₂O), 4.37-4.41 м (2H, OCH₂CH₂O), 5.60 уш.с (2H, NH₂), 6.97 с (1H, Th), 7.17 т (1H, Ph, *J* 8.8), 7.50 с (1H, Ph), 7.68 т (1H, Ph, *J* 8.8), 8.00-8.03 м (2H, Ph). ИК, v, см⁻¹: 2224 (CN), 3215,

3321, 3411, 3554 (NH₂).

3-Амино-4'-бром-5-(2,3-дигидротиено[3,4-b][1,4]диоксин-5-ил)-[1,1'-бифенил]-2,4дикарбонитрил (105).



Выход 68%, кристаллическое вещество оранжевого цвета. Спектр ¹Н ЯМР (300, МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 4.25-4.28 м (2H, OCH₂CH₂O), 4.37-4.41 м (2H, OCH₂CH₂O), 5.20 уш.с (2H, NH₂), 6.90 с (1H, Th), 7.57-7.62 д (2H, Ph, *J* 8.7), 7.80-7.83 д (2H, Ph, *J* 8.7), 7.90 с (1H, Ph). ИК, ν, см⁻¹: 2217 (CN), 3209, 3333, 3424 (NH₂).

2-Амино-4-(2,3-дигидротиено[3,4-b][1,4]диоксин-5-ил)-6-(тиофен-2-ил)бензол-1,3дикарбонитрил (106).



Выход 43%, красно-оранжевое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400, МГц, DMSO-d6), δ, м.д. (*J*, Гц): 4.20-4.25 м (2H, OCH₂CH₂O), 4.31-4.36 м (2H, OCH₂CH₂O), 5.16 уш.с (2H, NH₂), 6.51 с (1H, Th), 7.12 т (1H, Th, *J* 3.9), 7.61-7.63 д (1H, Th, *J* 4.2), 7.68-7.69 д (1H, Th, *J* 4.2), 7.89 с (1H, Ph). ИК-спектр (вазелиновое масло), v, см⁻¹: 2224 (CN), 3211, 3313, 3409 (NH₂).

2-Амино-6-(5-бромтиофен-2-ил)-4-(2,3-дигидротиено[3,4-b][1,4]диоксин-5-ил)бензол-1,3дикарбонитрил (107).



Выход 47%, красное кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400, МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 4.24-4.27 м (2H, OCH₂CH₂O), 4.36-4.40 м (2H, OCH₂CH₂O), 5.21 уш.с (2H, NH₂), 6.90 с (1H, Th), 7.09-7.10 д (1H, Th, *J* 3.9), 7.41-7.43 д (1H, Th, *J* 4.2), 7.90 с (1H, Ph). ИК, v, см⁻¹: 2213 (CN), 3215, 3318, 3413 (NH₂).

3-Амино-4',5-бис(2,3-дигидротиено[3,4-b][1,4]диоксин-5-ил)-[1,1'-бифенил]-2,4дикарбонитрил (108).



Выход 29%, кристаллическое вещество темно-фиолетового цвета. Спектр ¹Н ЯМР (300, МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 4.28-4.32 м (4H, OCH₂CH₂O), 4.37-4.41 м (4H, OCH₂CH₂O), 5.22 уш.с (2H, NH₂), 6.92 с (2H, Th), 7.46-7.49 д (2H, Ph, *J* 7.2), 7.80-7.83 д (2H, Ph, *J* 8.7), 7.90 с (1H, Ph). ИК-спектр (вазелиновое масло), ν, см⁻¹: 2225 (CN), 3209, 3392, 3486 (NH₂).

З-Амино-4'-бром-5-(9-этил-9Н-карбазол-З-ил)-[1,1'-бифенил]-2,4-дикарбонитрил (111).



Выход 35%, красно-коричневое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400, МГц, CDCl₃), б, м.д. (*J*, Гц):1.46 т (3H, CH₃, *J* 7.2), 4.36-4.41 м (2H, CH₂), 5.37 с (2H, NH₂), 7.27-7.31 м (1H, Cz), 7.39-7.41 д (2H, Ph, J 8.8), 7.44-7.52 м (2H, Cz), 7.63-7.65 д (2H, Ph, J 8.8), 7.69-7.73 м (1H, Cz), 8.11-8.16 м (2H, Cz), 8.29 c (1H, Ph), 8.74 c (1H, Cz).

2-Амино-6-(тиофен-2-ил)-4-(9-этил-9Н-карбазол-3-ил)бензол-1,3-дикарбонитрил (112).



Выход 20%, красное кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400, МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 1.46 т (3H, CH₃, *J* 7.2), 4.36-4.42 кв (2H, CH₂, *J* 7.2), 5.06 уш.с (2H, NH₂), 7.41 т (3H, Cz, J 8.6), 7.51 т (1H, Th, J 4), 7.79-7.80 д (1H, Th, J 4.6), 7.84 с (1H, Ph), 7.85-7.86 д (1H, Th, J 4.6), 8.11-8.16 м (3H, Cz). 8.74 с (1H. Cz). ИК-спектр (вазелиновое масло). v. см⁻¹: 2222 (CN). 3087.

3101 (NH₂).

2-Амино-4-(9-гексадецил-9Н-карбазол-3-ил)-6-(тиофен-2-ил)бензол-1,3-дикарбонитрил (113).



Выход 24%, красное кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400, МГц, CDCl₃), б, м.д. (*J*, Гц): 0.87-0.89 м (3H, CH₃), 1.24-1.43 м (26H, 13CH₂), 1.67-1.68 м (2H, CH₂CH₂N), 4.21 т (2H, CH₂N, J 7.2), 5.22 уш.с (2H, NH₂), 7.21 т (1H, Th, J 4), 7.28-7.30 д (1H, Cz, J 8.6), 7.45-7.47 д (1H, Cz, J 8.4), 7.55-7.57 д (1H, Cz, J 8.4), 7.68-7.70 м (2H, Cz), 7.81-7.82 д.д (2H, Th, J³ 4.6, J⁴ 1.4),

8.21-8.23 д (1H, Cz, J 8.8), 8.28 с (1H, Ph), 8.72 с (1H, Cz). ИК-спектр (вазелиновое масло), v, см-¹: 2213 (CN), 3215, 3318, 3413 (NH₂).

2-Амино-6-(2,3-дигидротиено[3,4-b][1,4]диоксин-5-ил)-4-(9-этил-9Н-карбазол-3-ил)бензол-1,3-дикарбонитрил (114).



Выход 26%, коричневое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400, МГц, CDCl₃), δ, м.д. (J, Гц): 1.44 т (3H, CH₃, J 7.2), 4.26-4.31 м (2H, ОСН₂СН₂О), 4.34-4.47 м (2H, CH₂,2H, OCH₂CH₂O), 5.56 уш.с (2H, NH₂), 7.05 с (1H, Th), 7.43 т (1H, Cz, J 8.6), 7.51-7.53 д (1H, Cz, J 8.6), 7.69-7.71 м

(2H, Cz), 7.89 с (1H, Ph), 8.11-8.16 м (2H, Cz), 8.74 с (1H, Cz). ИК-спектр (вазелиновое масло), v, см⁻¹: 2219 (СМ), 3212, 3316, 3404 (NH₂).

2-Амино-4-(9-(2-бромэтил)-9*Н*-карбазол-3-ил)-6-(2,3-дигидротиено[3,4-b][1,4]диоксин-5-ил) бензол-1,3-дикарбонитрил (115).



Выход 19 %, кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400, МГц, CDCl₃), б, м.д. (*J*, Гц): 3.64 т (2H, CH₂Br, *J* 7.2), 4.24-4.30 м (2H, ОСН₂СН₂О), 4.35-4.39 м (2H, ОСН₂СН₂О), 4.67 т (2H, CH₂N, J 7.2), 5.43 уш.с (2H, NH₂), 7.04 с (1H, Th), 7.37-7.40 м (2H, Cz), 7.43-7.45 д.д (1H, Cz,

J³ 7.6, J⁴ 1.2), 7.93 с (1H, Ph), 8.03-8.07 м (2H, Cz), 8.24 с (1H, Cz).

2-Амино-6-(2,3-дигидротиено[3,4-b][1,4]диоксин-5-ил)-4-(9-гексадецил-9Н-карбазол-3ил)бензол-1,3-дикарбонитрил (116).



Выход 29%, темно-красное кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400, МГц, CDCl₃), б, м.д. (*J*, Гц): 0.87-0.89 м (3H, CH₃), 1.22-1.43 м (26H, 13CH₂), 1.67 т (2H, CH₂CH₂N, J 6.8), 3.89 т (2H, CH₂N, J 7.2), 4.25-4.27 м (2H, OCH₂CH₂O), 4.36-4.38 м (2H, OCH₂CH₂O), 5.22 уш.с (2H, NH₂), 6.89 с

(1H, Th), 7.28-7.30 д (1H, Cz, J 8.8), 7.38-7.40 д (1H, Cz, J 8.8), 7.50-7.52 м (1H, Cz), 7.56-7.59 м (1H, Cz), 8.13-8.15 д (2H, Cz, J 8.4), 8.26 с (1H, Ph), 8.72 с (1H, Cz). ИК-спектр (вазелиновое масло), v, см⁻¹: 2215 (СN), 3219, 3324, 3417 (NH₂).

3-Амино-5-(5-бромтиофен-2-ил)-4'-(дифениламино)-[1,1'-бифенил]-2,4-дикарбонитрил (117).



Выход 28%, ярко-оранжевое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400, МГц, CDCl₃), б, м.д. (*J*, Гц): 5.28 уш.с (2H, NH₂), 6.91-6.93 д (2H, Ph, *J* 8.8), 7.17-7.22 м (6H, Ph, 1H, Th), 7.23-7.24 д (1H, Th, J 4.2), 7.34-7.38 м (4H, Ph), 7.49 с (1H, Ph), 7.70-7.72 д (2H, Ph, *J* 8.8).

((3'-Амино-5'-(5-бромтиофен-2-ил)-2',4'-дициано-[1,1'-бифенил]-4-ил)азандиил)бис(этан-2,1-диил)диацетат (118).



Выход 23%, темно-красное кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400, МГц, CDCl₃), б, м.д. (*J*, Гц): 2.51 с (6H, CH₃), 3.66 т (4H, CH₂N, *J* 6), 4.25 т (4H, CH₂O, J 5.6), 5.64 уш.с (2H, NH₂), 7.12-7.13 д (1H, Th, J 4), 7.44-7.45 д (1H, Th, J 4.2), 7.54-7.56 м (2H, Ph), 7.72-7.75 м (2H, Ph), 8.13 c (1H, Ph).

3-Амино-4'-(бис(2-((трет-бутилдиметилсилил)окси)этил)амино)-5-(5-бромтиофен-2-ил)-[1,1'-бифенил]-2,4-дикарбонитрил (119).



Выход 20%, темно-красное аморфное вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400, МГц, CDCl₃), δ, м.д. (J, Гц): 0.01 с (12H, 4SiCH₃), 0.85 с (18H, 6CCH₃), 3.53-3.56 м (4H, 2NCH₂), 3.74-3.79 т (4H, 2OCH₂), 5.37 с (2H, NH₂), 6.65-6.67 д (2H, Ph, J 8.8), 6.83-6.64 д (1H, Th, J 4), 7.13-7.14 д (1H, Th, J 4), 7.35-7.37 д (2H, Ph, J 8.8), 7.85 с (1H, Ph).

З-Амино-5-(5-бромтиофен-2-ил)-4'-(бис(2-гидроксиэтил)амино)-[1,1'-бифенил]-2,4дикарбонитрил (120).



Выход 43%, темно-красное кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400, МГц, CDCl₃), δ, м.д. (J, Гц): 2.03 с (2H, OH), 3.65 т (4H, CH₂N, J 4.8), 3.88 т (4H, CH₂O, J 5.2), 5.32 с (2H, NH₂), 7.12-7.13 д (1H, Th, J 4), 7.18-7.20 д (1H, Ph, J 8.6), 7.26-7.28 д (1H, Ph, J 8.6), 7.37-7.39 д (1H, Ph, J 8.2), 7.42 с (1H, Ph), 7.45-7.47 д (1H, Ph, J 8.2), 7.50-7.51 д (1H, Th, J 4).

4-гидрокси-4-(тиофен-2-ил)-3-(тиофен-2-карбонил)-2,6-бис(4-фторфенил)циклогексан-1,1-



дикарбонитрил (103). Выделено колоночной хроматографией, как побочный продукт в синтезе дицианоанилина 100. Выход 13%, белое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (300, МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 0.84-0.88 м (1H, CH₂), 1.24-1.35 м (1H, CH₂), 3.52-3.54 д (1H, CH, J 6.6), 3.65-3.67 д (1H, CH, J 6.6), 3.94 т (1H, CH, J 6.9), 4.23 с (1H, OH), 6.94-6.97 д (2H, Ph, J 7.8), 7.10-7.11 д (2H, Th, J 4.2), 7.17 т (2H, Ph, J 7.8), 7.26 т (2H, Ph, J 7.8), 7.55-7.57 д (2H, Ph, J 7.8), 7.80-7.81 д (2H, Th, *J* 4.2), 7.98-8.01м (2H, Th).

2-Амино-4-(2,3-дигидротиено[3,4-b][1,4]диоксин-5-ил)-6-метилбензол-1,3-дикарбонитрил



[174]. Смесь 2-((2,3-дигидротиено[3,4-b][1,4]диоксин-5-(110)ил)метилен)малононитрила 110 (0.22 г, 0.001 моль), малононитрила (0.2 г, 0.003 моль) NaOH (0.04 г, 0.001 моль) в 5 мл этилового спирта перемешивали при комнатной температуре 6 ч. При охлаждении реакционной массы образовывался

осадок, который затем отфильтровывали. Продукт очищали колоночной хроматографией, элюент – смесь н-гексана и этилацетата (1:1). Выход 48 %, темно-желтое кристаллическое вещество. Спектр ¹Н ЯМР (400, МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 2.13 с (3H, CH₃), 4.20-4.23 м (2H, OCH₂CH₂O), 4.35-4.38 м (2H, OCH₂CH₂O), 5.09 уш.с (2H, NH₂), 6.87 с (1H, Th), 7.86 с (1H, Ph). ИК-спектр (вазелиновое масло), v, см⁻¹: 2212 (CN), 3215, 3315, 3411 (NH₂).

Общая методика получения оснований Шиффа (121,122). Выполнено по методике, описанной в [237]. В круглодонную колбу помещали амин (0.015 моль) и 3,4этилендиокситиофен-2-карбальдегид (0.001 моль) в минимальном количестве безводного этанола и каталитическим количеством трифторуксусной кислоты и нагревали при 40°С 16 часов. Продукт промывали гексаном и очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент – смесь н-гексана и этилацетата (1:1).

4'-Бром-5-(2,3-дигидротиено[3,4-b][1,4]диоксин-5-ил)-3-(((2,3-дигидротиено[3,4b][1,4]диоксин-5-ил)метилен)амино)-[1,1'-бифенил]-2,4-дикарбонитрил (121).



Выход: 23%. Кристаллическое вещество темно-фиолетового цвета. Спектр ¹Н ЯМР (CDCl₃, δ м.д., Ј, Гц): 4.27 м (4H, -OCH2), 4.36 м (4H, -OCH2), 6.79 с (2H, EDOT), 6.90 с (1H,Ph), 7.02, 7.04 д (1H, Ph, J 8.1), 7.11, 7.14 д (1H, Ph, J 8.7), 7.35, 7.37 д (2H, Ph, J 8.1), 9.90 с (1H, CH=N). ИК-спектр (вазелиновое масло), v, см⁻¹: 1640 (CH=N), 2224 (CN).

4- (5-Бромтиофен-2-ил)-6-(2,3-дигидротиено[3,4-b][1,4]диоксин-5-ил)-2 -(((2,3-дигидротиено [3,4-b][1,4]диоксин-5-ил)метилен)амино)бензол-1,3-дикарбонитрил (122).



Выход: 20%. Кристаллическое вещество темно-фиолетового цвета. Спектр ¹Н ЯМР (CDCl₃, δ м.д., Ј, Гц): 4.28 м (4H, -OCH2), 4.34 м (4H, -OCH2), 6.77 с (2H, EDOT), 7.10 с (1H, Ph), 7.50, 7.51 д (1H, Th, J 2.4), 7.68, 7.69 д (1H, Ph, J 2.4), 9.85 с (1H, CH=N). ИК-спектр (вазелиновое масло), v, см⁻¹: 1643 (CH=N), 2225 (CN).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе выполнения диссертационной работы получены новые халконы, которые не только рассматривались и исследовались, как целевые хромофоры, но и использованы в синтезе новых π -сопряженных карбо- и гетероциклических систем, таких как 2,6-дицианоанилины и 2-амино-3-цианопиридины. С целью расширения цепи сопряжения целевых хромофоров выполнено встраивание дополнительных π -спейсеров в структуру исходных альдегидов и кетонов, таких как бензольный и тиофеновый циклы. Для этого использовался как металлокомплексный катализ, так и безметалльный метод формирования углерод-углеродной связи (реакция Вильсмейера-Хаака-Арнольда).

Изучены оптические и электрохимические свойства синтезированных соединений. По данным абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии рассчитаны такие важные для органической электроники параметры, как сдвиг Стокса и оптическая ширина запрещенной зоны соединений, определены коэффициенты молярного поглощения и квантовые выходы флуоресценции. На основе данных циклической вольтамперометрии рассчитаны энергии граничных орбиталей. В работе продемонстрировано влияние на фотовольтаические свойства синтезированных хромофоров различных электронодонорных (тиофен, 3.4этилендиокситиофен, пиррол, *N*-алкилкарбазол, *N*,*N*-дизамещенные анилины и др.) и электроноакцепторных (проп-2-ен-1-он, 2,6-дицианоанилин, 2-амино-3-цианопиридин) фрагментов. Показано, что не только природа фрагментов влияет на свойства полученных хромофоров, но существенное влияние оказывает их взаимное расположение друг относительно друга и симметрия молекулы в целом. Среди новых халконов выделены наиболее перспективные для органической электроники хромофоры, представленные ниже:



Представленные в диссертационной работе методы синтеза и полученные в результате структуры являются перспективными с точки зрения их возможного применения для создания материалов органической электроники. За счет исследования влияния различных факторов, таких как применение различных доноров электронов в структурах халконов, дицианоанилинов и аминоцианопиридинов, позволит осуществлять синтез структур с необходимыми физикохимическими характеристиками.

выводы

1. Разработаны препаративные методы направленные на получение новых халконов, содержащих различные электронодонорные фрагменты, такие как тиофен, 3,4этилендиокситиофен (EDOT), пиррол, *N*-алкилкарбазолы, 1-азаиндолизин и *N*,*N*-дизамещенные анилиновые фрагменты.

2. Используя циклизацию синтезированных халконов, а также многокомпонентный однореакторный синтез, получены π-сопряженные хромофоры, содержащие цианогруппы - 4,6диарил(гетарил)замещенные 2-амино-3-цианопиридины, 3,5-диарил(гетарил)замещенные 2,6дицианоанилины. Показано, что выходы целевых продуктов выше при использовании циклизации халконов, чем при использовании многокомпонентного синтеза из соответсвующих альдегидов и кетонов.

3. Реакцией Вильсмейера-Хаака-Арнольда в структуру халконов введены дополнительные тиофеновые фрагменты, появление которых приводило к сужению ширины запрещенной зоны и возрастанию квантового выхода флуоресценции таким образом «расширенных» халконов.

4. Установлено, что в ряду халконов, 2,6-дицианоанилинов и 2-амино-3-цианопиридинов, содержащих одинаковые заместители, наименьшими значениями ширины запрещенной зоны обладают 2,6-дицианоанилины.

5. Синтезированы ранее не описанные бисхалконы с различным расположением 3,4этилендиокситиофеновый фрагментов относительно друг друга. Показано, что чем ближе друг к другу находятся 3,4-этилендиокситиофеновые фрагменты, тем меньше ширина запрещенной зоны соединения. Значительное уменьшение E_g^{opt} наблюдается в случае, когда EDOT фрагменты непосредственно связаны друг с другом. Кроме того, введение EDOT фрагментов в структуру хромофоров снижает потенциал окисления.

6. Синтезированы новые бисхалконы и трисхалконы, включающие терминальные *N*алкилкарбазольные фрагменты. Показано, что такие соединения характеризуются большим коэффициентом молярного поглощения (25000-64000 л/моль·см), что свидетельствует о возможности их использования в качестве материалов для солнечных батарей.

7. Установлено, что высокими значениями квантового выхода флуоресценции обладают халконы, содержащие 4-*бис*(2-гидроксиэтил)аминофенильный фрагмент (9.8 до 44.3%), проявляющие положительный сольватохромный эффект, а халкон этой серии, имеющий в своем составе также 3,4-этилендиокситиофеновый фрагмент обладает высокими значениями дипольных моментов основного и возбужденного состояний, что делает это соединение перспективным кандидатом для устройств нелинейной оптики.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

AIEE – aggregation-induced enhanced emission (эмиссия, вызванная агрегацией)

Cys-цистеин

DBU - 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-eн).

DFT – density functional theory (теории функционала плотности)

DME – dimethoxyethane (диметоксиэтан)

DMTHF – dimethoxytetrahydrofuran (диметокситетрагидрофуран)

DSSC – dye-sensitized solar cell (сенсибилизированный красителем солнечный элемент органического типа)

EDOT – 3,4-ethylenedioxythiophene (3,4-этилендиокситиофен)

EFISHG – electric field-induced second harmonic generation (индуцированная электрическим полем генерация второй гармоники)

EOM – electro-optical modulation (электрооптическая модуляция)

EWG - electron withdrawing group (электроноакцепторная группа)

FRET – fluorescence resonance energy transfer (резонансный перенос энергии флуоресценции)

GO – graphene oxide (оксид графена)

GSH – глутатион

Нсу – гомоцистеин

HOMO – highest occupied molecular orbital (высшая занятая молекулярная орбиталь)

HRS – hyper-Rayleigh scattering (гипер-релеевское рассеяние)

ICT – intramolecular charge transfer (внутримолекулярный перенос заряда)

ITO – indium tin oxide (оксид индия-олова)

LiHMDS – lithium bis(trimethylsilyl)amide (бис(триметилсилил)амид лития)

LUMO – низшая свободная молекулярная орбиталь (lowest unoccupied molecular orbita)

MEM – methoxyethoxymethyl group (метоксиэтоксиметильная группа)

NBS – *N*-bromosuccinimide (*N*-бромсукцинимид)

NP – natural phosphate (природный фосфат)

OL – optical limiters (оптические ограничители)

PHOLED – phosphorescent organic light-emitting diode (фосфоресцентное органическое светоизлучающее устройство)

RIR – restriction of intramolecular rotation (ограничивающие внутримолекулярное вращение)

SHG – second harmonic generation (генерация второй гармоники)

TADF – thermally activated delayed fluorescence (термически активированная замедленная флуоресценция)

TBDMS - tert-butyldimethylsilyl (трет-бутилдиметилсилил)

TBDPS – tert-butyldiphenylsilyl (трет-бутилдифенилсилил)

TBTU – "*o*-(benzotriazol-1-yl)-*N*,*N*,*N*',*N*'-tetramethyluronium tetrafluoroborate (*o*-(бензотриазол-1-ил)-*N*,*N*,*N*',*N*'-тетрафторборат тетраметилурония)

TD-DFT – time-dependent density-functional theory (теория функционала плотности, зависящая от времени)

- TFA trifluoroacetic acid (трифторуксусная кислота)
- THG third harmonic generation (генерация третьей гармоники)

TPA – two-photon absorption (двухфотонное поглощение)

- TPEF two-photon excitation fluorescence (флуоресценция с двухфотонным возбуждением)
- ВМЗ внутримолекулярный перенос заряда
- ВЭЖХ высокоэффективная жидкостная хроматография
- ДМСО диметилсульфоксид
- ДМФА диметилформамид
- ДХМ дихлорметан
- НЛО нелинейно-оптические
- ПМА полиметилметакрилат
- ПНА *п*-нитроанилин
- ПЭГ полиэтиленгликоль
- $T\Gamma\Phi-$ тетрагидрофуран
- ТСХ тонкослойная хроматография
- ТФА трифениламин
- ФБН фенил-*N*-трет-бутилнитрон
- ФИ фотоинициатор
- $\Phi UC- фотоинициирующие системы$
- ХАК халконазотиобарбитуровые кислоты

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Near infrared organic light-emitting diodes based on acceptor–donor–acceptor (ADA) using novel conjugated isatin Schiff bases / M. Taghi Sharbati, M.N. Soltani Rad, S. Behrouz [et al.] // Journal of Luminescence. 2011. Vol. 131, № 4. P. 553-558.
- Donor/Acceptor Indenoperylene Dye for Highly Efficient Organic Dye-Sensitized Solar Cells / Z. Yao, M. Zhang, H. Wu [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2015. – Vol. 137, №11. – P. 3799–3802.
- Self-Assembled Donor-Acceptor Chromophores: Evident Layer Effect on the First Hyperpolarizability and Two-Dimensional Charge Transfer Character / L. Wang, J.-T. Ye, H.-Q. Wang [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2017. – Vol. 121, № 39. – P. 21616– 21626.
- Donor–Acceptor Polymers for Electrochemical Supercapacitors: Synthesis, Testing, and Theory / P. M. DiCarmine, T. B. Schon, T. M. McCormick, [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. - 2014. – Vol. 118, №16. – P. 8295–8307.
- 5. Multiphoton Absorbing Materials: Molecular Designs, Characterizations, and Applications / G. S. He, L.-S. Tan, Q. Zheng, P. N. Prasad // Chemical Reviews. 2008. Vol. 108. P. 1245–1330.
- 6. Clark, J. Organic Photonics for Communications / J. Clark, G. Lanzani // Nature Photonics. 2010. Vol. 4, №7. P. 438–446.
- Haque, S. A. Toward Organic All-Optical Switching / S. A. Haque, J. Nelson // Science. 2010. Vol. 327, №5972. – P. 1466–1467.
- Effects of Counterions with Multiple Charges on the Linear and Nonlinear Optical Properties of Polymethine Salts / Z. Li, H. Kim, S. Chi [et al.] // Chemistry of Materials. – 2016. – Vol. 28, №9. – P. 3115–3121.
- 4-Diphenylamino-Phenyl Substituted Pyrazine: Nonlinear Optical Switching by Protonation / L. Xu, H. Zhu, G. Long [et al.] // Journal of Materials Chemistry C. – 2015. – Vol. 3. – P. 9191–9196.
- Diketopyrrolopyrrole-Porphyrin Conjugates with High Two-Photon Absorption and Singlet Oxygen Generation for Two-Photon Photodynamic Therapy / J. Schmitt, V. Heitz, A. Sour [et al.] // Angewandte Chemie. – 2015.- Vol. 54. – P. 169–173.
- 11. Recent Progress in Efficient Organic Two-Photon Dyes for Fluorescence Imaging and Photodynamic Therapy / L. Xu, J. Zhang, L. Yin [et al.] // Journal of Materials Chemistry C. 2020. Vol. 8. P. 6342–6349.
- Novel Pendant Azobenzene/Polymer Systems for Second Harmonic Generation and Optical Data Storage / M. C. Spiridon, K. Iliopoulos, F. A. Jerca [et al.] // Dyes Pigments. – 2015. – Vol. 114. – P. 24–32.
- 13. Ab Initio Simulation of Optical Limiting: The Case of Metal-Free Phthalocyanine / C. Cocchi, D. Prezzi, A. Ruini [et al.] // Physical Review Letters. 2014. Vol. 112, №19. P. 198303.
- 14. Selective Transformations of Carbonyl Functions in the Presence of α,β-Unsaturated Ketones: Concise Asymmetric Total Synthesis of Decytospolides A and B / K. Yahata, M. Minami, K. Watanabe, H. Fujioka // Organic Letters. – 2014. – Vol. 16, №14. – P. 3680–3683.
- 15. Multi-Step Synthesis, Physicochemical investigation and optical properties of pyrazoline derivative: A Donor-π-Acceptor chromophore / S. A. Khan, Q. Ullah, S. Syed [et al.] // Journal of Molecular Structure. – 2020. – P. 129667.
- 16. Synergistic antifungal effect of cyclized chalcone derivatives and fluconazole against Candida albicans / A. Ahmad, M. Y. Wani, M. Patel [et al.] // MedChemComm. 2017. Vol. 8, №12. P. 2195–2207.

- 17. Application of Conjugated Carbonyls in the Synthesis of Heterocycles via Oxidative Cycloaddition and Cyclization Reactions / A. Bagdi, P. Pattanayak, S. Paul [et al.] // Advanced Synthesis and Catalysis. 2020. Vol. 362, №24. P. 5601-5621.
- 18. Xu, C. Chalcones by the Wittig Reaction of a stable ylide with aldehydes under microwave irradiation / C. Xu, G. Chen, X. Huang // Organic Preparations and Procedures International. 1995. Vol. 27, №5. P. 559–561.
- Shotter, R. G. Reactions of unsaturated acid halides—IV1: Competitive friedel-crafts acylations and alkylations of monohalogenobenzenes by the bifunctional cinnamoyl chloride / R. G. Shotter, K. M. Johnston, J. F. Jones // Tetrahedron. – 1978. – Vol. 34, №6. – P. 741–746.
- 20. Yoo, B. W. Facile and Efficient Method for the Debromination ofvic-Dibromides to Alkenes with BiCl3/Ga System / B. W. Yoo, S. H. Kim, Y. K. Park // Synthetic Communications . – 2012. – Vol. 42, №11. – P. 1632–1636.
- 21. Hantzsch Ester as a Photosensitizer for the Visible-Light-Induced Debromination of Vicinal Dibromo Compounds / W. Chen, H. Tao, W. Huang [et al.] // Chemistry A European Journal. 2016. Vol. 22, №28. P. 9546–9550.
- 22. Samimi, H. A. Deamination of cis and trans-aziridines using diethyl thiourea and iodine / H. A. Samimi, Z. Shams, A. R. Momeni // Journal of the Iranian Chemical Society. 2012. Vol. 9, №5. P. 705–708.
- 23. Chemoselective hydrogen peroxide oxidation of allylic and benzylic alcohols under mild reaction conditions catalyzed by simple iron-picolinate complexes / S. Tanaka, Y. Kon, T. Nakashima, K. Sato // RSC Advances. 2014. Vol. 4, №71. P. 37674.
- 24. Snieckus, R. New Trends in Cross-Coupling: Theory and Applications / R. Snieckus // Johnson Matthey Technology Review. 2016. Vol. 60, №2. P. 99–105.
- Mizoroki, T. Arylation of Olefin with Aryl Iodide Catalyzed by Palladium / T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1971. – Vol. 44, №2. – P. 581–581.
- 26. Bianco, A. The Heck Coupling Reaction Using Aryl Vinyl Ketones: Synthesis of Flavonoids / A. Bianco, C. Cavarischia, M. Guiso // European Journal of Organic Chemistry. 2004. Vol. 2004, №13. P. 2894–2898.
- 27. Wu, X.-F. Palladium-Catalyzed Coupling Reactions: Carbonylative Heck Reactions To Give Chalcones / X.-F. Wu, H. Neumann, M. Beller // Angewandte Chemie International Edition. – 2010. – Vol. 49, №31. – P. 5284–5288.
- 28. An efficient synthesis of chalcones based on the Suzuki reaction / S. Eddarir, N. Cotelle, Y. Bakkour, C. Rolando // Tetrahedron Letters. 2003. Vol. 44, №28. P. 5359–5363.
- 29. Al-Masum, M. Palladium-catalyzed direct cross-coupling of potassium styryltrifluoroborates and benzoyl chlorides—a one-step method for chalcone synthesis / M. Al-Masum, E. Ng, M. C. Wai // Tetrahedron Letters. 2011. Vol. 52, №9. P. 1008–1010.
- 30. Sonogashira, K. A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines / K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara // Tetrahedron Letters. 1975. Vol. 16, №50. P. 4467–4470.
- 31. Müller, T. J. J. An Unexpected Coupling Isomerization Sequence as an Entry to Novel Three-Component-Pyrazoline Syntheses / T. J. J. Müller, Ansorge, M., & Aktah, D. Angewandte Chemie International Edition. – 2000. – Vol. 39, №7. – P. 1253–1256.
- Вартанян, С. А. Перегруппировки ацетиленовых соединений с участием π-электронов тройной связи / С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян // Успехи химии. – 1967. – Т. 36, №9. – С. 1561-1594.
- Dornow, A. Über die Umlagerung von 1-Methoxy-penten-(1)-in-(3)-ol-(5) in saurem Medium Synthesen mit Acetylenverbindungen, IV Mitteil / A. Dornow, F. Ische // European Journal of Inorganic Chemistry. – 1956. – Vol. 89. – P. 880-883.
- 34. DBU-Catalyzed Rearrangement of Secondary Propargylic Alcohols: An Efficient and Cost-Effective Route to Chalcone Derivatives / M. K. Bera, R. De, A. Savarimuthu [et al.] // Synlett. – 2020. – Vol. 31, №16. – P. 1587-1592.
- 35. Yoshizawa, K. Siloxyallenes revisited. A useful functional intermediate for the synthesis of (Z)-βbranched Morita–Baylis–Hillman type adducts and (Z)-chalcones / K. Yoshizawa, T. Shioiri // Tetrahedron. – 2007. – Vol. 63, №27. – P. 6259–6286.
- 36. Obara, H. The Photo-Fries Rearrangement of Hydroxyphenyl Cinnamates / H. Obara, H. Takahashi, H. Hirano // Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1969. Vol. 42, №2. P. 560–561.
- 37. Furan ring opening–indole ring closure: SnCl2-induced reductive transformation of difuryl(2-nitroaryl)methanes into 2-(2-acylvinyl)indoles / M. G. Uchuskin, N. V. Molodtsova, V. T. Abaev [et al.] // Tetrahedron. 2012. Vol. 68, №22. P. 4252–4258.
- 38. An entry to polysubstituted furans via the oxidative ring opening of furan ring employing NBS as an oxidant / H. Yu, W. Zhong, T. He [et al.] // Tetrahedron Letters. 2013. Vol. 54, №10. P. 1256–1260.
- 39. Transformation of 3-(Furan-2-yl)-1,3-di(het)arylpropan-1-ones to Prop-2-en-1-ones via Oxidative Furan Dearomatization/2-Ene-1,4,7-triones Cyclization / R.O. Shcherbakov, D.A. Eshmemet'eva, A.A. Merkushev [et al.] // Molecules. – 2021. – Vol. 26. – P. 2637.
- 40. Synthesis of chalcones and flavanones using Julia–Kocienski olefination / A. Kumar, S. Sharma, V. D. Tripathi, S. Srivastava // Tetrahedron. 2010. Vol. 66, №48. P. 9445–9449.
- 41. Yadav, G. D. Claisen-Schmidt Condensation using Green Catalytic Processes: A Critical Review / G. D. Yadav, D. P. Wagh // ChemistrySelect. 2020. Vol. 5, №29. P. 9059–9085.
- 42. Synthesis of chalcones with antiproliferative activity on the SH-SY5Y neuroblastoma cell line: Quantitative Structure–Activity Relationship Models / M. Mellado, A. Madrid, M. Reyna [et al.] // Medicinal Chemistry Research. – 2018. – Vol. 27. – P. 2414–2425.
- 43. Synthesis and Evaluation of Chalcone Derivatives as Novel Sunscreen Agent / L. W. Wijayanti, R. T. Swasono, W. Lee, J. Jumina // Molecules. 2021. Vol. 26, №9. P. 2698.
- 44. Organolithium mediated synthesis of prenylchalcones as potential inhibitors of chemoresistance / J. B. Daskiewicz, G. Comte, D. Barron [et al.] // Tetrahedron Letters. 1999. Vol. 40, №39. P. 7095–7098.
- 45. Calcined sodium nitrate/natural phosphate: an extremely active catalyst for the easy synthesis of chalcones in heterogeneous media / S. Sebti, A. Solhy, R. Tahir [et al.] // Tetrahedron Letter. 2001. Vol. 42, №45. P. 7953–7955.
- 46. Application of natural phosphate modified with sodium nitrate in the synthesis of chalcones: a soft and clean method / S. Sebti, A. Solhy, R. Tahir [et al.] // Journal of Catalysis. 2003. Vol. 213, №1. P. 1–6.
- 47. Narender, T. A simple and highly efficient method for the synthesis of chalcones by using borontrifluoride-etherate / T. Narender, K. P. Reddy // Tetrahedron Letters. 2007. Vol. 48, №18. P. 3177–3180.
- 48. Graphene-supported ZnO nanoparticles: An efficient heterogeneous catalyst for the Claisen-Schmidt condensation reaction without additional base / Z. Li, H. Zhao, H. Han [et al.] // Tetrahedron Letters. – 2017. – Vol. 58, №42. – P. 3984–3988.
- 49. Solvent free synthesis of chalcones over graphene oxide-supported MnO2 catalysts synthesized via combustion route / A. Kumar, L. Rout, L. S. K. Achary [et al.] // Materials Chemistry and Physics. 2021. Vol. 259. P. 124019.
- 50. Spinel zinc ferrite nanoparticles: an active nanocatalyst for microwave irradiated solvent free synthesis of chalcones / R. M. Borade, S. B. Somvanshi, S. B. Kale [et al.] // Materials Research Express. 2020. Vol. 7, №1. P. 016116.

- 51. Halpani, C. G. Lewis Acid Catalyst System for Claisen-Schmidt Reaction under Solvent Free Condition / C. G. Halpani, S. Mishra // Tetrahedron Letters. 2020. Vol. 61, №31. P. 152175.
- Ionic Liquid Catalyzed Solvent-free Synthesis of Chalcone and its Derivatives under Mild Conditions / Q. Zhao, G. Wang, F. Liao [et al.] // Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2020. – Vol. 33. – P. 160-166.
- 53. Tamuli, K. J. A Biocatalytic Green Alternative to Existing Hazardous Reaction Medium: Synthesis of Chalcone and Flavone Derivatives via Claisen-Schmidt Reaction at Room Temperature / K. J. Tamuli, R. K. Sahoo, M. Bordoloi // New Journal of Chemistry. – 2020. – Vol. 44. – P. 20956-20965.
- 54. Growth, Electrical and Optical Studies, and Terahertz Wave Generation of Organic NLO Crystals: DSTMS / T. Wang, L. Cao, D. Zhong [et al.] // CrystEngComm. 2019. Vol. 21. P. 2754–2761.
- 55. Characterization of All Second-Order Nonlinear Optical Coefficients of Organic N-benzyl-2methyl-4-nitroaniline / T. Notake, M. Takeda, S. Okada [et al.] // Scientific Reports. – 2019. – Vol. 9, №1. – P. 14853.
- 56. Multiphoton Absorbing Materials: Molecular Designs, Characterizations, and Applications / G. S. He, L.-S. Tan, Q. Zheng, P. N. Prasad // Chemical Reviews. 2008. Vol. 108, №4. P. 1245–1330.
- 57. Helmchen, F. Deep tissue two-photon microscopy / F. Helmchen, W. Denk // Nature Methods. 2005. Vol. 2, №12. P. 932–940.
- 58. Enhancement of Acid Photogeneration Through a Para-to-Meta Substitution Strategy in a Sulfonium-Based Alkoxystilbene Designed for Two-Photon Polymerization / R. Xia, J.-P. Malval, M. Jin [et al.] // Chemistry of Materials. 2012. Vol. 24, №2. P. 237–244.
- 59. Excited state absorption: a key phenomenon for the improvement of biphotonic based optical limiting at telecommunication wavelengths / Q. Bellier, N. S. Makarov, P.-A. Bouit [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. 2012. Vol. 14, №44. P. 15299.
- 60. Nondestructive up-conversion readout in Er/Yb co-doped Na0.5Bi2.5Nb2O9-based optical storage materials for optical data storage device applications / Q. Zhang, S. Yue, H. Sun [et al.] // Journal of Materials Chemistry C/ 2017/ Vol. 5, №15. P. 3838–3847.
- 61. Terhune, R. W. Measurements of Nonlinear Light Scattering / R. W. Terhune, P. D. Maker, C. M. Savage // Physical Review Letters. 1965. Vol. 14, №17. P. 681–684.
- 62. Crystal Growth and Characterization of New Nonlinear Optical Chalcone Derivative: 1-(4-Methoxyphenyl)- 3-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-propen-1-one / V. Shettigar, P. S. Patil, S. Naveen [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 2006. – Vol. 295, №1. – P. 44–49.
- 63. Study on Third-Order Nonlinear Optical Properties of 4- Methylsulfanyl Chalcone Derivatives Using Picosecond Pulses / E. D. D'silva, G. K. Podagatlapalli, S. V. Rao, S. M. Dharmaprakash // Materials Research Bulletin. – 2012. – Vol. 47. – P. 3552–3557.
- 64. First principles study for the key electronic, optical and nonlinear optical properties of novel donor-acceptor chalcones / S. Muhammad, A. G. Al-Sehemi, Z. Su [et al.] // Journal of Molecular Graphics and Modelling. 2017. Vol. 72. P. 58–69.
- 65. Design, characterization and nonlinear optical properties of coumarin appended chalcones: Use of a dual approach / S. Muhammad, A. G. Al-Sehemi, M. Pannipara, A. Irfan // Optik. 2018. Vol. 164. P. 5–15.
- 66. The substitution effect of heterocyclic rings to tune the optical and nonlinear optical properties of hybrid chalcones: A comparative study / S. Muhammad, A. G. Al-Sehemi, A. Irfan [et al.] // Journal of Molecular Graphics and Modelling. 2018. Vol. 81. P. 25–31.
- 67. The impact of position and number of methoxy group(s) to tune the nonlinear optical properties of chalcone derivatives: a dual substitution strategy / S. Muhammad, A. G. Al-Sehemi, A. Irfan [et al.] // Journal of Molecular Modeling. 2016. Vol. 22, №4. P. 74.

- Chalcone-based molecules: Experimental and theoretical studies on the two-photon absorption and molecular first hyperpolarizability / L. M. G. Abegão, F. A. Santos, R. D. Fonseca [et al.] // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2019. – Vol. 227. – P. 117772.
- 69. Harish, U. A DFT study on effectiveness of position of carbonyl group in chalcone derivatives / U. Harish, R. H. Jayaramu // AIP Conference Proceedings. 2020. Vol. 2244, №1. P. 060007.
- 70. Theoretical Studies into the Spectral Characteristics, Biological Activity, and Photovoltaic Cell Efficiency of Four New Polycyclic Aromatic Chalcones / J. S. Al-Otaibi, Y. Sheena Mary, R. Thomas, B. Narayana // Polycyclic Aromatic Compounds. – 2020. – P. 1–15.
- 71. Шемла Д. Нелинейные оптические свойства органических молекул и кристаллов. В 2-х томах. Т 1. / Д. Шемла, Ж. Зисс М.: Мир, 1989. 528 с.
- 72. Gangadharan, R. P. First order hyperpolarisabilities, NPA and Fukui functions of cyclohexanone by density functional theory method / R. P. Gangadharan, S. S. Krishnan Acta Physica Polonica A. 2015. Vol. 127, № 3. P. 748-752.
- 73. Unraveling relation between nonlinear absorption and structure of push pull ornamented anthracenyl chalcone derivatives / A. Saha, A. Singh, R. Chari, J. Jayabalan // Journal of Molecular Structure. – 2020. – Vol. 1219. – P. 128578.
- 74. Tuning the push–pull configuration for efficient second-order nonlinear optical properties in some chalcone derivatives / S. Muhammad, A. G. Al-Sehemi, A. Irfan, A. R. Chaudhry // Journal of Molecular Graphics and Modelling. – 2016. – Vol. 68. – P. 95–105.
- 75. Synthesis of four pyrene-containing chalcone derivatives: Achieving excellent third-order nonlinear optical properties by optimizing halopyridines / J. Sun, G. Wang, C. Liu [et al.] // Optics and Laser Technology. 2018. Vol. 109. P. 600-607.
- 76. Asiri, A. M. Synthesis, characterization and optical properties of mono- and bis-chalcone / A. M. Asiri, S. A. Khan // Materials Letters. 2011. Vol. 65, №12. P. 1749–1752.
- 77. Green Synthesis, Characterization, Photophysical and Electrochemical Properties of Bis-chalcones
 / A. M. Asiri, H. M. Marwani, K. A. Alamry [et al.] // International Journal of Electrochemical
 Science. 2014. Vol. 9. P. 799-809.
- 78. Investigation of ultrafast optical nonlinearities in novel bis-chalcone derivatives / Y. Yang, X. Wu, J. Jia [et al.] // Optics and Laser Technology. 2020. Vol. 123. P. 105903.
- 79. Ultrafast broadband nonlinear optical properties and excited-state dynamics of two bis-chalcone derivatives / L. Shen, Z. Li, X. Wu [et al.] // RSC Advances. – 2020. – Vol. 10, №26. – P. 15199– 15205.
- 80. A Combined Experimental and Computational Investigation on Spectroscopic and Photophysical Properties of a Coumarinyl Chalcone / A. G. Al-Sehemi, M. Pannipara, A. Kalam, A. M. Asiri // Journal of Fluorescence. – 2016. – Vol. 26, №4. – P. 1357–1365.
- Synthesis, spectral behaviour and photophysics of donor-acceptor kind of chalcones: Excited state intramolecular charge transfer and fluorescence quenching studies / M. Pannipara, A. M. Asiri, K. A. Alamry [et al.] // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2015. – Vol. 136. – P. 1893–1902.
- 82. Synthesis, characterization of novel quinoline-2-carboxamide based chalcone derivatives and their molecular docking, photochemical studies / C. Thirumurugan, P. Vadivel, A. Lalitha, S. Lakshmanan // Synthetic Communications. 2020. Vol. 50, №6. P. 831-839.
- 83. Synthesis, Photophysical and Electrochemical Properties of Novel D-π-D and D-π-A Triphenylamino-Chalcones and β-Arylchalcones / R. Da Costa, F. Farias, L. Maqueira [et al.] // Journal of the Brazilian Chemical Society. – 2018. – Vol. 30, №1. – P. 81-89.
- 84. Adjustment of the solid fluorescence of a chalcone derivative through controlling steric hindrance / L. Zhang, J. Liu, J. Gao [et al.] // RSC Advances. 2017. Vol. 7, №73. P. 46354–46357.

- 85. Sachdeva, T. AIEE active novel red-emitting D-π-A phenothiazine chalcones displaying large Stokes shift, solvatochromism and "turn-on" reversible mechanofluorochromism / T. Sachdeva, M. D. Milton // Dyes and Pigments. – 2020. – Vol. 181. – P. 108539.
- 86. Tetraphenylene-chalcone hybrid derivatives: Synthesis, structural, fluorescence properties and imaging in living cells / H. Chen, S. Fang, L. Wang [et al.] // Journal of Molecular Liquids. – 2021. – Vol. 321. – P. 114913.
- 87. Karuppusamy, A. Pyrene based chalcone materials as solid state luminogens with aggregationinduced enhanced emission properties / A. Karuppusamy, T. Vandana, P. Kannan // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2017. – Vol. 345. – P. 11–20.
- 88. A novel highly selective fluorescent probe with new chalcone fluorophore for monitoring and imaging endogenous peroxynitrite in living cells and drug-damaged liver tissue / C. Ling, M. Cui, J. Chen [et al.] // Talanta. – 2020. – Vol. 215. – P. 120934.
- 89. Asiri, A. M. Synthesis of Nitrogen Containing Chalcone: A Highly Sensitive and Selective Fluorescent Chemosensor for the Fe3+ Metal Ion in Aqueous Media / A. M. Asiri, M. M. Al-Amari, S. A. Khan // Journal of Fluorescence. – 2020. – Vol. 30, №4. – P. 969-974.
- 90. Ultrasound-assisted synthesis and photophysical investigation of a heterocyclic alkylated chalcone: a sensitive and selective fluorescent chemosensor for Fe3+ in aqueous media / A. M. Asiri, M. M. Al-Amari, Q. Ullah, S. A. Khan // Journal of Coordination Chemistry. 2020. Vol. 73, №20-22. P. 2987-3002.
- 91. A coumarin chalcone ratiometric fluorescent probe for hydrazine based on deprotection, addition and succent cyclization mechanism / M. Xing, K. Wang, X.-W. Wu [et al.] // Chemical Communications. 2019. Vol. 55, №99. P. 14980–14983.
- 92. Cyanide and biothiols recognition properties of a coumarin chalcone compound as red fluorescent probe / Y. Sun, Y. Shan, N. Sun [et al.] // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2018. – Vol. 205. – P. 514–519.
- 93. Structurally regular arrangement induced fluorescence enhancement and specific recognition for glutathione of a pyrene chalcone derivative / X. Yu, K. Wang, M. Xing [et al.] // Analytica Chimica Acta. 2019. Vol. 1082. P. 146-151.
- 94. Photoinitiation Mechanism and Ability of Monoamino-Substituted Anthraquinone Derivatives as Cationic Photoinitiators of Polymerization under LEDs / J. Zhang, J. Lalevée, N.S. Hill [et al.] // Macromolecular Rapid Communications. – 2019. – Vol. 40, №16. – P. 1900234.
- 95. A new role of curcumin: as a multicolor photoinitiator for polymer fabrication under household UV to red LED bulbs / J. Zhao, J. Lalevée, H. Lu [et al.] // Polymer Chemistry. 2015. Vol. 6, №28. P. 5053–5061.
- 96. Tetraacylgermanes: Highly Efficient Photoinitiators for Visible-Light-Induced Free-Radical Polymerization / J. Radebner, A. Eibel, M. Leypold [et al.] // Angewandte Chemie International Edition. 2017. Vol. 56, №11. P. 3103–3107.
- 97. Photoinitiators Derived From Natural Product Scaffolds: Mono-Chalcones in Three-Component Photoinitiating Systems and their Applications in 3D Printing / J. Lalevée, F. Dumur, H. Chen [et al.] // Polymer Chemistry. 2020. Vol. 11. P. 4647-4659.
- 98. Novel chalcone derivatives with large conjugation structures as photosensitizers for versatile photopolymerization / S. Chen, C. Qin, M. Jin, H. Pan, D. Wan // Polymer Science. 2021. Vol. 59, №7. P. 578-593.
- 99. Novel D–π-A and A–π-D–π-A three-component photoinitiating systems based on carbazole/triphenylamino based chalcones and application in 3D and 4D printing / H. Chen, G. Noirbent, Y. Zhang [et al.] // Polymer Chemistry. 2020. Vol. 11. P. 6512-6528.
- 100.Bis-chalcone derivatives derived from natural products as near-UV/visible light sensitive photoinitiators for 3D/4D printing / H. Chen, G. Noirbent, S. Liu [et al.] // Materials Chemistry Frontiers. 2021. Vol. 5. P. 901-916.

- 101. Saga, T. Advances in crystalline silicon solar cell technology for industrial mass production / T. Saga // NPG Asia Materials. 2010. Vol. 2, №3. P. 96–102.
- 102.Brabec, C.J. Plastic solar cell / C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, J.C. Hummelen // Advanced functional materials. 2001. Vol. 11, №1. P. 15-26.
- 103.Jørgensen, M. Stability/degradation of polymer solar cells / M. Jørgensen, K. Norrman, F. C. Krebs // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2008. Vol. 92, №7. P. 686–714.
- 104.Enhance the Optical Absorptivity of Nanocrystalline TiO2Film with High Molar Extinction Coefficient Ruthenium Sensitizers for High Performance Dye-Sensitized Solar Cells / F. Gao, Y. Wang, D. Shi [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2008. – Vol. 130, №32. – P. 10720–10728.
- 105.A Way to Improve Luminescent Efficiency of Bis-Chalcone Derivatives / M. G. Tay, M. H. Tiong, Y. Y. Chia [et al.] // Journal of Chemistry. 2016. Vol. 2016. P. 1–8.
- 106. The influence of the push-pull effect and a π -conjugated system in conversion efficiency of bischalcone compounds in a dye sensitized solar cell / K. Y. Teo, M. H. Tiong, H. Y. Wee [et al.] // Journal of Molecular Structure. – 2017. – Vol. 1143. – P. 42–48.
- 107.Comparative analyses of new donor-πacceptor ferrocenyl-chalcones containing fluoro and methoxy-fluoro acceptor units as synthesized dyes for organic solar cell material / A. H. Anizaim, D. A. Zainuri, M. F. Zaini [et al.] // PLoS ONE. 2020. Vol. 15, №11. P. e0241113.
- 108.Synthesis, optical, electrochemical, and magnetic properties of new ferrocenyl chalcone semiconductors for optoelectronic applications / Hernández-Ortiz, O.J., Cerón-Castelán, J.E., Muñoz-Pérez, F.M. [et al.] // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2020. – Vol. 31. – P. 3342–3353.
- 109.Selvam, R. Benzimidazole-indole-chalcone connected methacrylate-based side chain D-π-A polymer and its application in organic photovoltaics / R. Selvam, K. Subramanian // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 2017. Vol. 55, №6. P. 997–1007.
- 110.Synthesis, photophysical and electrochemical properties and DSSC applications of triphenylamine chalcone dendrimers via click chemistry / D. Anandkumar, S. Ganesan, P. Rajakumar, P. Maruthamuthu // New Journal of Chemistry. – 2017. – Vol. 41, №19. – P. 11238–11249.
- 111.Enhancement of HJIO Properties in OBO Fluorophores Derived from Carbazole–Coumarin Chalcones Containing Carboxylic Acid at the N-Alykl Terminal End / M. Rajeshirke, M. C. Sreenath, S. Chitrambalam [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2018. – Vol. 122, №26. – P. 14313–14325.
- 112.Triphenylamine derived coumarin chalcones and their red emitting OBO difluoride complexes: Synthesis, photophysical and HЛO property study / Y. Erande, S. Kothavale, M. C. Sreenath [et al.] // Dyes and Pigments. – 2018. – Vol. 148. – P. 474–491.
- 113.Application of unsymmetrical bis-chalcone compounds in dye sensitized solar cell / T. P. Phan, K. Y. Teo, Z.-Q. Liu [et al.] // Chemical Data Collections. 2019. Vol. 22. P. 100256.
- 114.Self-Assembly of "Chalcone" Type Push-Pull Dye Molecules into Organic Single Crystalline Microribbons and Rigid Microrods for Vis/NIR Range Photonic Cavity Applications / R. Vattikunta, D. Venkatakrishnarao, M. A. Mohiddon, R. Chandrasekar // ChemPhysChem. 2016. Vol. 17, №21. P. 3435–3441.
- 115.Özen, F. DNA-binding, enzyme inhibition, and photochemical properties of chalcone-containing metallophthalocyanine compounds / F. Özen, A Günel, A. Baran // Bioorganic Chemistry. – 2018. – Vol. 81. – P. 71–78.
- 116.Photophysical and Photochemical Study on Novel Axially Chalcone Substituted Silicon (IV) Phthalocyanines / N. Kahriman, Y. Ünver, H. T. Akçay [et al.] // Journal of Molecular Structure. – 2019. – Vol. 1200. – P. 127132.

- 117.Synthesis, characterization, photophysical and intramolecular energy transfer properties of oxynaphthylchalcone appended cyclotriphosphazene cores / H. Ibişoğlu, Z. Kiliç, F. Yuksel, S. O. Tümay // Journal of Luminescence. – 2020. – Vol. 222. – P. 117125.
- 118.A Combined Experimental and DFT Investigation of Mono Azo Thiobarbituric Acid Based Chalcone Disperse Dyes / A. Z. Omar, M. N. Mahmoud, S. K. El-Sadany [et al.] // Dyes and Pigments. – 2020. – Vol. 185. – P. 108887.
- 119.Watanabe, H. Novel fluorescence probes based on the chalcone scaffold for in vitro staining of βamyloid plaques / H. Watanabe, H. Saji, M. Ono // Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters. – 2018. – Vol. 28, №19. – P. 3242-3246.
- 120.Karuppusamy, A. Effect of substitution on pyrazoline based donor-acceptor molecules as luminescent and their electrochemical properties / A. Karuppusamy, P. Kannan // Chemical Physics Letters. 2020. Vol. 745. P. 137241.
- 121.Synthesis, photophysical and DFT studies of naphthyl chalcone and nicotinonitrile derivatives / H. Hegde, R. K. Sinha, S. D. Kulkarni, N. S. Shetty // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2019. – Vol. 389. – P. 112222.
- 122.Synthesis, Optical and Electrochemical Properties of New Cyanopyridine Derivatives / H. M. Manohara, C. Trupthi Devaiah, B. Hemavathi, T. N. Ahipa // Journal of Luminescence. 2019. Vol. 206. P. 284-291.
- 123.New electroactive asymmetrical chalcones and therefrom derived 2-amino- / 2-(1H-pyrrol-1-yl)pyrimidines, containing an N-[ω-(4-methoxyphenoxy)alkyl]carbazole fragment: synthesis, optical and electrochemical properties / D. G. Selivanova, A. A. Gorbunov, O. A. Mayorova [et al.] // Beilstein Journal of Organic Chemistry. 2017. Vol. 13. P. 1583–1595.
- 124.Новые π-сопряженные ферроценилзамещённые гетероциклические системы, включающие электронодефицитные ароматические азагетероциклы / А. Д. Антуфьева М.В. Дмитриев, О. А. Майорова [и др.] // Журнал органической химии. 2018. Т. 54, №9. С. 1337-1344.
- 125.Ферроцены, сопряженные с тиофеновыми, карбазольными и пиримидиновыми фрагментами: синтез и свойства / Г.Г. Абашев, А.Д. Антуфьева, А.Ю. Бушуева [и др.] // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83, № 8. С. 1330-1334.
- 126.Новые азотсодержащие гетероциклы, включающие ферроценовый фрагмент: исследование оптических и физико-химических свойств / А.Д. Антуфьева, В.Е. Жуланов, М.В. Дмитриев [и др.] // Журнал общей химии. 2017. Т. 87, № 3. С. 465-473.
- 127.Синтез и структура 2-(ш-индол-1-ил)-6-ферроценил-4-(2-хлоримидазо[1,2-а]-пиридин-3ил)пиримидина / А. Д. Антуфьева, Д. Р. Ахматзянова, М.В. Дмитриев [и др.] // Журнал общей химии. – 2018. – Т. 88, № 6. – С. 922-926.
- 128.Stable and efficient phosphorescent organic light-emitting device utilizing δ-carboline-containing thermally activated delayed fluorescence host / H. Wang, H. Zhao, C. Zang [et al.] // Journal of Materials Chemistry C. 2020. Vol. 8. P. 3800-3806.
- 129.Blue to Yellow Thermally Activated Delayed Fluorescence with Quantum Yields near Unity in Acrylic Polymers Based on D-π-A Pyrimidines / A. M. Polgar, J. Poisson, N. R. Paisley [et al.] // Macromolecules. 2020. Vol. 53, №6. P. 2039-2050.
- 130.Maxwell B. D. The 14C, 13C and 15N syntheses of MON 37500, a sulfonylurea wheat herbicide / B. D. Maxwell, O. G. Boyé, K. Ohta // Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals. 2005. Vol. 48, №6. P 397–406.
- 131.Новые халконы, включающие 1-азаиндолизиновый фрагмент, и их циклизация / Д. Р. Ахматзянова, А. Д. Антуфьева, Е. В.Шкляева, Г.Г. Абашев // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2016. Т. 4, № 24. С. 61-71.
- 132.Highly Emissive Luminogens Based on Imidazo[1,2-a]pyridine for Electroluminescent Applications / N. Nagarajan, G. Velmurugan, A. Prakash [et al.] // Chemistry An Asian Journal. 2013. Vol. 9, №1. P 294–304.

- 133.Ли, Дж. Дж. Именные реакции: механизмы органических реакций / Дж. Дж. Ли. пер. с англ. В. М. Демьянович. Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 456 с.
- 134.Recent Progress in the Use of Vilsmeier-Type Reagents / W. Su, Y. Weng, L. Jiang [et al.] // Organic Preparations and Procedures International. 2010. Vol. 42, №6. P. 503–555.
- 135.Synthesis, Electrochemical and Photovoltaic Properties of Multi-Armed Polythiophenes with Triphenylamine Trivinylene as Conjugated Linker / Y. Zou, G. Sang, M. Wan [et al.] // Macromolecular Chemistry and Physics. 2008. Vol. 209, №14. P. 1454–1462.
- 136.Near-Infrared Solid-State Emitters Based on Isophorone: Synthesis, Crystal Structure and Spectroscopic Properties / J. Massin, W. Dayoub, J.-C. Mulatier [et al.] // Chemistry of Materials. 2011. Vol. 23, №3. P. 862–873.
- 137.Low Vπ Electrooptic Modulators from CLD-1: Chromophore Design and Synthesis, Material Processing, and Characterization / C. Zhang, L. R. Dalton, M.-C. Oh [et al.] // Chemistry of Materials. 2001. Vol. 13, №9. P. 3043–3050.
- 138.Enhanced thermal stability and electro-optic activity from fluorene-based nonlinear optical chromophores / F. Liu, C. Yu, G. Qin [et al.] // Dyes and Pigments. 2020. Vol. 183. P. 108751–108758.
- 139.Electroluminescent applications of a cyclic carbazole oligomer / S. Maruyama, X-T. Tao, H. Hokari [et al.] // Journal of Materials Chemistry. 1999. Vol. 9, №4. P. 893-898.
- 140. Thiophene Backbone Amide Linkers, a New Class of Easily Prepared and Highly Acid-Labile Linkers for Solid-Phase Synthesis / M. Jessing, M. Brandt, K. J. Jensen [et al.] // The Journal of Organic Chemistry. 2006. Vol. 71, №18. P. 6734-6741.
- 141. Amaladass, P. C. Pd-madiated C-H arylation of EDOT and synthesis of push-pull systems incorporating EDOT / P. C. Amaladass, J. A. Clement, A. K. Mahanakrishnan // Tetrahedron. 2007. Vol. 63. P. 10363-10371.
- 142.Functionalization of 3,4-ethylenedioxythiophene / A.K. Mohanakrishnan, A. Hucke, M.A. Lyon [et al.] // Tetrahedron. 1999. Vol. 55, №40. P. 11745–11754.
- 143.Yabuuchi, T. Studies on Thiophene Derivatives. VII.: Syntheses of 2-Amino-1-(2-thienyl)-1alkanols and Aminodiarylalkanes / T. Yabuuchi // Chemical and Pharmaceutical Bulletin. – 1960. – Vol. 8, №11. – P. 1046–1050.
- 144.Synthesis of 2,6-disubstituted pyridines, polypyridinyls, and annulated pyridines / K. T. Potts, M. J. Cipullo, P. Ralli, G. Theodoridis // The Journal of Organic Chemistry. 1982. Vol. 47, №16. P. 3027–3038.
- 145.Synthesis of 5-aryl-5'-formyl-2,2'-bithiophenes as new precursors for nonlinear optical (NLO) materials / C. Herbivo, A. Comel, G. Kirsch, M. M. M. Raposo // Tetrahedron. 2009. Vol. 65, №10. P. 2079–2086.
- 146.Reichardt, C. Vilsmeier-Haack-Arnold formylations of aliphatic substrates with Nchloromethylene-N,N-dimethylammonium salts / C. Reichardt // Journal Für Praktische Chemie. – 1999. – Vol. 341, №7. – P. 609–615.
- 147.Nielsen, A. T. The Aldol Condensation / A. T. Nielsen, W. J. Houlihan // Organic Reactions. 1968
- 148.Garg, S. Synthesis of novel chalcones of schiff's bases and to study their effect onbovine serum albumin / S. Garg, N. Raghav // Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research. – 2013. – Vol. 6, №4. – P. 181-184.
- 149.Solution-phase parallel synthesis of 4,6-diaryl-pyrimidine-2-ylamines and 2-amino-5,5-disubstituted-3,5-dihydro-imidazol-4-ones via a rearrangement / L. Varga, T. Nagy, I. Kövesdi [et al.] // Tetrahedron. 2003. Vol. 59, №5. P. 655–662.
- 150.Design and preparation of pyrrole-based spin-polarized donors / J. Nakazaki, I. Chung, M.M. Matsushita [et al.] // Journal of Materials Chemistry. 2003. Vol. 13, №5. P. 1011-1022.

- 151. The convenient and one-pot synthesis of n-substituted carbazoles / C. Kashima, S. Hibi, T. Maruyama, Y. Omote // Tetrahedron Letters. 1986. Vol. 27. P. 2131–2134.
- 152.Synthesis of heteroaromatic derivatives with nitrogen atoms: tripyrrolyl pyrimidine and tripyrrolyl[1,3,5]triazine / D. H. Lee, S. G. Lee, D. I. Jung, J. T. Hahn // Asian Journal of Chemistry. 2013. Vol. 25, №1. P. 501–509.
- 153.Бушуева, А. Ю. Новые сопряжённые мономеры и полимеры на основе халконов, содержащих тиофеновые, пиррольные и пиримидиновые фрагменты / А. Ю. Бушуева, Е. В. Шкляева, Г. Г. Абашев // Сб. тезисов докладов Всероссийской молодёжной конференции «Идеи и наследие А.Е. Фаворского в органической и металлоорганической химии XXI века», посвящённой 150-летию со дня рождения А.Е. Фаворского. г. Санкт-Петербург. 2010. С. 52.
- 154.Synthesis and optical properties of novel chalcones containing 4-bis(2 hydroxyethyl)aminophenyl fragment / A. N. Chukhlantseva, M. V. Dmitriev, O. A. Maiorova [et al.] // Mendeleev Communications. 2022. Vol. 32, №2. P. 268-270.
- 155.Синтез и оптические свойства новых халконов, содержащих 3,4-этилендиокситиофеновый фрагмент / А.Н. Игнашевич (А.Н. Чухланцева), Т.В. Шаврина, Е.В. Шкляева, Г.Г. Абашев // Журнал органической химии. 2020. Т. 56, №11. С. 1710-1720
- 156.Новые халконы, содержащие карбазольные и 3,4-этилендиокситиофеновые фрагменты / А. Н. Игнашевич (А. Н. Чухланцева), Д. Г. Селиванова, Т. В. Шаврина [и др.] // Журнал органической химии. 2017. Т. 53, № 7. С. 1087-1090.
- 157.Синтез новых халконов, включающих этилендиокситиофеновый фрагмент / А. Н. Игнашевич (А. Н. Чухланцева), Д. Г. Селиванова, А. А. Горбунов [и др.] // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 42, №4. С. 71-74.
- 158.Polyfluorene-based semiconductors combined with various periodic table elements for organic electronics / L.-H. Xie, C.-R. Yin, W.-Y. Lai [et al.] // Progress in Polymer Science. 2012. Vol. 37, №9. P. 1192-1264.
- 159.All-Small-Molecule Nonfullerene Organic Solar Cells with High Fill Factor and High Efficiency over 10% / B. Qiu, L. Xue, Y. Yang [et al.] // Chemistry of Materials. 2017. Vol. 29, №17. P. 7543-7553.
- 160.Interrelation between Crystal Packing and Small-Molecule Organic Solar Cell Performance / R. Fitzner, C. Elschner, M. Weil [et al.] // Advanced Materials. 2012. Vol. 24. P. 675–680.
- 161.3-Cyano-4,6-diphenyl-2-(phenethylamino)pyridine / A. Zonouzi, Z. Izakian, H. Salehi [et al.] // Molbank. 2014. Vol. 2014, №3. P. M831.
- 162.Novel 4-Aryl-2-amino-6-(naphthalene-1-yl)-3-cyanopyridine Derivates as Potential Organic Fluorescent Materials Prepared Under Microwave Irradiation via Three-Component Domino Reactions / J. Wang, J. Zhu, J. Zhong [et al.] // Synthetic Communications. – 2014. – Vol. 44, №15. – P. 2205–2214.
- 163.Al-Jaber, N. A. Study of Michael addition on chalcones and or chalcone analogues / N. A. Al-Jaber, A. S. A. Bougasim, M. M. S. Karah // Journal of Saudi Chemical Society. 2012. Vol. 16, №1. P. 45–53.
- 164.Solankee, A. Synthesis and studies of chalcones and its cyanopyridine and acetyl pyrazoline derivatives / A. Solankee, G. Patel, S. Solankee // Rasayan Journal of Chemistry. – 2008. – Vol. 1, №3. – P 591–595.
- 165.An efficient protocol for the synthesis of 2-amino-4,6-diphenylpyridine-3-carbonitrile using ionic liquid ethylammonium nitrate / S. R. Sarda, J. D. Kale, S. K. Wasmatkar [et al.] // Molecular Diversity. 2009. Vol. 13, №4. P. 545–549.
- 166.Al-Abdullah, E. S. Synthesis and anticancer activity of some novel tetralin-6-yl-pyrazoline, 2-thioxopyrimidine, 2-oxopyridine, 2-thioxo-pyridine and 2-iminopyridine derivatives / E. S. Al-Abdullah // Molecules. 2011. Vol. 16, №4. P. 3410–3419.

- 167.One-pot synthesis of 2-amino-3-cyanopyridine derivatives under microwave irradiation without solvent / F. Shi, S. Tu, F. Fang, T. Li // Arkivoc. 2005. Vol. 2005, №1. P. 137–142.
- 168.Ameta, K.L. Synthesis of some novel chalcones and their facile one-pot conversion to 2aminobenzene-1, 3-dicarbonitriles using malononitrile / K. L. Ameta, N. S. Rathore, B. Kumar // Analele Universității din Bucuresti. – 2011. – Vol. 20, №1. – P. 15–24.
- 169.Synthesis and pharmacological evaluation of m-terphenyl amines as cyclooxygenase inhibitors / J.
 D. Bauer, M. S. Foster, J. D. Hugdahl [et al.] // Medicinal Chemistry Research. 2007. Vol. 16.
 P. 119–129.
- 170.Efficient One-Pot Synthesis of 2-Amino-4,6-diarylbenzene-1,3-dicarbonitrile under Solvent-Free Conditions / L. Rong, H. Han, F. Yang [et al.] // Synthetic Communications. 2007. Vol. 37, №21. P. 3767–3772.
- 171.The reaction of malononitrile with chalcone: a controversial chemical process / P. P. Victory, J. I. Borrell, A. Vidal-Ferran [et al.] // Tetrahedron Letters. 1991. Vol. 32, №39. P. 5375-5378.
- 172.Facile one-pot synthesis of novel dicyanoanilines fused to dithiane ring via a pseudo-fourcomponent reaction / M. S. Abaee, F. Ehteshami, S. Forghani [et al.] // Journal of the Iranian Chemical Society. – 2017. Vol. 14, №6. – P. 1151–1157.
- 173.2,6-Dicyanoaniline based donor-acceptor compounds: the facile synthesis of fluorescent 3,5diaryl/hetaryl-2,6-dicyanoanilines / E. Yalçına, Y. C. Kutlua, V. Korkmaza [et al.] // Arkivoc. – 2015. Vol. 2015, №5. – P. 202-218.
- 174.Mohammadi, B. Simple pseudo-multicomponent synthesis of 2,6-dicyanoaniline derivatives via reaction between arylidenemalononitriles and malononitrile / B. Mohammadi, H. Kazemi, M. Shafieey // Monatshefte Für Chemie Chemical Monthly. 2014. Vol. 145, №10. P. 1649–1652.
- 175.Novel carbazole-containing 3,5-dihetaryl-substituted 2,6-dicyanoanilines / G. G. Abashev, A. N. Ignashevich, (A. N. Chukhlantseva), O. A. Mayorova [et al.] // AIP Conference Proceedings. 2020. Vol. 2280. P. 050002
- 176.Synthesis and cell imaging applications of fluorescent mono/di/tri-heterocyclyl-2,6-dicyanoanilines
 / M. M. Pisal, R. A. Annadate, M. C. Athalye [et al.] // Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters. 2017. Vol. 27, №4. P. 979–988
- 177.An Efficient Approach to the Synthesis of Highly Congested 9,10-Dihydrophenanthrene-2,4dicarbonitriles and Their Biological Evaluation as Antimicrobial Agents / H. Faidallah, K. Al-Shaikh, T. Sobahi // Molecules. – 2013. – Vol. 18, №12. – P. 15704–15716
- 178.Synthesis and structure–activity relationships of novel pyrimido[1,2-b]indazoles as potential anticancer agents against A-549 cell lines // T. Yakaiah, B.P.V. Lingaiah; B. Narsaiah [et al.] // Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters. 2007. Vol. 17, №12. P. 3445–3453.
- 179.Synthese und spektrale Charakterisierung von blauen Benzenazofarbstoffen / W. Thiel, R. Mayer, E.-A. Jauer [et al.] // Journal fur praktische Chemie. -1986. Vol. 328, №4. P. 497–514.
- 180.Patent № 2013175053 WO, IPC A61K31/277; A61P25/00; C07C255/53; C07C255/54; C07C255/57; C07C311/29; C07C317/22; C07C321/28; C07C321/30; C07D207/08; C07D333/24; C07D265/30; C07D277/30; C07D333/60. C07D207/337; Catechol 0methyltransferase activity inhibiting compounds: № 2013FI00026 : accepted 24.05.2012 : published 23.05.2013 / M. Ahlmark, B. D. Din, Kauppala M [et al.]. – P. 147.
- 181.Новые 3,5-дизамещенные 2,6-дицианоанилины, содержащие 3,4-этилендиокситиофеновые фрагменты: синтез и дальнейшие превращения / А. Н. Игнашевич (А. Н. Чухланцева), О. А. Майорова, Т. В. Шаврина [и др.] // Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология. 2021. Т. 64, № 2. С. 19-25
- 182.Bolduc, A. Chemical doping of EDOT azomethine derivatives: Insight into the oxidative and hydrolytic stability / A. Bolduc, S. Dufresne, W. Sken // Journal of Materials Chemistry. – 2012. – Vol. 22. – P. 5053-5064.

- 183.Halogenation effect promoted low bandgap polymers based on asymmetric isoindigo unit with low energy loss / B. Shahid, D. Zhu, Q. Wang [et al.] // Polymer International. – 2020. – Vol. 69, №6. – P. 564–570.
- 184.Long-Chain 3,4-Ethylenedioxythiophene/Thiophene Oligomers and Semiconducting Thin Films Prepared by Their Electropolymerization / K. M. N. De Silva, E. Hwang, W. K. Serem [et al.] // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2012. – Vol. 4, №10. – P. 5430–5441.
- 185.Poly(thieno[3,4-b]-1,4-oxathiane): Medium Effect on Electropolymerization and Electrochromic Performance / Z. Wang, J. Xu, B. Lu [et al.] // Langmuir. – 2014. Vol. 30, №51. – P. 15581– 15589.
- 186.Fery-Forgues, S. Are Fluorescence Quantum Yields So Tricky to Measure? A Demonstration Using Familiar Stationery Products / S. Fery-Forgues, D. Lavabre // Journal of Chemical Education. 1999. Vol. 76, №9. P. 1260–1264.
- 187.Luminescence Properties and Electronic Structure of Some Quinolizinone and Indolizinone Derivatives / S. Bakalova, P. Nikolov, E. Stanoeva [et al.] // Zeitschrift für Naturforschung. – 1992. – Vol. 47. – P. 521–526.
- 188.Novel thiophene-containingpush-pullchromophores that include carbazole and triphenylamine moieties: study of optical and electrochemical properties / A. N. Bakiev, D. G. Selivanova, I. V. Lunegov [et al.] // Chemistry of Heterocyclic Compounds. 2016. Vol. 52, №6. P. 379–387.
- 189.Efficient and stable DSSC sensitizers based on substituted dihydroindolo[2,3-b]carbazole donors with high molar extinction coefficients / S. Cai, G. Tian, X. Li [et al.] // Journal of Materials Chemistry A. 2013. Vol. 1, №37. P. 11295–11305.
- 190.Dumur, F. Recent Advances on Carbazole-Based Photoinitiators of Polymerization / F. Dumur // European Polymer Journal, 2020. Vol. 125. P. 109503.
- 191. The solvatochromism and aggregation-induced enhanced emission based on triphenylaminepropenone / Z.-Q. Liang, X.-M. Wang, G.-L. Dai [et al.] // New Journal of Chemistry. – 2015. – Vol. 39. – P. 8874–8880.
- 192.Modulation of (non)linear optical properties in tripodal molecules by variation of the peripheral cyano acceptor moieties and the π-spacer / D. Cvejn, E. Michail, I. Polyzos [et al.] // Journal of Materials Chemistry C. 2015. Vol. 3, №28. P. 7345–7355.
- 193. The Effect of Bulky Substituents on Two π-Conjugated Mesogenic Fluorophores. Their Organic Polymers and Zinc-Bridged Luminescent Networks / R. Diana, B. Panunzi, S. Concilio [et al.] // Polymers. 2019. Vol. 11, №12. P. 1379–1396.
- 194.Influences of bulky substituent on the photophysical properties of homoleptic Iridium(III) complexes / J.-H. Kim, S.-Y. Kim, D. W. Cho [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. 2019. Vol. 21. P. 6908–6916.
- 195.Substitution Effect on the Coloration Quantum Yield of a Photochromic Bisbenzothienylethene / K. Uchida, E. Tsuchida, Y. Aoi [et al.] // Chemistry Letters. 1999. Vol. 28, №1. P. 63–64.
- 196.An Orange Fluorescent Protein with a Large Stokes Shift for Single-Excitation Multicolor FCCS and FRET Imaging / D. M. Shcherbakova, M. A. Hink, L. Joosen [et al.] // Journal of the American Chemical Society. 2012. Vol. 134, №18. P. 7913–7923.
- 197.Upconverting Oil-Laden Hollow Mesoporous Silica Microcapsules for Anti-Stokes-Based Biophotonic Applications / H.-L. Lee, J. H. Park, H.-S Choe [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. 2019. Vol. 11, №30. P. 26571-26580.
- 198.Chemical sensing of chalcones by voltammetry: trans-Chalcone, cardamonin and xanthohumol / E. M. Tavares, A. M. Carvalho, L. M. Gonçalves // Electrochimica Acta. – 2013. – Vol. 90. – P. 440– 444.
- 199.Naik, K. Electrochemical Behavior of Chalcone at a Glassy Carbon Electrode and Its Analytical Applications / K. Naik, S. Nandibewoor // American Journal of Analytical Chemistry. – 2012. – Vol. 3, №9. – P. 656–663.

- 200.Facile synthesis of 1-(2,6-diisopropylphenyl)-2,5-di(2-thienyl)pyrrole-based narrow band gap small molecules for solar cell applications / V. Tamilavan, M. Song, J.-W. Kang, M. H. Hyun // Synthetic Metals. – 2013. – Vol. 176. – P. 96–103.
- 201.Free-Standing Graphene/Conducting Polymer Hybrid Cathodes as FTO and Pt-Free Electrode for Quasi-State Dye Sensitized Solar Cells / K. Ramalingam, S. Panchu, A. S. Salunke [et al.] // Chemistry Select. – 2016. – Vol. 1, №15. – P. 4814–4822.
- 202.Karon, K. Carbazole electrochemistry: a short review / K. Karon, M. Lapkowski // Journal of Solid State Electrochemistry. 2015. Vol. 19, №9. P. 2601–2610.
- 203.Unique variable-gap polyheterocycles for high-contrast dual polymer electrochromic devices / J.R. Reynolds, A. Kumar, J.L. Reddinger [et al.] // Synthetic Metals. 1997. Vol. 85, №1-3. P. 1295-1298.
- 204.Bilot, L. Zur theorie des einflusses von Lösungsmitteln auf die elektronenspektren der moleküle / L. Bilot, A. Kawski // Zeitschrift für Naturforschung A. 1962. Vol. 17, №7. P. 621–627.
- 205.Lippert, E. Dipolmoment und Elektronenstruktur von angeregten Molekülen / E. Lippert // Zeitschrift für Naturforschung A. 1955. Vol. 10, №7. P. 541–545.
- 206.Mataga, N. Solvent effects upon fluorescence spectra and the dipolemoments of excited molecules / N. Mataga, Y. Kaifu, M. Koizumi // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1945. – Vol. 29, №4. – P. 465–470.
- 207.Bakhshiev, N.G. Universal intermolecular interactions and their effect on the position of the electronic spectra of molecules in 2-component solutions / N.G. Bakhshiev // Optics and Spectroscopy. 1964. Vol. 16. P. 821–832.
- 208.Kawski, A. Zur Iösungsmittelabhängigkeit der Wellenzahl von Elecktronenbanden lumineszierender Moleküle and über die Bestimmung der elektrischen Dipolomente im Anregungszustand / A. Kawski // Acta Physica Polonica. 1966. Vol. 29. P. 507–518.
- 209.Chamma, A. Determination du moment dipolaire d'une molecule dans un etat excite singulet A. Chamma, P. Viallet // Comptes Rendus de l'Académie des Sciences. – 1970. – Vol. 270. – P. 1901–1904.
- 210.Reichardt, C. Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators / C. Reichardt // Chemical Reviews. 1994. Vol. 94, №8. P. 2319–2358.
- 211.Kawski, A. On the estimation of excited-state dipole moments from solvatochromic shifts of absorption and fluorescence spectra / A. Kawski // Zeitschrift für Naturforschung A. – 2002. – Vol. 57, №5. – P. 255–262.
- 212.Linear solvation energy relationships. 23. A comprehensive collection of the solvatochromic parameters, pi*, alpha, and beta, and some methods for simplifying the generalized solvatochromic equation / M. J. Kamlet, J. L. M. Abboud, M. H. Abraham, R. W. Taft // The Journal of Organic Chemistry. 1983. Vol. 48, №17. P. 2877–2887.
- 213.Solvatochromism and intramolecular charge transfer in dialkylamino-substituted halogenated thienyl chalcone analogues / E. Sucre, R. Fernández-Terán, N. Urdaneta [et al.] // Chemical Physics. – 2020. – Vol. 587. – P. 110854-110862.
- 214.Edward, J. T. Molecular volumes and the Stokes-Einstein equation / J. T. Edward // Journal of Chemical Education. 1970. Vol. 47, №4. P. 261–270.
- 215.Sıdır, İ. Ground state and excited state dipole moments of 6,8-diphenylimidazo[1,2-α]pyrazine determined from solvatochromic shifts of absorption and fluorescence spectra / İ. Sıdır, Y. G. Sıdır // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2011. Vol. 79, №5. P. 1220–1225.
- 216.Modifications to the Vilsmeier-Haack formylation of 1,4-dimethylcarbazole and Its application to the synthesis of ellipticines / F. M. Deane, C. M. Miller, A. R. Maguire, F. O. McCarthy // Journal of Heterocyclic Chemistry. – 2011. – Vol. 48. – P. 814–823.

- 217. Insights into selenylation of imidazo[1,2-a]pyridine: synthesis, structural and antimicrobial evaluation / S. Kumar, N. Sharma, I. K. Maurya [et al.] // New Journal of Chemistry. 2017 Vol. 41, №4. P. 2919–2926.
- 218. The synthesis of highly active thiophene ring-containing chromophore components for photonic polymers based on a newly designed route / S. Yuquan, Z. Yuxia, L. Zao [et al.] // Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions. 1999. Vol. 1, №24. P. 3691–3695.
- 219.Precious metal-free molecular machines for solar thermal energy storage / M. I. Kandinska, S. M. Kitova, V. S. Videva [et al.] // Beilstein Journal of Organic Chemistry. 2019. Vol. 15. P. 1096–1106.
- 220.Progress toward Device-Quality Second-Order Nonlinear Optical Materials. 4. A Trilink High µβ NLO Chromophore in Thermoset Polyurethane: A "Guest–Host" Approach to Larger Electrooptic Coefficients / C. Zhang, C. Wang, L. R. Dalton [et al.] // Macromolecules. 2001. Vol. 34, №2. P. 253–261.
- 221.Tanaka, M. Nickel Complex-Catalyzed Methyl Ketone Synthesis via Carbonylation of Organic Halides with Tetramethyltin / M. Tanaka // Synthesis. 1981. Vol. 1981, №1. P. 47–48.
- 222.Получение и исследование поли[9-гексадецил-3-фенил-6-(4-винилфенил)-9Н-карбазола] / А. Н. Бакиев, Е. В. Шкляева, И. В. Лунегов [и др.] // Журнал общей химии. 2014. Т. 84, №7. С. 1117-1123.
- 223.Photoinduced Cross-Coupling of Amines with 1,2-Diiodobenzene and Its Application in the Synthesis of Carbazoles / W. Xia, X. Zhao, M. Chen [et al.] // Synthesis. 2018. Vol. 50, №15. P. 2981–2989.
- 224.Heterocyclic heptacene analogs 8H-16,17-epoxydinaphto[2,3-c:2',3'-g]carbazoles as charge transport materials / R. Rimkus, S. Tumkevičius, T. Serevičius [et al.] // Dyes and Pigments. 2016. Vol. 124. P. 133–144.
- 225.Przypis, L. Copper(II)-Catalyzed Iodinations of Carbazoles: Access to Functionalized Carbazoles / L. Przypis, K. Z. Walczak // The Journal of Organic Chemistry. – 2019. – Vol. 84. – P. 2287–2296.
- 226.Решетова, М. Д. Ацетилирование N-изопропилкарбазола и получение хромтрикарбонильных комплексов его 3-ацетилпроизводного / М. Д. Решетова, Н. Е. Борисова // Вестник Московского университета «Химия». 1999. Т. 40, №1. С. 43-45.
- 227.Tang, R.-R. Facile Procedure for the Synthesis of 3-Acetyl-9-ethylcarbazole and Corresponding Functionalized Bis-β-diketone Compounds / R.-R. Tang, W. Zhang // Synthetic Communications. 2010. Vol. 40, №4. P. 601–606.
- 228.Novel heteroleptic iridium(III) complexes with a 2-(1H-pyrazol-5-yl)pyridine derivative containing a carbazole group as ancillary ligand: Synthesis and application for polymer light-emitting diodes / H. Tang, L. Wei, J. Wang [et al.] // Synthetic Metals. – 2014. – Vol. 187. – P. 209–216.
- 229.Carbazole linked phenylquinoline-based fullerene derivatives as acceptors for bulk heterojunction polymer solar cells: effect of interfacial contacts on device performance / P. Sakthivel, K. Kranthiraja, C. Saravanan [et al.] // Journal of Materials Chemistry A. 2014. Vol. 2. P. 6916–6921.
- 230.Synthesis and Luminescence Properties of Nine Novel Carbazolyl Diacylhydrazone Schiff-bases / L. Wu, P. Wu, D. Guo [et al.] // Croatica Chemica Acta. 2015. Vol. 88, №1. P. 1–6.
- 231.Photochemical synthesis of bithienyl derivatives / M. D'Auria, A. De Mico, F. D'Onofrio, G. Piancatelli // Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions. 1987. Vol. 1. P. 1777–1780.
- 232.Слободинюк, Д. Г. Новые сопряженные малые молекулы на основе различных гетероароматических структур для органической электроники: синтез, фотофизические и электрохимические свойства: специальность 02.00.03 «Органическая химия» : диссертация кандидата хим. наук / Слободинюк Дарья Геннадьевна. – Пермь, 2016. – 175 с

- 233.Новые карбазолсодержащие халконы и пиримидины на их основе: Синтез и электрохимическое исследование / Р.В. Сюткин, Г.Г. Абашев, Е.В. Шкляева, П.Г. Кудрявцев // Журнал органической химии. – 2011. – Т. 47, №4. – С. 532-538.
- 234.Pharmacophore Hybridization Approach To Discover Novel Pyrazoline-Based Hydantoin Analogs With Anti-tumor Efficacy / N. Upadhyay, K. Tilekar, F. Loiodice [et al.] // Bioorganic Chemistry. - 2020. – Vol. 107. – P. 104527.
- 235.Synthesis and Anti-Bacterial Activity of Some Heterocyclic Chalcone Derivatives Bearing Thiofuran, Furan, and Quinoline Moieties / C.-J. Zheng; S.-M. Jiang; Z.-H. Chen [et al.] // Archiv der Pharmazie Chemistry in Life Sciences. 2011. Vol. 344, №10. P. 689–695
- 236.Ultrasounds-mediated 10-seconds synthesis of chalcones as potential farnesyltransferase inhibitors
 / G. Homerin, A. S. Nica, A. Farce [et al.] // Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters. 2020.
 Vol. 30, №11. P. 127149.
- 237.Tremblay, M.-H. Ambipolar azomethines as potential cathodic color switching materials / M.-H. Tremblay, A. Gelle, W.G. Skene // New Journal of Chemistry. 2017. Vol. 41. P. 2287-2295.