

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Пермь – 2022

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

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

Официальные оппоненты: **Носова Эмилия Владимировна**
доктор химических наук, профессор кафедры органической и биомолекулярной химии Химико-технологического института Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»

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

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Пермский государственный аграрно-технологический университет им. академика Д.Н. Прянишникова» (г. Пермь)

Защита диссертации состоится «07» декабря 2022 года в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.1.218.02 на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук по адресу: 450054, Республика Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 69 (УФИХ УФИЦ РАН, зал заседаний). Тел./факс: (347) 2356066. E-mail: dissoveth@yandex.ru

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

http://ufaras.ru/wp-content/uploads/2022/09/2022_5_ChukhlantsevaAN_Dissertatsia.pdf

Автореферат разослан «___» _____ 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук


Цыпышева И.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 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, эти 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 дешевые малопроизводительные устройства (радиочастотные метки), а также высокочувствительные сенсоры. В связи с этим многие фундаментальные исследования сосредоточены на изучении электрофизических, оптических и электрохимических свойств 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 источник компонентов материалов для создания устройств органической электроники. Такие соединения проявляют флуоресцентные, электромагнитные и нелинейно-оптические свойства, что позволяет использовать их в качестве материалов органических светодиодов, фотоэлектрических элементов, солнечных батарей, оптоволоконных устройств, хемосенсоров, 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 присутствию 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 малондинитрилом, в результате которых, при различных соотношениях реагентов и использовании катализаторов, образуются 4,6-дизамещенные 2-амино-3-цианопиридины и 4,6-дизамещенные 2-амино-1,3-дикарбонитрилы, чаще называемые 3,5-дизамещенными 2,6-дицианоанилинами. 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, 1-азаиндолизин, *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 малонитрила, 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 физико-химическими 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 электронодонорных 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 различных электронодонорных фрагментов (тиофена, 3,4-этилендиокситиофена, *N*-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 π -сопряженных 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 получить соединения, характеризующиеся высоким значением квантового выхода флуоресценции (30–48%). Кроме 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 сопряжения карбазольные фрагменты 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-спектрометрия, элементный и рентгеноструктурный анализ). Изучение фотофизических свойств соединений проводилось методами UV-vis и флуоресцентной спектроскопии. Электрохимические свойства соединений исследованы методами циклической вольтамперометрии. Тонкие пленки синтезированных соединений получены электрохимическим осаждением на проводящую поверхность электрода ИТО.

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 (2,6-дицианоанилины 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-спектрологии, 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 МВК «ПГНИУ-Keppler».

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 11 тезисов 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 квантово-химических расчетов молекул.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** сформулированы актуальность выполненного исследования, цели и задачи, научная новизна и практическая значимость работы. В **первой главе** диссертации представлен обзор литературы, касающийся синтеза и применения халконов, описаны их возможные модификации и реакции циклизации. Во **второй главе** обсуждается синтез исходных карбонильных соединений, халконов и полученных на их основе 2-амино-3-цианопиридинов и 2,6-дицианоанилинов, их физико-химические свойства. **Третья глава** содержит описание экспериментальных методик, физические и спектральные характеристики всех синтезированных соединений.

1. Синтез хромофоров, содержащих электронодонорные и электроноакцепторные фрагменты

1.1 Описание синтетических подходов к получению исходных соединений

В качестве исходных соединений был получен ряд альдегидов (**3-6**, **8-14**), выступающих в качестве карбонильной компоненты в альдольно-кетоновых конденсациях. На основе коммерчески доступного 2-аминопиридина синтезирован 2-хлоримидазо[1,2-а]пиридин-3-карбальдегид **3**. Формилирование трифениламина избытком реагента Вильсмейера–Хаака приводило к образованию смеси моно- (**4**), ди- (**5**) и три- (**6**) альдегидов, которые разделены колоночной хроматографией. Получен 4-бис(2-ацетоксиэтил)аминобензальдегид **8**, использовавшийся в дальнейшем в качестве карбонильной компоненты в реакции Кляйзена–Шмидта. Для получения соединения **10** с *трет*-бутилдиметилсилильными (TBDMS) группами первоначально выполнено снятие ацетильной защиты, в результате чего образовывался продукт **9** (Рисунок 1).

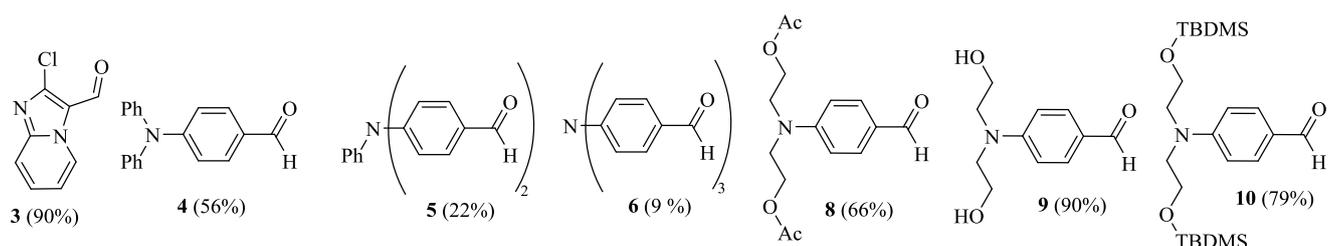


Рисунок 1 – Структурные формулы синтезированных альдегидов **3-6**, **8-10**

Реакция Вильсмейера–Хаака была использована для получения альдегидов **11** и **12** из 3,4-этилендиокситиофена (EDOT). Бромированием альдегида **11** *N*-бромсукцинимидом (NBS) синтезирован 5-бром-3,4-этилендиокситиофен-2-карбальдегид **13**. Диальдегид **14**, содержащий центральный *ter*EDOT фрагмент, получен C-H арилированием EDOT (Схема 1).

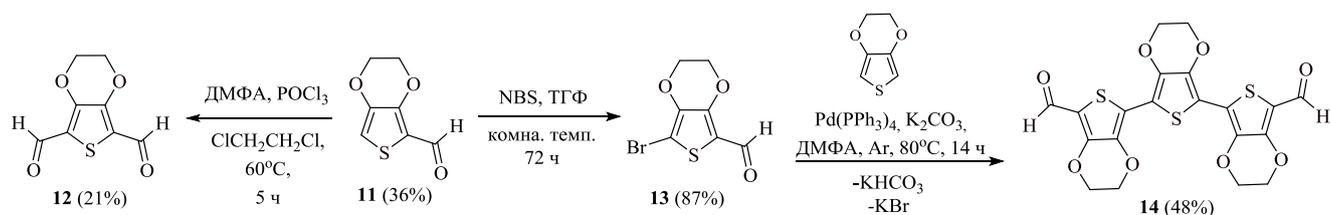
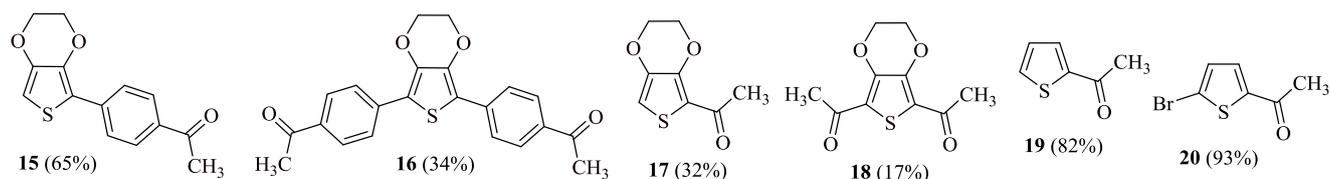


Схема 1

Реакцией кросс-сочетания EDOT и *n*-бромацетофенона синтезированы метилкетоны **15** и **16**. Метилкетоны **17-20** получены ацелированием соответствующих реагентов (Рисунок 2).

Рисунок 2 – Структурные формулы синтезированных метилкетонов **15-20**

С целью введения в структуру халконов карбазольных фрагментов первоначально выполнено *N*-алкилирование карбазола (Схема 2), после чего ацелированием полученных *N*-алкилкарбазолов **21-25** синтезированы соответствующие метилкетоны **26-30**. Кроме продуктов моно-ацелирования удалось выделить дикетоны **31** и **32** (Схема 2).

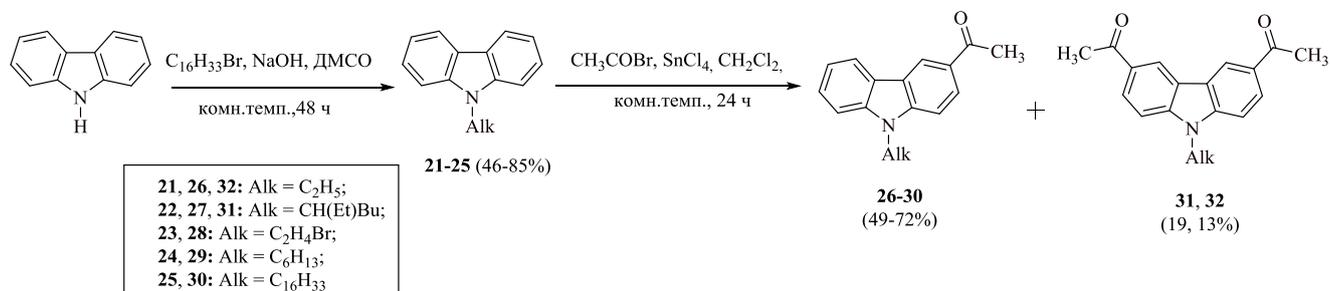


Схема 2

Реакция Вильсмейера–Хаака–Арнольда использована для встраивания дополнительного тиофенового фрагмента в структуру метилкетонов **15, 20, 26, 27, 30, 42**. 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**. Полученные хлорпропенали **33-37** и **43** (Схема 3) без дополнительной очистки использовали для следующей стадии, в ходе которой соответствующие пропенали нагревали в ДМФА в присутствии сульфида натрия при 60°C в течение 2 ч, а затем добавляли хлорацетон и дополнительно грели в течение 3 ч при этой же температуре, после чего обрабатывали насыщенным раствором K₂CO₃.

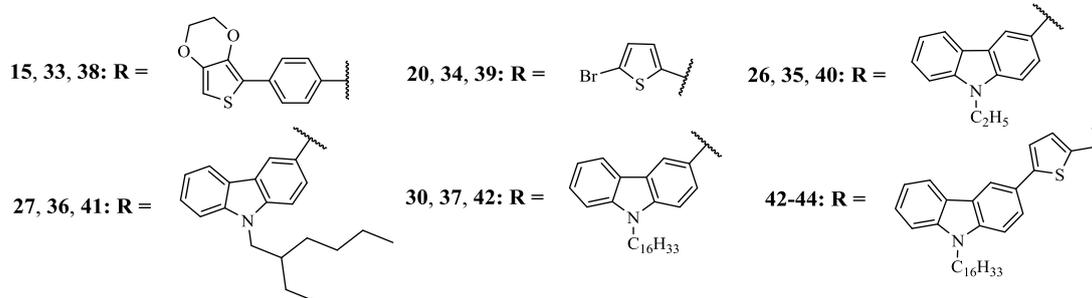
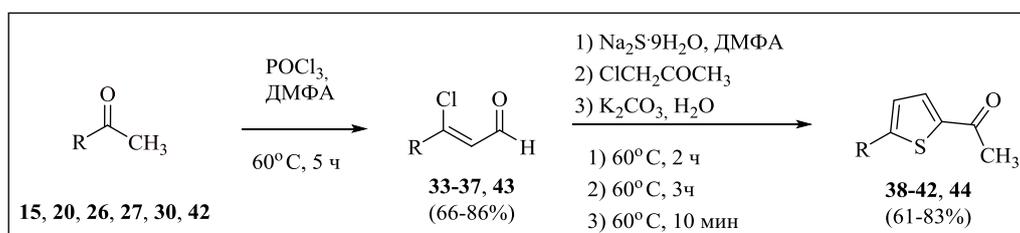


Схема 3

1.2 Описание синтетических подходов к получению 1,3-диарил(гетарил)замещенных проп-2-ен-1-онов (халконов)

Синтез моно-халконов. Для синтеза 1,3-диарил(гетарил)замещенных проп-2-ен-1-онов (халконов) 45-68 использована конденсация Кляйзена–Шмидта в спиртово-щелочной среде (Схема 4).

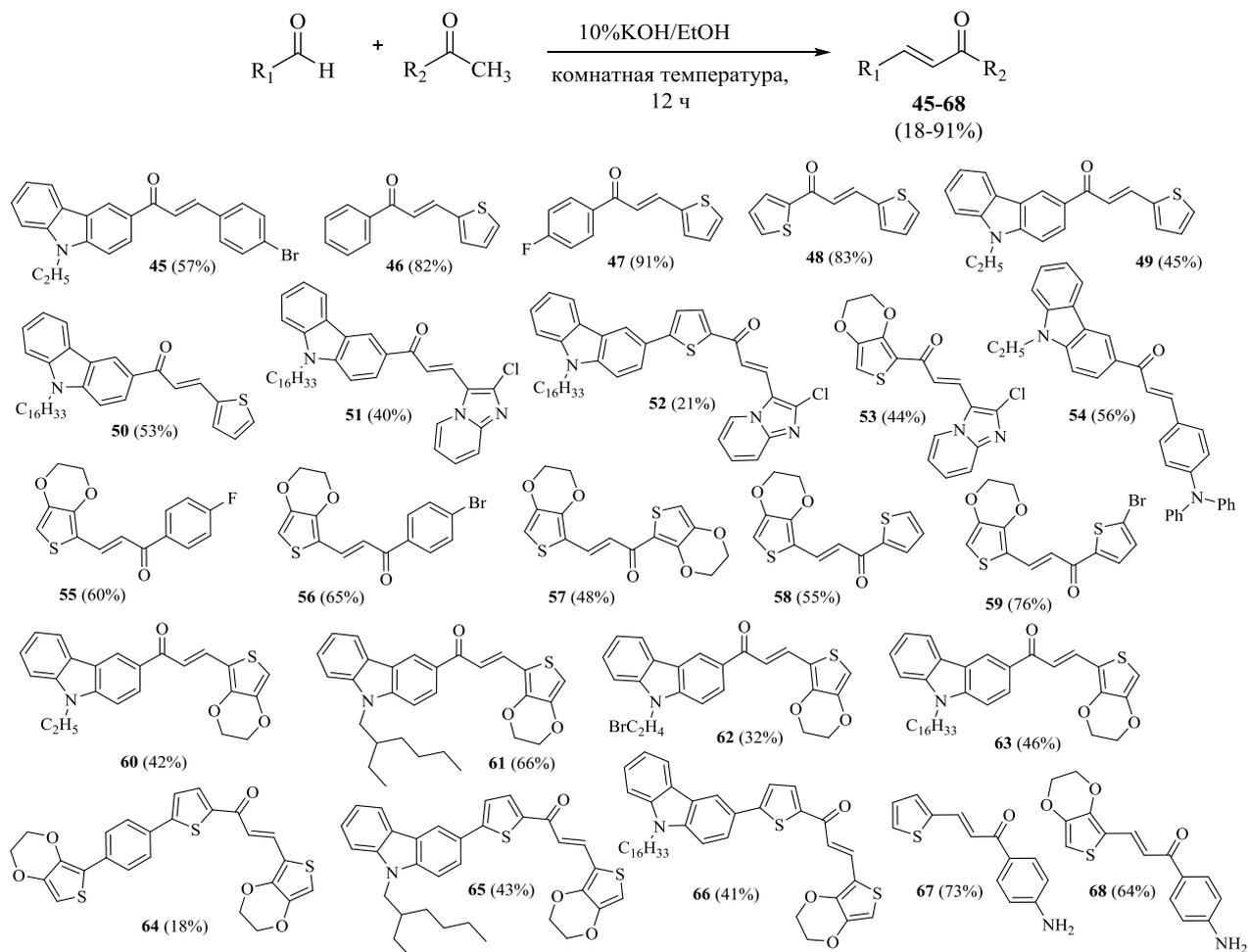


Схема 4

Реакцией Клауссона–Кааса, заключающейся во взаимодействии первичного ароматического амина с диметокситетрагидрофураном (DMTHF), первичные аминогруппы халконов **67** и **68** были превращены в пиррольные фрагменты, в результате получены халконы **71** и **72** (Схема 5).

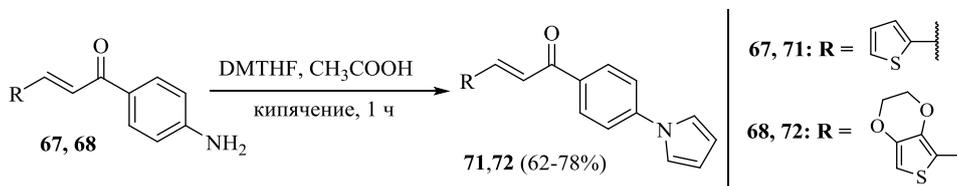


Схема 5

Конденсация альдегида **8** с метилкетонами **17**, **20**, **26**, **40** в сильнощелочной среде приводила к снятию ацетильной защиты с образованием халконов **73-76**, содержащих концевые гидроксильные группы (Схема 6).

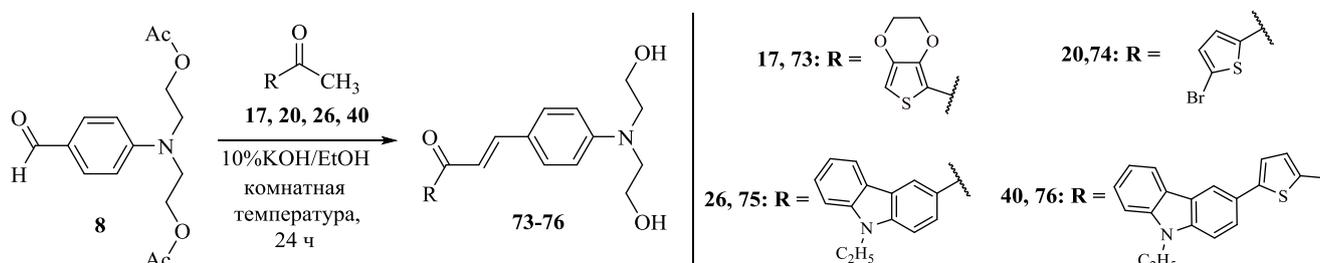


Схема 6

Синтез халконов, содержащих два и более проп-2-ен-1-оновых фрагмента. Получены симметричные 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 7).

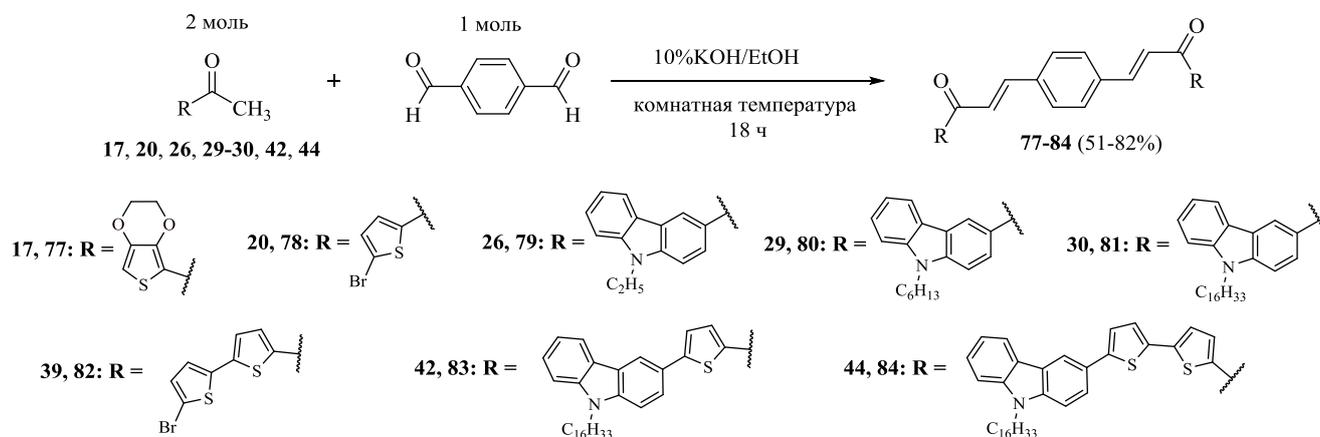


Схема 7

Для синтеза несимметричного бисхалкона **86** была выполнена конденсация метилкетона **26** и 4-(диэтоксиметил)бензальдегида с образованием халкона **85**,

имеющего свободную альдегидную группу: при выделении этого халкона методом колоночной хроматографии происходило снятие защиты с этой группы. Далее, соединение **85** было использовано в качестве карбонильной компоненты в реакции Кляйзена–Шмидта (Схема 8).

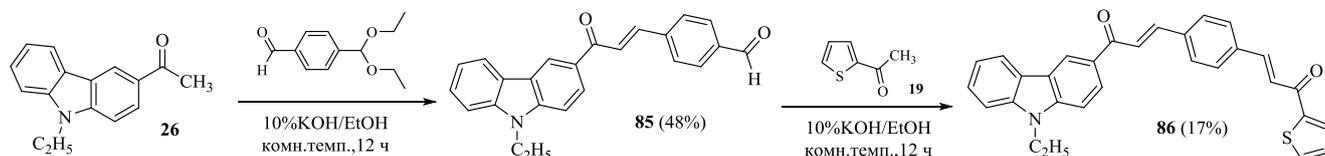


Схема 8

Из кетонов **31**, **32** получены симметричные бисхалконы **87** и **88**, содержащие *N*-алкил-карбазольные фрагменты в качестве центральных фрагментов (Схема 9).

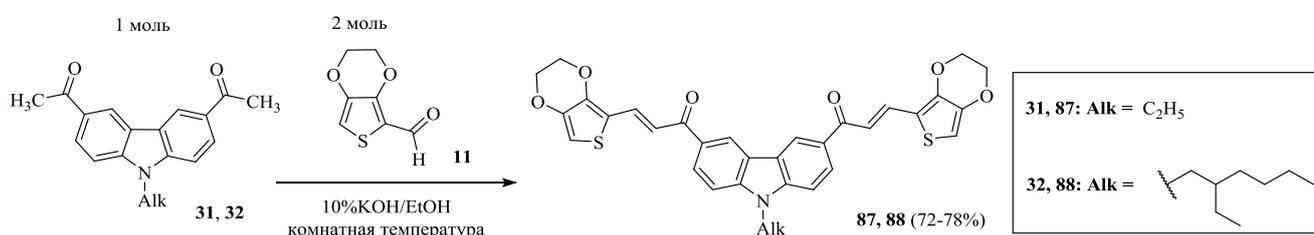
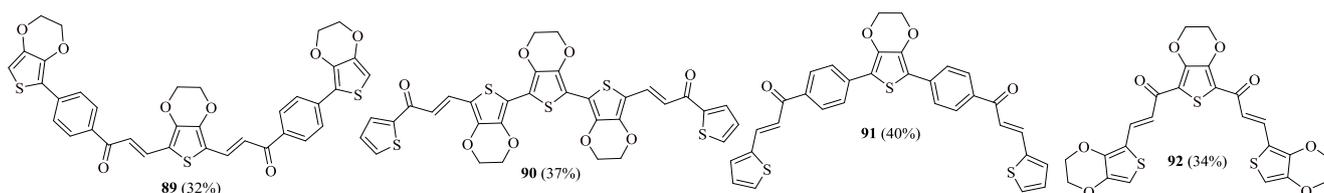


Схема 9

EDOT и его аналоги (2,5-дифенил-3,4-этилендиокситиофен, *ter*(EDOT)₃) являются центральными фрагментами в бисхалконах **89-92** (Рисунок 3), которые синтезированы из соответствующих альдегидов (**12**, **14**, тиофен-2-карбальдегида, **11**) и кетонов (**15**, **19**, **16**, **18**).

Рисунок 3 – Структурные формулы синтезированных бисхалконов **89-92**

Кроме того, 3-ацетил-9-этил-9*H*-карбазол **26** был использован в качестве метиленовой компоненты в синтезах халконов **93** и **94**, в которых центральным фрагментом служил трифениламинный фрагмент (Схема 10).

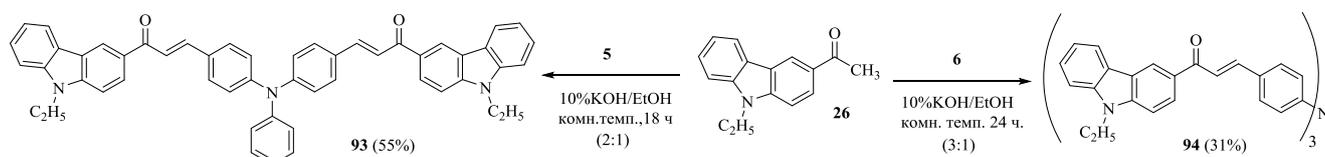


Схема 10

1.3 Циклизация синтезированных халконов под действием малонодинитрила

Известно, что введение в молекулу электроноакцепторных цианогрупп усиливает электроотрицательные свойства молекул в целом и понижает ширину запрещенной зоны. В связи с этим, представляет интерес циклизация халконов с получением систем, содержащих CN-группы, таких как 2-амино-3-цианопиридины и 2,6-дицианоанилинов.

Циклизация халконов с образованием 4,6-диарил(гетарил)замещенных 2-амино-3-цианопиридинов. Взаимодействием синтезированных халконов **55**, **58**, **59** и **72** с малонодинитрилом и ацетатом аммония получена серия 4,6-диарил(гетарил)замещенных 2-амино-3-цианопиридинов **95-98** (Схема 11, путь А). В качестве другого метода получения замещенных 2-амино-3-цианопиридинов **96** и **97** был использован мультикомпонентный синтез (Схема 11, путь Б), состоящий во взаимодействии альдегида, кетона, малонодинитрила и ацетата аммония.

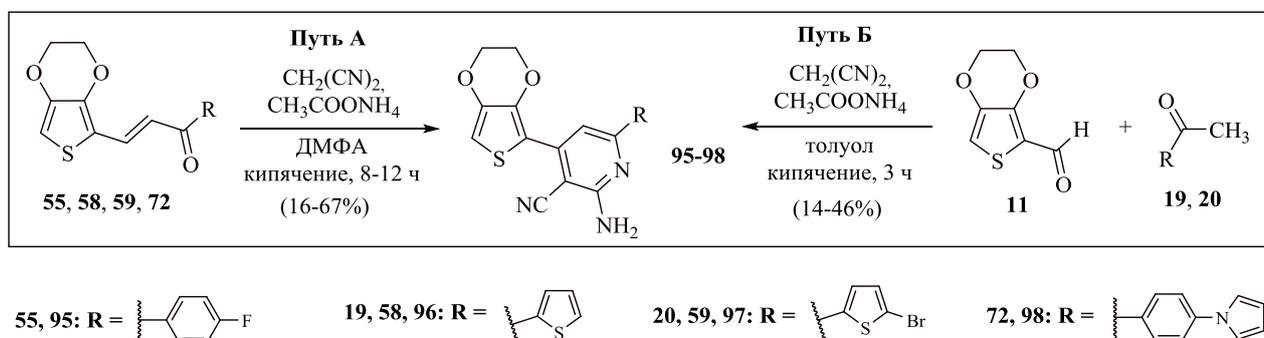


Схема 11

Описание синтетических подходов к синтезу 3,5-диарил(гетарил)замещенных 2,6-дицианоанилинов. Для получения 3,5-диарил(гетарил)замещенных 2,6-дицианоанилинов чаще всего используется взаимодействие халконов и избытка малонодинитрила в присутствии морфолина в спиртовой среде. Этим методом получен ряд 2,6-дицианоанилинов **99-102**, **104-107**, **111-116** и **120** (Схема 12, путь А).

Для увеличения выхода целевых продуктов были выполнены одностадийные трехкомпонентные реакции, одна из которых представляет собой конденсацию альдегидов **4**, **8-11** и соответствующих метилкетонов (4-фторацетофенона, 4-бромацетофенона, **15**, **19**, **20**) и избытка малонодинитрила в водно-спиртовой среде с использованием триэтиламина в качестве катализатора (Схема 12, путь Б, получены дицианоанилины **104**, **106**, **107**, **117-119**). Другой более экспрессный метод синтеза состоял в трехкомпонентной реакции, осуществляемой механическим растиранием смеси компонентов в ступке в присутствии тв. NaOH (Схема 12, путь В, получены дицианоанилины **105**, **107**, **108**).

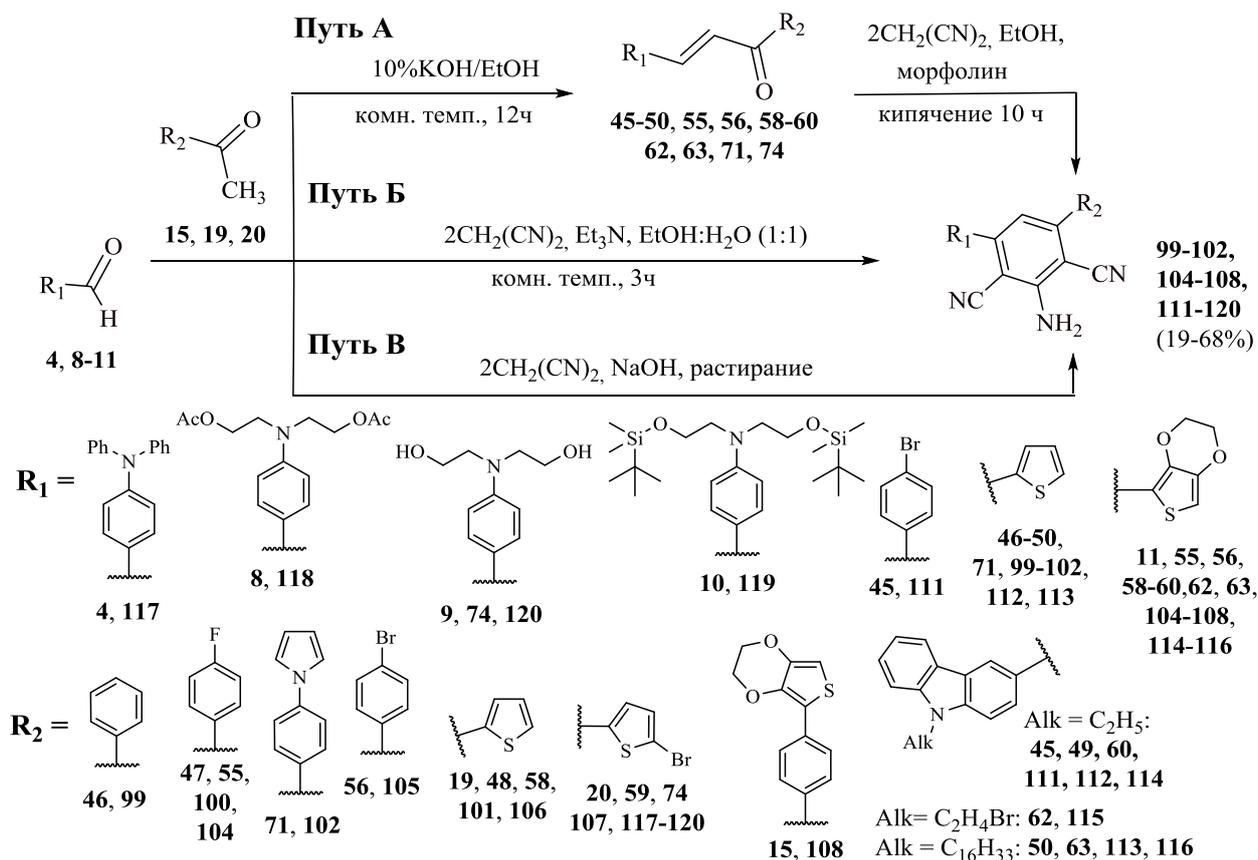


Схема 12

Описание синтетических подходов к синтезу оснований Шиффа на основе 3,5-диарил(гетарил)замещенных 2,6-дицианоанилинов. Первичные аминогруппы анилинов **105**, **107** были использованы для получения оснований Шиффа **121-122**, конденсацией этих дицианоанилинов с альдегидом **11** по Схеме 13.

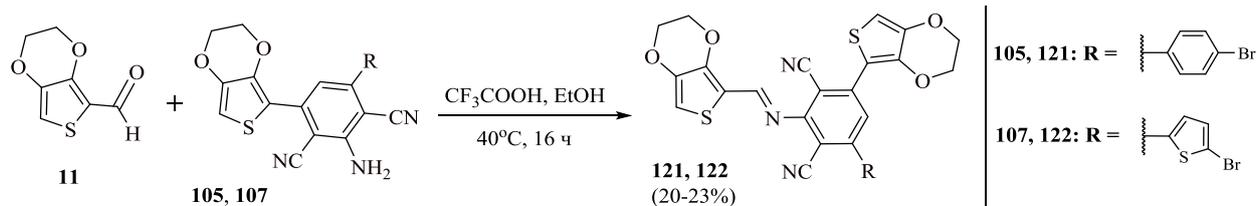


Схема 13

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

2.1 Исследование оптических свойств полученных соединений

Исследование оптических свойств синтезированных халконов. Для растворов синтезированных соединений сняты спектры поглощения и испускания и определены оптические характеристики, данные некоторых из них представлены в Таблице 1.

На Рисунке 4, а 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**, а при появлении дополнительно пиррольного цикла в структуре халкона (**71**) происходит смещение красной границы начала поглощения в длинноволновую область спектра, что, скорее всего, связано с удлинением цепи сопряжения, при этом наблюдается сильное понижение интенсивности поглощения. Наиболее сильное батохромное смещение сигналов спектра поглощения наблюдалось в спектре халкона **50**, содержащего донорный карбазольный фрагмент.

Влияние природы *N*-алкильного заместителя на оптические свойства соединения было показано на примере спектров халконов **79-81**. При увеличении количества атомов углерода в *N*-алкильном заместителе (бисхалконы **79-81**) существенно возрастает интенсивность поглощения и коэффициент молярного поглощения, при этом практически не меняется положение полос поглощения (Рисунок 4, б).

Спектры поглощения соединений **79**, **85** и **86** (Рисунок 4, в), показали, что положение полос в спектре халкона **79**, обладающего более протяженной цепью сопряжения, претерпевает батохромное смещение относительно положения полос в спектре соединения **85**. Если сравнивать спектры халконов **79** и **86**, то становится очевидным, что несимметричный халкон **86** обладает более высокой интенсивностью поглощения по сравнению с интенсивностью поглощения халкона **79**.

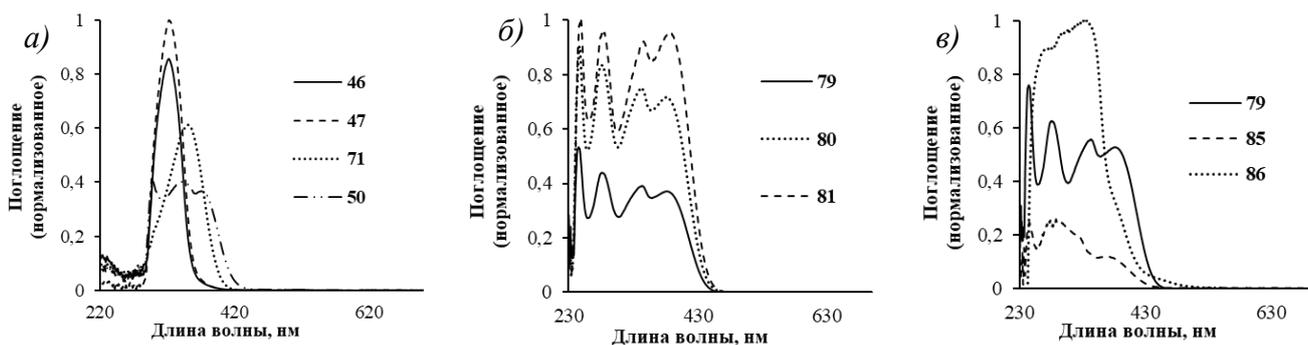


Рисунок 4 – Спектры поглощения растворов халконов **46**, **47**, **50**, **71**, **79-81**, **85**, **86** в CHCl_3 , $C = 5 \cdot 10^{-5} \text{M}$

Установлено, что появление в структуре халкона дополнительного тиофенового фрагмента (при переходе от бисхалкона **81** к бисхалкону **83**, от соединения **83** к **84**) приводит не только к батохромному смещению начала поглощения (Рисунок 5, а), но и к увеличению квантового выхода флуоресценции.

Представляло интерес сравнить между собой халконы **89**, **90** и **92**, содержащие три EDOT фрагмента по-разному расположенных относительно друг друга (Рисунок 5, б). Наибольшее значение ширины запрещенной зоны 2.43 эВ установлено для бисхалкона **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 электронодонорных 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.

Показано, что коэффициенты молярного поглощения возрастают с увеличением числа карбазольных фрагментов в структуре хромофоров: при переходе от монохалкона **54** к бис- (**93**) и трис- (**94**) производным (Рисунок 5, в). 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.

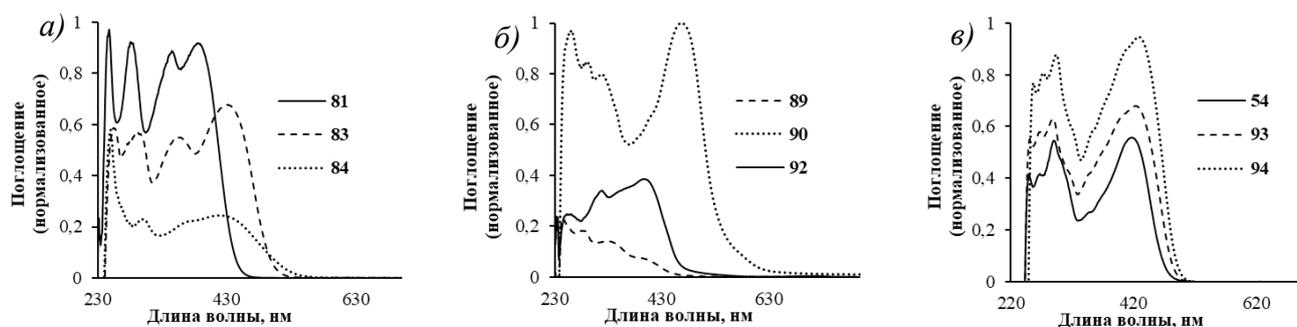
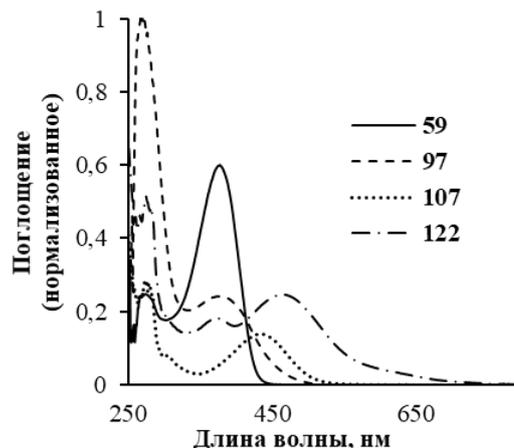


Рисунок 5 – Спектры поглощения растворов халконов **54, 81, 83, 84, 89, 90, 92-94** в CHCl_3 , $C = 5 \cdot 10^{-5} \text{M}$

Т а б л и ц а 1 – Оптические характеристики халконов **50, 54, 71, 79-81, 83-86, 89, 90, 92-94**

№	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$, нм, (ϵ , $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	λ_{onset} , нм	$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$, нм	$\Delta\lambda$, нм	E_g^{opt} , эВ	Φf^a , %
50	297, 337, 365	443	438	73	2.80	-
54	252(17513), 267(18480), 291(23589), 417(24280)	497	527	110	2.49	46.7
71	350	420	455	105	2.95	-
79	244(22420), 280(20904), 343(19020), 382(18280)	462	468	82	2.68	-
80	246(49772), 28(47432), 341(42206), 380(40564)	465	487	88	2.67	-
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	2.33	5.5
84	301(13199), 369(12658), 425(14180)	555	534	109	2.23	15
85	244, 288, 381	446	493	112	2.78	-
86	272, 300, 331	500	448	117	2.48	-
89	243, 280, 328, 396	509	464	68	2.43	-
90	265, 295, 323, 415, 479	642	550	71	1.93	-
92	260, 318, 397	545	481	84	2.28	-
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

Исследование оптических свойств полученных хромофоров, содержащих цианогруппы. Согласно спектрам поглощения 2-амино-3-цианопиридина **97** происходит смещение полосы поглощения и начала поглощения в длинноволновую область спектра относительно положения полос в спектрах исходного халкона **59**. Также значительный батохромный сдвиг полос поглощения обнаружен при сравнении спектров 2-амино-3-цианопиридина **97** и 2,6-дицианоанилина **107** (Рисунок 6), что, скорее всего, связано с увеличением числа цианогрупп в структуре соединения. Батохромное смещение



красной границы начала поглощения отмечено и в спектрах основания Шиффа **122** относительно её положения в спектрах исходных соединений **107** (Таблица 2).

Рисунок 6 – Спектры поглощения растворов соединений **59**, **97**, **107** и **122** в CHCl_3 , $C = 5 \cdot 10^{-5} \text{M}$

Т а б л и ц а 2 – Оптические характеристики соединений **59**, **97**, **105**, **107**, **122**

№	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$, нм	$\lambda_{\text{onset}}^{\text{onset}}$, нм	$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$, нм	$\Delta\lambda$, нм	E_g^{opt} , эВ
59	273, 376	449	465	89	2.76
97	276, 393	502	464	71	2.47
107	232, 273, 430	513	470	40	2.41
122	235, 274, 371, 465	707	584	119	1.76

2.2 Исследование электрохимического поведения полученных соединений

Выполнено изучение электрохимического поведения синтезированных соединений в растворах ацетонитрила ($C = 1 \times 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) с использованием метода циклической вольтамперометрии (ЦВА). При замене в структуре халкона **63** тиофенового фрагмента на этилендиокситиофеновый приводит к резкому снижению потенциалов окисления/восстановления ($E_{\text{ox}}/E_{\text{red}}$) и потенциала начала окисления ($E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$) в сравнении со значениями этих же величин, найденных для халкона **50**. На ЦВА халкона **61** наблюдается один обратимый пик окисления 0.71 В/0.33 В, а на ЦВА аналогичного бисхалкона **88** два обратимых пика. Предположительно, обратимые пики окисления соответствуют концевым EDOT фрагментам. Для бисхалкона потенциалы первого пика окисления/восстановления оказались незначительно выше 0.73 В/0.44 В.

Кроме того, исследованы ЦВА бисхалконов **90** и **91**, содержащих терминальные тиофеновые фрагменты. Для халкона **91**, содержащего в качестве ядра один EDOT фрагмент и два 1,4-фениленовых фрагмента значения потенциалов редокс-пар $E_{\text{ox}}^1/E_{\text{red}}^1$ и $E_{\text{ox}}^2/E_{\text{red}}^2$ 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.

ЦВА дицианоанилинов **99**, **100** и **102** показало, что при появлении атома фтора (2,6-дицианоанилин **100**) или пирролинового кольца (соединения **102**) в пара-положении фенильного кольца происходит снижение потенциала начала окисления относительно незамещенного аналога **99**.

2.3 Расчет дипольных моментов халкона **73** сольватохромными методами

Халконы **73-76** обладают ярко выраженной флуоресценцией как в растворах, так и в твердом состоянии, высокими значениями квантового выхода флуоресценции в растворах хлороформа (9.8–44.3%), а также проявляют положительный сольватохромизм. Структура

халкона **73** подтверждена данными РСА, которые были использованы для расчетов его дипольных моментов основного (μ_g) и возбужденного состояний (μ_e) различными сольватохромными методами ($\mu_g = 2.182\text{--}2.548\text{D}$, $\mu_e = 6.724\text{--}7.853\text{D}$). Кроме того, μ_g и μ_e в различных растворителях были определены квантово-химическими методами.

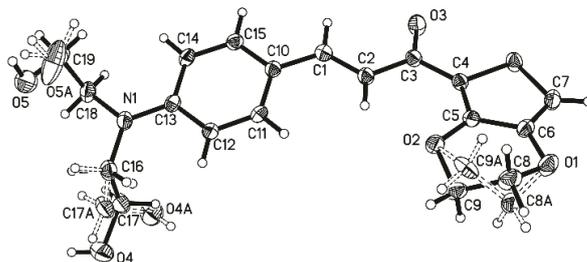
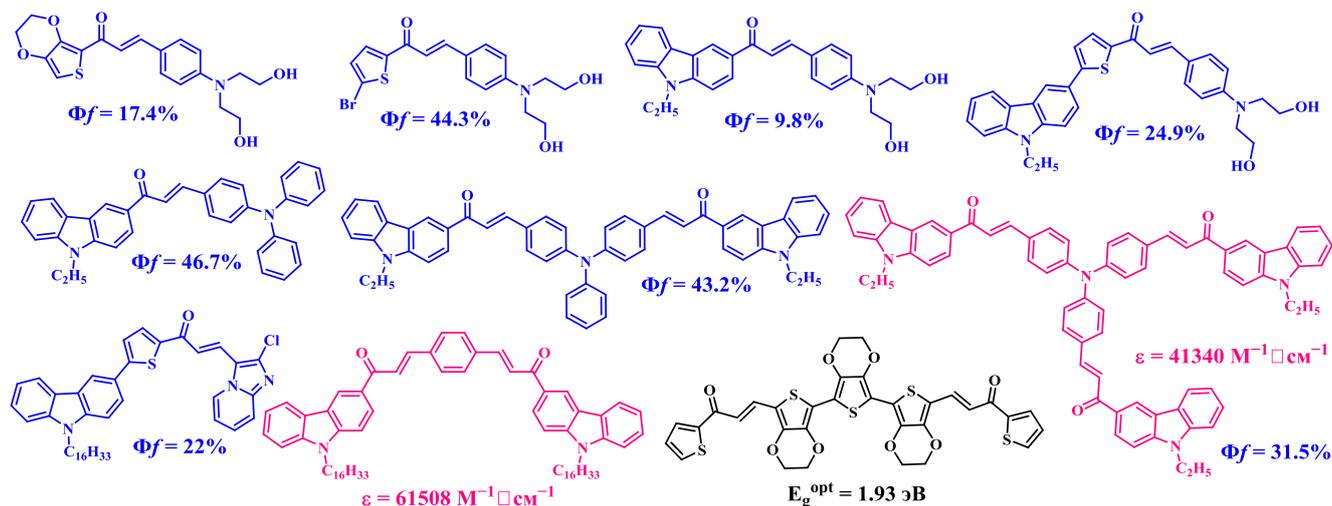


Рисунок 7 – Молекулярная структура халкона **73**

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, 3,4-этилендиокситиофен, 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 аминцианопиридинов, позволит осуществлять синтез структур с необходимыми физико-химическими характеристиками.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны препаративные методы направленные на получение новых халконов, содержащих различные электронодонорные фрагменты, такие как тиофен, 3,4-этилендиокситиофен (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 - 4,6-диарил(гетарил)замещенные 2-амино-3-цианопиридины, 3,5-диарил(гетарил)замещенные 2,6-дицианоанилины. Показано, что выходы целевых продуктов выше при использовании циклизации халконов, чем при использовании многокомпонентного синтеза из соответствующих 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 3,4-этилендиокситиофеновый 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.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Синтез новых халконов, включающих этилендиокситиофеновый фрагмент / **А. Н. Игнашевич (А. Н. Чухланцева)**, Д. Г. Селиванова, А. А. Горбунов, Е. В. Шкляева, Г. Г. Абашев // Бутлеровские сообщения. – 2015. – Т. 42, №4. – С. 71-74.
2. Новые халконы, содержащие карбазольные и 3,4-этилендиокситиофеновые фрагменты / **А. Н. Игнашевич (А. Н. Чухланцева)**, Д. Г. Селиванова, Т. В. Шаврина, О. А. Майорова, Е. В. Шкляева, Г. Г. Абашев // Журнал органической химии. – 2017. – Т. 53, № 7. – С. 1087-1090.
3. 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.
4. 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, Е. В. Шкляева, Г. Г. Абашев // Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология. – 2021. – Т. 64, № 2. – С. 19-25.
5. Synthesis and optical properties of novel chalcones containing 4-bis(2 hydroxyethyl)aminophenyl fragment / **A. N. Chukhlantseva**, M. V. Dmitriev, O. A. Maiorova, E. V. Shklyayeva, G. G. Abashev // Mendeleev Communications. – 2022. – Vol. 32, №2. – P. 268-270.
6. Новые халконы, содержащие 2-хлоримидазо[1,2-а]пиридиновый фрагмент: синтез и физико-химические свойства / **А. Н. Чухланцева**, Д. А. Ермолов, И. В. Лунегов, И.

Г. Мокрушин, Е. В. Шкляева, Г. Г. Абашев // Журнал органической химии. – 2021. – Т. 57, №12. – С. 1717-1726.

Другие публикации:

7. Novel carbazole-containing 3,5-dihetaryl-substituted 2,6-dicyanoanilines / G. G. Abashev, **A. N. Ignashevich**, (**A. N. Chukhlantseva**), O. A. Mayorova, T. V. Shavrina, E. V. Shklyayeva // AIP Conference Proceedings. – 2020. – Vol. 2280. – P. 050002.
8. **Игнашевич, А.Н. (Чухланцева, А. Н.)**. Синтез и использование этилендиокситиофена и его замещенных (обзор) // А. Н. Игнашевич (А. Н. Чухланцева), Е. В. Шкляева, Г. Г. Абашев // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». – 2020. – Т. 10, № 3. – С. 300-317.

Тезисы докладов:

9. Получение новых D-A-D-A-D хромофоров, содержащих 3,4-этилендиокситиофеновые и N-алкилкарбазольные фрагменты / **А.Н. Игнашевич (А.Н. Чухланцева)**, Д.Г. Селиванова, Е.В. Шкляева, Г.Г. Абашев // I Всероссийская молодежная школа-конференция «Успехи синтеза и комплексообразования», Москва. – 2016. – С. 119.
10. Халконы, содержащие тиофеновые, карбазольные и 3,4-этилендиокситиофеновые фрагменты: синтез, циклизация, исследование оптических и электрохимических свойств / **А.Н. Игнашевич (А. Н. Чухланцева)**, Д. Г. Селиванова, Т. В. Шаврина, О. А. Майорова, Е. В. Шкляева, Г. Г. Абашев // V Международная конференция «Техническая химия. От теории к практике», Пермь. – 2016. – С. 89.
11. **Игнашевич, А.Н. (Чухланцева, А. Н.)**. Новые 3,5-диарилзамещенные 2,6-дицианоанилины, содержащие тиофеновые и 3,4-этилендиокситиофеновые фрагменты / А. Н. Игнашевич (А. Н. Чухланцева), Е. В. Шкляева, Г. Г. Абашев // IV Молодежная школа-конференция «Современные аспекты химии», Наука и глобальные вызовы XXI века», Пермь. – 2017. – С. 108-109.
12. **Игнашевич, А. Н. (Чухланцева, А. Н.)**. Синтез и исследование новых несимметричных 3,5-диарилзамещенных 2,6-дицианоанилинов, содержащих гетероциклические фрагменты / А. Н. Игнашевич (А. Н. Чухланцева), Е. В. Шкляева, Г. Г. Абашев // Международная научная конференция, посвященной 100-летию кафедры органической химии ПГНИУ «От синтеза полиэтилена до стереодивергентности: развитие химии за 100 лет», Пермь. – 2018. – С. 123-126.
13. **Игнашевич, А. Н. (Чухланцева, А. Н.)**. Новые 3,4-этилендиокситиофен-содержащие хромофоры, включающих amino- и цианогруппы / А. Н. Игнашевич (А. Н. Чухланцева), Е. В. Шкляева, Г. Г. Абашев // 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», Пермь. – 2019. – С. 127.
14. **Игнашевич, А. Н. (Чухланцева, А. Н.)**. Синтез и исследование дальнейших превращений новых 3,4-этилендиокситиофен-содержащих хромофоров, включающих amino- и цианогруппы / А. Н. Игнашевич (А. Н. Чухланцева), Е. В.

- Шкляева, Г. Г. Абашев // VI Научная конференция армянского химического общества (с международным участием) «Вызовы XXI века», Ереван. – 2019. – С. 47.
15. Новые карбазол-содержащие 3,5-ди(гетарил)замещенные 2,6-дицианоанилины / **А. Н. Игнашевич (А. Н. Чухланцева)**, Т. В. Шаврина, О. А. Майорова, Е. В. Шкляева, Г. Г. Абашев // «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (MOSM 2019), Екатеринбург. – 2019. – С. 230.
16. **Игнашевич, А. Н. (Чухланцева, А. Н.)**. Синтез и исследование оптических свойств новых симметричных хромофоров D-A-π-A-D типа, содержащих 3,4-этилендиокситиофеновые и карбазольные фрагменты / А. Н. Игнашевич (А. Н. Чухланцева), Е. В. Шкляева, Г. Г. Абашев // VII Молодежная школа-конф. «Современные аспекты химии», Пермь. – 2020. – С. 200-203.
17. Novel chalcones containing 4-bis(2-hydroxyethyl)aminophenyl moiety: synthesis and optical properties / **A. N. Chukhlantseva**, A. N. Vasyanin, M. V. Dmitriev, E. V. Shklyayeva, G. G. Abashev // 7th International Fall School on Organic Electronics (IFSOE-2021), Moscow. – 2021. – P. 58.
18. **Чухланцева, А. Н.** Синтез и исследование оптических свойств новых карбазол-содержащих дихалконов / А. Н. Чухланцева, Е. В. Шкляева, Г. Г. Абашев // Всероссийская конференция «Марковниковские чтения: Органическая химия от Марковникова до наших дней» Школа-Конференция молодых ученых «Органическая химия: Традиции и Современность», Сочи. – 2021. – С. 172.
19. **Чухланцева, А. Н.** Новые 2,6-дицианоанилины, содержащие различные N,N-дизамещенные анилиновые фрагменты / А. Н. Чухланцева, Е. В. Шкляева, Г. Г. Абашев // VII Всероссийской конференции с международным участием «Техническая химия. От теории к практике», посвященной 50-летию академической науки на Урале, Пермь. – 2022. – С. 216.