

Новые тиофенсодержащие *push-pull* хромофоры, включающие карбазольный и трифениламинный фрагменты: исследование оптических и электрохимических свойств

Артур Н. Бакиев¹, Дарья Г. Селиванова¹, Игорь В. Лунегов², Александр Н. Васянин², Ольга А. Майорова¹, Алексей А. Горбунов¹, Елена В. Шкляева^{2,3}, Георгий Г. Абашев^{1,2*}

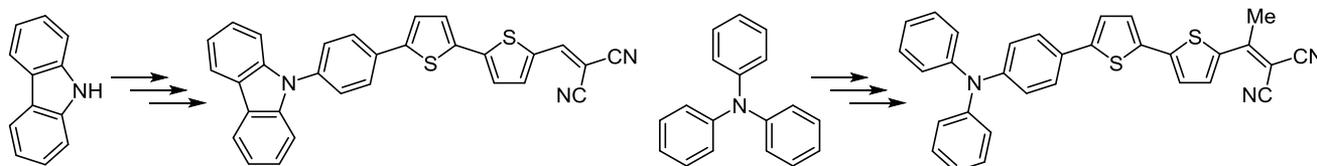
¹ Институт технической химии УрО РАН,
ул. Академика Королева, 3, Пермь 614013, Россия; e-mail: gabashev@psu.ru

² Пермский государственный национальный исследовательский университет,
ул. Букирева, 15, Пермь 614990, Россия; e-mail: gabashev@psu.ru

³ Естественнонаучный институт Пермского государственного
национального исследовательского университета,
ул. Генделя, 4, Пермь 614990, Россия; e-mail: gabashev@psu.ru

Поступило 20.04.2016

Принято 7.06.2016



Синтезированы новые карбазол- и трифениламинсодержащие алкилиденмалонитрилы, включающие тиофеновый и битиенильный фрагменты как π -спейсеры. Выполнены квантово-химические расчеты энергий граничных молекулярных орбиталей методом B3LYP/6-31G(d) с учетом влияния растворителя. Для всех полученных соединений записаны электронные спектры поглощения, спектры флуоресценции, а также исследованы электрохимические свойства. На основе полученных данных определены экспериментальные значения энергий граничных орбиталей. Методом центрифугирования (spin-coating) получены тонкие пленки, морфология поверхности которых исследована с помощью сканирующего туннельного микроскопа NTEGRA Prima.

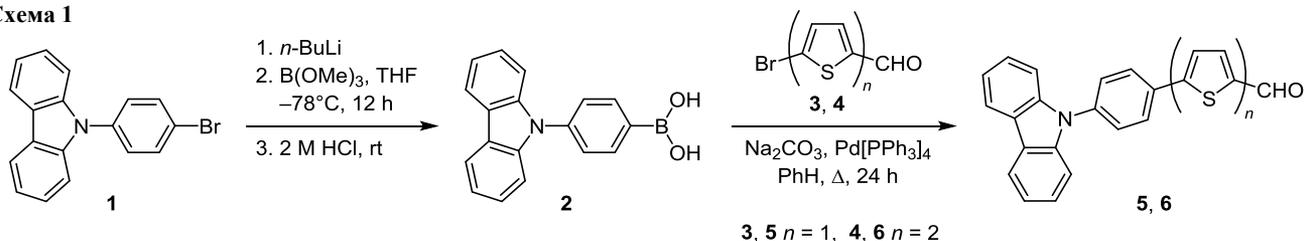
Ключевые слова: алкилиденмалонитрил, карбазол, тиофен, трифениламин, метод B3LYP/6-31G(d), оптические свойства, хромофор, электрохимические свойства.

Органические фотоэлектрические ячейки как альтернатива традиционным кремниевым солнечным батареям привлекают все большее внимание,^{1,2} что связано с возможностью использования недорогих способов создания многослойных структур большой площади на гибких подложках.^{3–5} Существуют две основные конфигурации органических фотоэлектрических ячеек: батареи планарного типа, в которых фотоактивные компоненты наносятся отдельными слоями, и батареи с объемным гетеропереходом, в которых есть только один фотоактивный слой, представляющий смесь донора и акцептора.⁶ Известно, что наибольшей эффективности для солнечных батарей с объемным гетеропереходом удалось достичь на узкозонных полимерах.^{7–10} Несмотря на значительный прогресс, достигнутый в области оптимизации характеристик солнечных батарей с объемным гетеропереходом, использование полимерных материалов в этой области пока ограничено, что связано с трудностями очистки, слож-

ностью контроля упорядоченности структуры, а также с широким молекулярно-массовым распределением.^{11,12} Эти факторы снижают общую производительность и стабильность устройств.¹³

Альтернативой солнечным батареям на основе полимеров в настоящее время становятся солнечные батареи на основе малых молекул. С одной стороны, они обладают свойствами, характерными для полимеров: гибкостью, технологичностью, способностью формировать изделия из растворов. С другой стороны, эти малые молекулы обладают постоянной молекулярной массой, их структура строго установлена за счет того, что для этих соединений можно достичь высокой степени очистки.^{14–18} Для достижения высокой эффективности фотоэлектрических ячеек с объемным гетеропереходом принципиально важно разрабатывать новые типы π -сопряженных малых молекул с узкой шириной запрещенной зоны, что важно для эффективного поглощения солнечного света, и с высокой

Схема 1



подвижностью носителей, транспортирующих фотогенерируемые заряды на электроды.¹² В настоящее время много внимания уделяется синтезу и изучению органических молекул структуры D-π-A, что связано с возможностью настройки оптических и электронных свойств этих систем с помощью варьирования входящих в их структуру электронодонорных и электроноакцепторных фрагментов, а также с помощью введения π-линкеров различной природы, что, в свою очередь, позволяет расширять спектр поглощения за счет внутримолекулярного переноса заряда от донора к акцептору.^{18–20} Неоднократно показано, что появление в структуре полупроводника таких фрагментов, как карбазол, трифениламин и тиофен, способствует уменьшению ширины его запрещенной зоны, приводит к улучшению транспортных и фотоэлектрических свойств за счет эффективного внутримолекулярного переноса заряда.^{15,21,22}

В данной работе представлен синтез новых структур D-π-A, содержащих электронодонорные карбазольный и трифениламинный фрагменты, а также результаты исследования их свойств. В качестве акцептора (A) использован дициановиниленовый фрагмент, способный увеличить сродство к электрону молекулы соединения в целом и уменьшить ширину запрещенной зоны сопряженной системы. Тиофен и битиенил были выбраны в роли π-спейсеров данных молекул с целью уменьшения значения ширины запрещенной зоны, способствующего более сильному поглощению света и расширению области спектра поглощения.²³ Это подтверждено экспериментальными данными, полученными японскими исследователями, согласно которым

введение в структуру молекулы дополнительного тиофенового цикла приводит к батохромному сдвигу максимума полосы поглощения на 20 нм, но при увеличении цепи сопряжения до четырех и более тиофеновых циклов такой сдвиг исчезает.²⁴ Известны разные методы расширения цепи сопряжения за счет введения в структуру соединений различных арильных и гетарильных фрагментов в основном металлкатализируемыми реакциями,^{25–28} конкуренцию которым уже составляют фотокатализируемые реакции СН-гетероарилрования.^{29,30} Нами было выбрано два синтетических подхода для введения тиофенового и битиенильного фрагментов в цепь сопряжения. В первом случае была использована реакция Сузуки 4-(9*H*-карбазол-9-ил)фенилборной кислоты (2), синтезированной по описанной ранее методике,²² с бромсодержащими тиофенкарбальдегидами 3, 4 в присутствии Pd(PPh₃)₄ и Na₂CO₃ как основания (схема 1). В результате были получены альдегиды 5, 6.

Второй метод основан на реакции Вильсмайера–Хаака–Арнольда и представляет собой двустадийный процесс, в результате которого формируется дополнительный ацетилтиофеновый фрагмент (схема 2). Первоначально взаимодействием хлорокси фосфора, ДМФА и соответствующих метилкетонов 7, 9 были синтезированы хлорпропеналы 8, 10, дальнейшая реакция которых с сульфидом натрия в ДМФА и последующая обработка промежуточного продукта хлор-ацетоном приводила к образованию 3-арил-3-ацетонил-тиопреналей. В результате циклизации последних под действием основания (K₂CO₃) были получены 5-арил-2-ацетилтиофены 9, 11. Исходные 1-(4-дифенил-

Схема 2

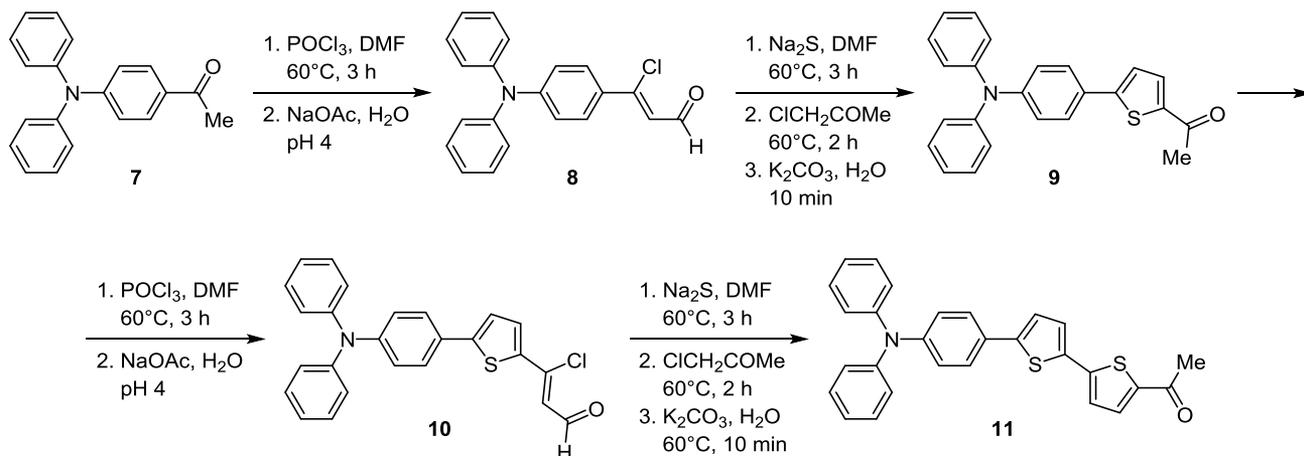
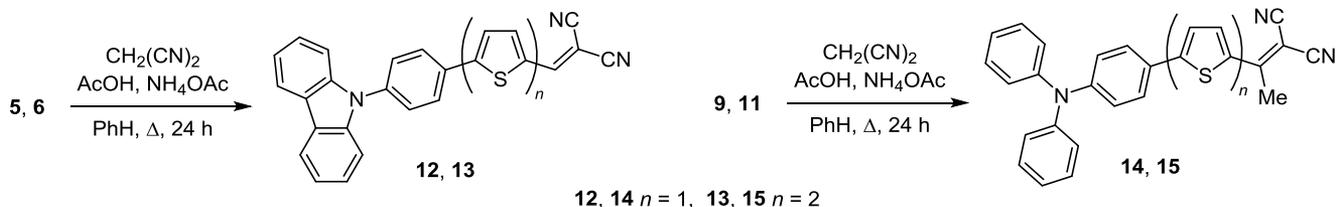


Схема 3



аминофенил)этанон (7), хлорпропеналь 8 и {5-[4-(*N,N*-дифениламино)фенил]тиофен-2-ил}этанон (9) были получены нами ранее,³¹ методы их синтеза использованы в данной работе.

Дальнейшее взаимодействие альдегидов 5, 6 или кетонов 9, 11 с малонитрилом в бензоле в присутствии каталитических количеств ацетата аммония и уксусной кислоты приводило к соответствующим 2-(арилметилен)малонитрилам 12, 13 и 2-(1-арилэтилиден)малонитрилам 14, 15 (схема 3).

Сопряженные структуры 12–15 синтезированы с целью определения их возможного использования в качестве материалов для органических солнечных батарей с объемным гетеропереходом. Для этого первоначально был выполнен квантово-химический расчет энергий молекулярных орбиталей методом B3LYP/6-31G(d) с учетом влияния растворителя (хлороформ, в рамках модели DPCM) с помощью программы FireFly^{32,33} на суперкомпьютере ПГУ-Тесла. Геометрию молекул предварительно оптимизировали тем же методом.

Расчеты показывают, что для соединений 14, 15, содержащих трифениламиноновый фрагмент, характерны большие значения энергий высшей занятой (НОМО) и низшей свободной (LUMO) молекулярных орбиталей, по сравнению с соответствующими значениями, найденными для карбазолсодержащих соединений 12, 13. Введение в структуру соединений 12, 14 второго тиофенового цикла увеличивает электронодонорные свойства систем и приводит к повышению уровня НОМО, в то время как энергия уровня LUMO меняется незначительно. Данные параметры важны для расчета эффективности работы солнечной батареи.³⁴ Известно, что энергетическая щель между уровнем LUMO электронодонорного компонента солнечной батареи

(соединение структуры D-π-A) и уровнем LUMO часто используемых в качестве электроакцепторного компонента растворимых производных фуллера (PCBM[60] или PCBM[70]) должна составлять 0.3 эВ. При большем ее значении происходят значительные потери в напряжениях холостого хода (V_{oc}) и эффективности преобразования света (η). Также важно для достижения максимального значения напряжения холостого хода настроить энергию уровня НОМО донорного материала до значения порядка –5.5 эВ.^{35,36}

На рис. 1 представлена геометрия НОМО и LUMO. Электронная плотность орбитали НОМО всех соединений локализована на донорных группах, содержащих карбазольные, трифениламиноновые и тиофеновые фрагменты. Найдено, что наибольшая электронная плотность сосредоточена на атоме азота. Для соединений 12, 14 электронная плотность орбитали LUMO в основном локализована на акцепторном фрагменте, а для соединений 13, 15 – на акцепторном фрагменте и частично на тиофеновом линкере.

Для сравнения полученных в результате выполненных расчетов данных с экспериментальными нами исследованы оптические и электрохимические свойства синтезированных соединений 12–15. Спектры поглощения и спектры флуоресценции были зарегистрированы для растворов соединений в хлороформе. Ширина запрещенной зоны (E_g^{opt}) перехода НОМО–LUMO рассчитана на основе длины волны красной границы области поглощения (λ_{onset}^{abs}) по формуле $E_g^{opt} = 1241/\lambda_{onset}$, где λ_{onset} – красная граница собственного поглощения.³⁷ Сдвиги Стокса были рассчитаны как разница длин волн максимумов спектров поглощения и флуоресценции (табл. 1). Данная величина характеризует количество энергии, которое

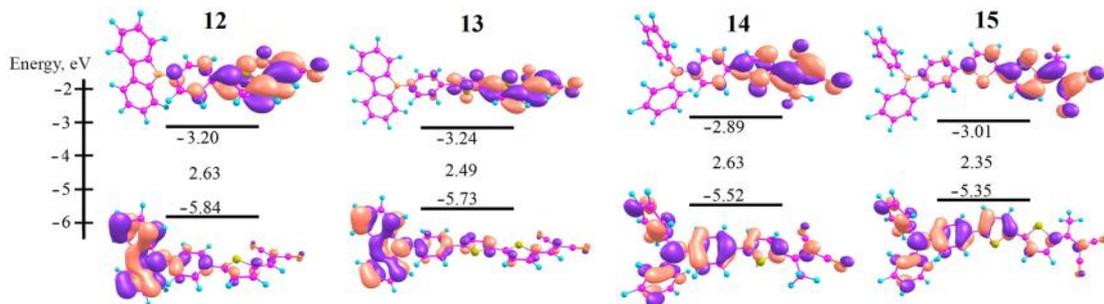


Рисунок 1. Энергии уровней НОМО и LUMO соединений 12–15 и их визуализация после оптимизации в программе FireFly методом B3LYP/6-31G(d).

Таблица 1. Спектральные характеристики соединений **12–15**

Соединение	$\lambda_{\max}^{\text{abs}*}$, нм	$\lambda_{\text{onset}}^{\text{abs}}$, нм	$\lambda_{\max}^{\text{em}**}$, нм	Сдвиг Стокса, нм	E_g^{opt} , эВ
12	294, 327, 341, 433	510	545	112	2.43
13	295, 329, 342, 450	549	599	149	2.25
14	307, 465	569	611	146	2.17
15	303, 357, 477	604	656	179	2.05

* $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ – значения длин волн максимумов поглощения.** $\lambda_{\max}^{\text{em}}$ – значения длин волн максимумов испускания.

расходуется молекулой на безызлучательные процессы, что также важно для определения материала устройства органической электроники.

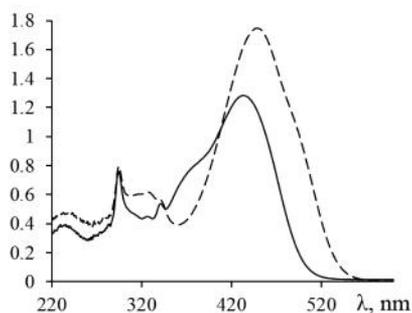
На рис. 2 приведены спектры поглощения и испускания соединений **12–15**. В УФ спектрах поглощения соединений **12** и **13** наблюдаются четыре максимума ($\lambda_{\max}^{\text{abs}}$) в области 280–550 нм. Максимумы поглощения 294, 327, 341 нм (соединение **12**) и 295, 329, 342 нм (соединение **13**) можно отнести к электронным переходам $\pi-\pi^*$. Длинноволновые максимумы поглощения 433 (соединение **12**) и 450 нм (соединение **13**) возникают как следствие существования внутримолекулярного переноса заряда от донорного фрагмента к акцепторному дициановиниленовому.¹⁵ Кроме того, введение в структуру соединения **13** дополнительного

тиофенового фрагмента привело к bathochromному сдвигу длинноволнового максимума поглощения на 17 нм. В спектрах поглощения соединений **14** и **15** наблюдаются два (соединение **14**) и три (соединение **15**) максимума поглощения в области 285–670 нм. Коротковолновые максимумы поглощения в спектрах соединений **14** (307 нм) и **15** (303, 357 нм) относятся к переходу $\pi-\pi^*$; длинноволновые максимумы поглощения 465 (соединение **14**) и 477 нм (соединение **15**) – результат внутримолекулярного переноса заряда.³⁸

Для всех полученных соединений наблюдаются аномально высокие значения сдвигов Стокса. Наиболее высокие значения найдены для соединений **14** и **15**, что связано с тем, что структуры, содержащие фрагмент трифениламина, склонны при возбуждении молекулы образовывать скрученные конформации, за счет чего часть энергии затрачивается на геометрическую релаксацию.³⁹

Электрохимические свойства синтезированных соединений **12–15** были исследованы методом циклической вольтамперометрии (ЦВА), в качестве среды использована смесь ацетонитрила (MeCN) и дихлорметана (CH_2Cl_2) в соотношении 9:1 (рис 4, 5 и табл. 2). На основании полученных данных выполнен расчет энергии граничных орбиталей (HOMO, LUMO). Для оценки энергетических уровней HOMO и LUMO

a) Absorbance, arb unit



b) Absorbance, arb unit

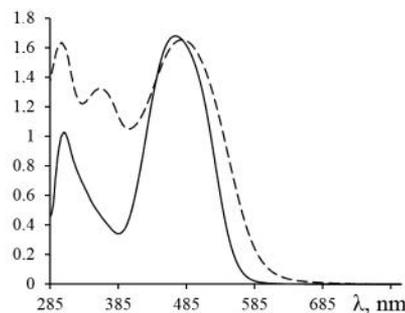
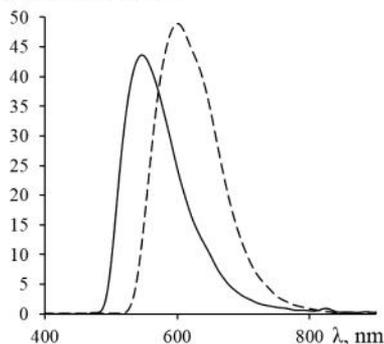


Рисунок 2. a) Спектры поглощения соединений **12** (сплошная линия) и **13** (пунктирная линия); b) спектры поглощения соединений **14** (сплошная линия) и **15** (пунктирная линия) (растворитель CHCl_3 , $c \cdot 10^{-5}$ моль/л).

a) Emission, arb unit



b) Emission, arb unit

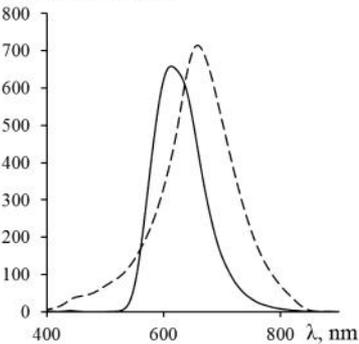


Рисунок 3. a) Спектры испускания соединений **12** (сплошная линия) и **13** (пунктирная линия); b) спектры испускания соединений **14** (сплошная линия) и **15** (пунктирная линия) (растворитель CHCl_3 , $c \cdot 10^{-5}$ моль/л).

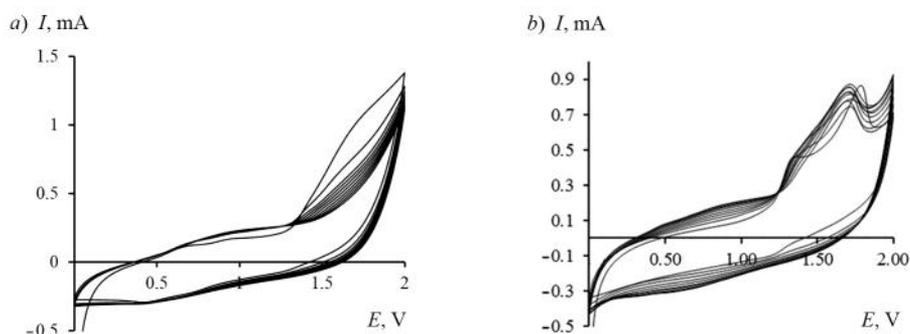


Рисунок 4. Циклическая вольтамперограмма соединений *a)* **12** и *b)* **13** (углеситалловый рабочий электрод, $\text{Et}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$, $V_{\text{scan}} 50 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$, $\text{MeCN}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$, 9:1, 10 циклов).

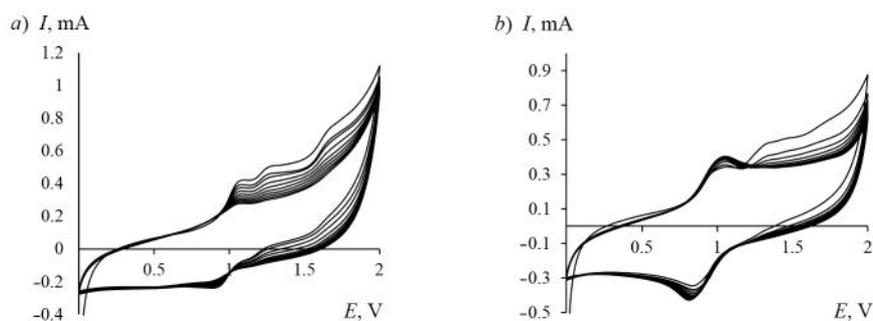


Рисунок 5. Циклическая вольтамперограмма соединений *a)* **14** и *b)* **15** (углеситалловый рабочий электрод, $\text{Et}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$, $V_{\text{scan}} 50 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$, $\text{MeCN}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$, 9:1, 10 циклов).

определялись потенциалы начала окисления ($E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$). Для вычисления были использованы формулы (1) и (2):

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

$$\text{где } E_{\text{Fc vs AgCl}} = +0.41,^{40} E_{\text{LUMO}} = E_{\text{НОМО}} + E_{\text{g}}^{\text{оп}} \text{ эВ} \quad (2).^{41}$$

За счет того, что в структуре соединений **12** и **13** есть незамещенный карбазольный фрагмент, эти соединения способны к электрохимической олигомеризации на поверхности рабочего электрода.²² Окислительно-восстановительные процессы в соединениях **12** и **13** протекают в диапазоне от 0.6 до 1.6 В и от 0.8 до 1.7 В соответственно. Наличие двух обратимых пиков окисления свидетельствует о первоначальном образовании катион-радикала карбазола, который превращается в соответствующий дикатион. Следующий необратимый пик окисления указывает на образование

олигомеров на поверхности электрода. На основании полученных данных было выявлено, что соединения **12** и **13** обладают достаточно глубокими уровнями НОМО, значения которых значительно ниже порога окисления на воздухе (около -5.2 эВ), что в свою очередь обеспечивает хорошую стабильность молекул на воздухе, а также повышается потенциал разомкнутой цепи (V_{oc}) солнечной батареи.^{18,42}

Известно, что структуры, содержащие трифениламинный фрагмент (ТРА), электрохимически активны и что трифениламин в результате электрохимического окисления димеризуется с потерей двух протонов с образованием N,N,N,N' -тетрафенил-4,4'-диаминобензила (тетрафенилбензидина, ТРВ).^{43,44} На ЦВА трифениламина обычно присутствуют три пика на анодной кривой и два пика на катодной кривой. Первый пик окисления соответствует образованию катион-радикала

Таблица 2. Значения потенциалов окисления и восстановления, значения потенциалов ионизации и сродства к электрону соединений **12–15** ($\text{MeCN}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$, 9:1, фоновый электролит $\text{Et}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$)

Соединение	E_{ox}^{1*} , В	E_{ox}^{2*} , В	E_{ox}^{3*} , В	E_{red}^{1**} , В	E_{red}^{2**} , В	E_{red}^{3**} , В	$E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$, В	НОМО, эВ	LUMO, эВ
12	0.68	0.93	1.61	0.48	0.75	–	1.32	-5.71	-3.28
13	0.87	1.33	1.70	0.65	1.21	–	1.17	-5.56	-3.31
14	1.03	1.23	1.65	0.97	1.19	1.61	0.91	-5.30	-3.13
15	0.99	1.31	1.71	0.87	1.25	1.67	0.81	-5.20	-3.15

* E_{ox}^{1-3} – значение потенциала волны окисления.

** E_{red}^{1-3} – значение потенциала волны восстановления.

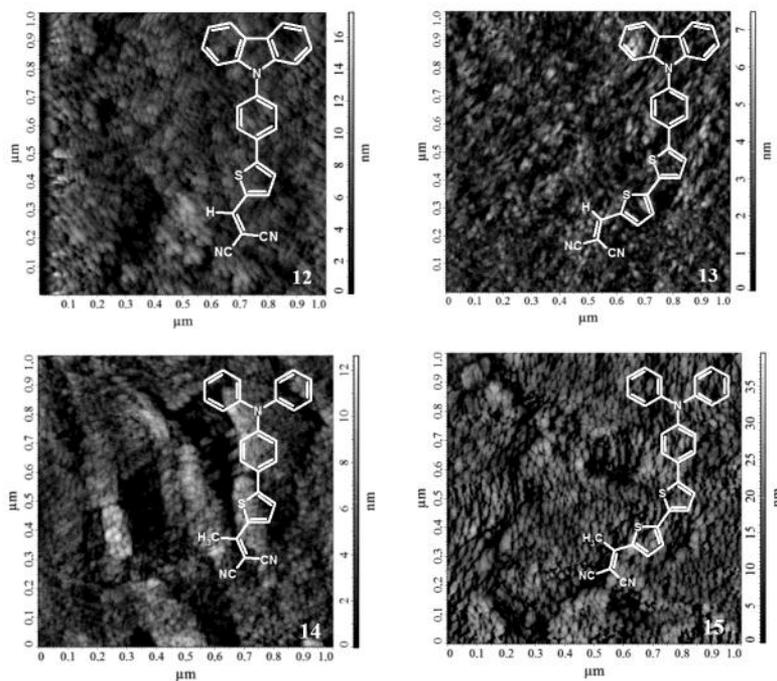


Рисунок 6. 2D-СТМ изображение поверхностей пленок соединений **12–15**, размер сканирования $1 \times 1 \mu\text{m}$.

(ТРА⁺), который быстро димеризуется с образованием тетрафенилбензидина. Следующий пик соответствует образованию катион-радикала (ТРВ⁺), дальнейшее окисление которого приводит к дикатиону (ТРВ²⁺). Его образование сопровождается появлением третьего пика на кривой ЦВА, причем такое разделение пиков характерно только для первой волны окисления–восстановления. Обратимым всегда остается первый пик окисления. В нашем случае на кривых ЦВА соединений **14**, **15** присутствуют три обратимых пика окисления (табл. 2), последние два при многократной развертке потенциала постепенно сглаживаются. Первый обратимый пик окисления ($E_{\text{ок}}^1$) характеризует образование соответствующего катион-радикала трифениламина, который, вероятно, за счет наличия в структуре молекул цепи сопряжения является достаточно устойчивым. Далее этот катион-радикал димеризуется с образованием замещенного тетрафенилбензидина, и последующие два пика относятся к окислению фрагмента ТРВ (катион-радикал, дикатион).

На основе соединений **12–15** методом центрифугирования (spin-coating) из раствора в хлорбензоле (5 мг/мл) на подложке ИТО были получены тонкие пленки. Структура пленок исследована с применением сканирующей туннельной микроскопии (NTEGRA Prima – Modular (AFM, STM) system). Все измерения проведены при обычных условиях, на сканирующий зонд из палладиевой проволоки подавалось напряжение 0.1 В и поддерживался постоянный ток ~0.5 нА. Примеры полученных изображений демонстрируют достаточно ровную поверхность полученных пленок, без больших кристаллических доменов, средний размер частиц составляет 30 нм (рис. 6).

Таким образом, нами синтезированы новые замещенные алкилиденмалонитрилы, структуры которых можно описать как $\text{Cz-C}_6\text{H}_4\text{-Th}_n\text{-CH=C(CN)}_2$ и $\text{Ph}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-Th}_n\text{-C(Me)=C(CN)}_2$ ($\text{Cz} = 9H\text{-карбазол-9-ил}$, $\text{Th} = \text{тиофен-2-ил}$, $n = 1, 2$) и которые можно рассматривать как потенциальные материалы для создания на их основе солнечных батарей с объемным гетеропереходом. Результаты квантово-химических расчетов энергий граничных молекулярных орбиталей были подтверждены экспериментальными данными, согласно которым синтезированные соединения обладают узкой шириной запрещенной зоны (2.43–2.05 эВ). Было установлено, что полученные соединения обладают хорошими пленкообразующими свойствами, что позволило получить тонкие пленки хорошего качества с ровной поверхностью.

Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Specord 75 IR в CHCl_3 (соединения **13–15**) или в вазелиновом масле (остальные соединения). УФ спектры записаны на спектрофотометре Shimadzu UV-2600, длина кюветы 10 мм, растворитель – абс. CHCl_3 , концентрация 10^{-5} М. Спектры флуоресценции записаны на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301. Длина волны источника возбуждения 220 нм, размер кюветы 10×10 мм, растворитель – абс. CHCl_3 , концентрация 10^{-5} М. Спектры ЯМР ^1H записаны на приборе Varian Mercury plus300 (300 МГц) в CDCl_3 , внутренний стандарт – ГМДС (0.037 м. д.). Сигналы протонов карбазольного фрагмента обозначены как Cz, сигналы протонов тиафенового цикла – Th. Масс-спектры зарегистрированы на хромато-масс-спектрометре Agilent

GC 6890N MSD 5975B, ионизация ЭУ (70 эВ). Элементный анализ осуществлен на приборе CHNS-932 фирмы LECO Corporation, содержание хлора определено методом Шёнигера.⁴⁵ Контроль за ходом реакций, а также чистотой синтезированных соединений осуществлен методом ТСХ (Sorbfil). Разделение смесей и очистка целевых продуктов выполнены на колоннах, заполненных силикагелем (Lancaster, Silica gel 60, 0.060–0.200 мм), диаметр колонны и высота слоя силикагеля определены количеством очищаемого вещества. Для выполнения электрохимических исследований синтезированных в работе соединений использован метод циклической вольтамперометрии. Измерения проведены на потенциостате Gamry Interface1000 в трехэлектродной ячейке с углесталловым рабочим электродом, платиновым вспомогательным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения. Для эксперимента использовались растворы исследуемых образцов в 10 мл смеси абс. MeCN и CH₂Cl₂, 9:1, фоновый электролит 0.1 М Et₄N⁺ClO₄⁻. Исследования структуры поверхности пленок выполнены на зондовом микроскопе NTEGRA Prima, в режиме сканирующей туннельной микроскопии. Нанесение пленки проведено в заполненном аргоном перчаточном герметичном боксе Nitrogen Glove Box PlasLabs, спинкоутер SPIN 12000.

Соединения **1**, **2**, **7–9** синтезированы по методикам, описанным ранее.^{18,27}

Синтез соединений 5, 6 (общая методика). Смесь 0.02 моль бромзамещенного альдегида **3**, **4**, 5.74 г (0.02 моль) 4-(9*H*-карбазол-9-ил)фенилборной кислоты (**2**), катализатора Pd(PPh₃)₄ (3% от массы бромзамещенного альдегида), 20 мл PhH и 10 мл 2 М водного раствора Na₂CO₃ кипятят в атмосфере аргона 24 ч. После завершения реакции (контроль ТСХ) смесь охлаждают до комнатной температуры, отделяют органический слой, водный слой экстрагируют CH₂Cl₂, органические слои объединяют, растворитель упаривают. Остаток очищают колоночной хроматографией (элюент CH₂Cl₂).

5-[4-(9*H*-Карбазол-9-ил)фенил]глюофен-2-карбальдегид (5). Выход 0.57 г (81%), желто-зеленые кристаллы, т. пл. 194–196 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1696 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 7.30 (2H, т, *J* = 9.0, H-3,6 Cz); 7.39 (2H, д, *J* = 9.0, H-1,8 Cz); 7.44 (2H, т, *J* = 9.0, H-2,7 Cz); 7.46 (1H, д, *J* = 4.6, H-3 Th); 7.64 (2H, д, *J* = 9.6, H-2,6 C₆H₄); 7.77 (1H, д, *J* = 4.3, H-4 Th); 7.88 (2H, д, *J* = 9.3, H-3,5 C₆H₄); 8.13 (2H, д, *J* = 8.6, H-4,5 Cz); 9.92 (1H, с, CHO). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 354 [M+H]⁺ (26), 353 [M]⁺ (100), 280 (11), 176 (12), 140 (9). Найдено, %: С 78.08; Н 4.31; N 3.99; S 9.13. C₂₃H₁₅NOS. Вычислено, %: С 78.16; Н 4.28; N 3.96; S 9.07.

2-{5'-[4-(9*H*-Карбазол-9-ил)фенил]-2,2'-битглюофен-5-ил}-2-карбальдегид (6). Выход 0.65 г (75%), желто-оранжевый порошок, т. пл. 141–144 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1662 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 7.17 (1H, д, *J* = 4.6, H-4' Th); 7.30 (2H, т, *J* = 8.6, H-3,6 Cz); 7.33 (2H, д, *J* = 9.0, H-1,8 Cz); 7.35 (1H, д, *J* = 4.0, H-3' Th); 7.38 (1H, д, *J* = 4.0, H-4 Th); 7.44 (2H, т, *J* = 8.6, H-2,7 Cz);

7.62 (2H, д, *J* = 9.3, H-2,6 C₆H₄); 7.70 (1H, д, *J* = 4.3, H-3 Th); 7.83 (2H, д, *J* = 10.0, H-3,5 C₆H₄); 8.14 (2H, д, *J* = 8.3, H-4,5 Cz); 9.88 (1H, с, CHO). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 437 [M+2H]⁺ (13), 436 [M+H]⁺ (31), 435 [M]⁺ (100), 217 (10), 181 (11). Найдено, %: С 74.49; Н 3.90; N 3.27; S 14.65. C₂₇H₁₇NOS₂. Вычислено, %: С 74.45; Н 3.93; N 3.22; S 14.72.

3-{5-[4-(Дифениламино)фенил]глюофен-2-ил}-3-хлорпроп-2-еналь (10). К 1.30 мл (17 ммоль) ДМФА при 0 °С медленно добавляют 1.15 мл (12 ммоль) POCl₃, смесь перемешивают при 0 °С в течение 10 мин. Затем по каплям добавляют раствор 3.69 г (10 ммоль) кетона **9** в 15 мл ДМФА, реакционную смесь перемешивают при 60 °С в течение 3 ч, после чего охлаждают и приливают 10% водный раствор NaOAc до pH 4. Выделившийся 3-арил-3-хлорпроп-2-еналь **10** отфильтровывают, промывают водой, для получения аналитических характеристик очищают хроматографически (элюент CH₂Cl₂), для дальнейших превращений используют без очистки. Выход 1.33 г (80%), медленно кристаллизующая темно-красная масса, т. пл. 96–97 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1661 (CHO). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 6.54 (1H, д, *J* = 6.6, C(Cl)=CH–CHO); 7.04 (2H, д, *J* = 8.7, H-3,5 C₆H₄); 7.09 (2H, т, *J* = 7.5, H-4,4' Ph); 7.11 (4H, д, *J* = 8.7, H-2,2',6,6' Ph); 7.20 (1H, д, *J* = 4.2, H-4 Th); 7.28 (4H, т, *J* = 7.2, H-3,3',5,5' Ph); 7.44 (2H, д, *J* = 9.0, H-2,6 C₆H₄); 7.61 (1H, д, *J* = 3.9, H-3 Th); 10.11 (1H, д, *J* = 6.9, CHO). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 417 [M(³⁷Cl)]⁺ (42), 416 [M(³⁷Cl)+H]⁺ (30), 415 [M(³⁵Cl)]⁺ (100), 382 (10), 381 (31), 380 (94), 352 (18), 351 (27), 273 (13), 190 (48), 176 (12), 168 (13), 167 (22), 139 (11), 77 (13).

1-{5'-[4-(Дифениламино)фенил]-2,2'-битглюофен-5-ил}-этанон (11). К раствору 2.00 г (8.5 ммоль) Na₂S·9H₂O в 15 мл ДМФА добавляют 3.54 г (8.5 ммоль) 3-арил-3-хлорпроп-2-енала **10**. Реакционную смесь перемешивают при 60 °С в течение 3 ч, затем по каплям добавляют 0.7 мл (8.5 ммоль) хлорацетона, после чего перемешивают в течение 2 ч при 60 °С. По окончании добавляют раствор 1.20 г (8.5 ммоль) K₂CO₃ в 1 мл H₂O, перемешивают в течение 10 мин при 60 °С, охлаждают до комнатной температуры и выливают в воду. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой и очищают хроматографически (элюент CH₂Cl₂). Выход 2.9 г (76%), темно-желтые кристаллы, т. пл. 149–150 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1647 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 2.54 (3H, с, COCH₃); 7.05 (1H, д, *J* = 3.6, H-4' Th); 7.06 (2H, д, *J* = 8.7, H-3,5 C₆H₄); 7.10–7.14 (6H, м, H-2,2',4,4',6,6' Ph); 7.15 (1H, д, *J* = 4.2, H-3' Th); 7.27 (4H, т, *J* = 6.6, H-3,3',5,5' Ph); 7.29 (1H, д, *J* = 3.6, H-4 Th); 7.44 (2H, д, *J* = 8.7, H-2,6 C₆H₄); 7.57 (1H, д, *J* = 4.2, H-3 Th). Найдено, %: С 74.54; Н 4.63; N 3.16; S 14.13. C₂₈H₂₁NOS₂. Вычислено, %: С 74.47; Н 4.69; N 3.10; S 14.20.

Синтез соединений 12–15 (общая методика). Смесь 5 ммоль альдегида **5**, **6** или кетона **9**, **11**, 0.33 г (5 ммоль) CH₂(CN)₂, 0.12 мл конц. AcOH и 40 мг NH₄OAc в 5 мл PhH кипятят в течение 10 ч в колбе с насадкой Дина–Старка, затем добавляют еще 0.33 г (5 ммоль) CH₂(CN)₂, 0.12 мл AcOH и 40 мг NH₄OAc и

продолжают кипячение в течение 10 ч. По окончании кипячения реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, разбавляют 30 мл EtOAc, прмывают 25 мл H₂O, 4 мл насыщенного водного раствора NaCl, после чего сушат над безв. Na₂SO₄. Экстракт фильтруют, концентрируют в вакууме, конечный продукт выделяют колоночной хроматографией, элюент CH₂Cl₂.

2-({5-[4-(9H-Карбазол-9-ил)фенил]тиофен-2-ил}-метилен)малононитрил (12). Выход 1.28 г (64%), оранжевый порошок, т. пл. 258–260 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2217 (C≡N). УФ спектр, λ_{\max} , нм (lg ϵ): 294 (4.18), 327 (3.95), 341 (4.03), 433 (4.41). Спектр флуоресценции, λ_{\max} , нм: 545. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J, Гц): 7.32 (2H, т, J = 9.0, H-3,6 Cz); 7.41 (2H, д, J = 9.0, H-1,8 Cz); 7.46 (2H, т, J = 9.6, H-2,7 Cz); 7.53 (1H, д, J = 4.6, H-4 Th); 7.77 (1H, д, J = 4.6, H-3 Th); 7.83 (1H, с, CH=C(CN)₂); 7.93 (2H, д, J = 9.3, H-2,6 C₆H₄); 7.96 (2H, д, J = 9.6, H-3,5 C₆H₄); 8.14 (2H, д, J = 8.3, H-4,5 Cz). Найдено, %: C 77.70; H 3.70; N 10.41; S 8.02. C₂₆H₁₅N₃S. Вычислено, %: C 77.78; H 3.77; N 10.47; S 7.99.

2-({5'-[4-(9H-Карбазол-9-ил)фенил]-2,2'-битиофен-5-ил}метилен)малононитрил (13). Выход 1.28 г (53%), густая красно-оранжевая масса. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2216 (C≡N). УФ спектр, λ_{\max} , нм (lg ϵ): 295 (4.20), 329 (4.08), 342 (4.05), 450 (4.54). Спектр флуоресценции, λ_{\max} , нм: 599. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J, Гц): 7.19 (1H, д, J = 4.3, H-4' Th); 7.25 (2H, д, J = 9.6, H-3,6 Cz); 7.31 (2H, д, J = 9.0, H-1,8 Cz); 7.33 (1H, д, J = 4.0, H-3' Th); 7.41 (1H, д, J = 4.3, H-4 Th); 7.45 (2H, д, J = 9.0, H-2,7 Cz); 7.47 (1H, д, J = 4.6, H-3 Th); 7.63 (2H, д, J = 9.6, H-3,5 C₆H₄); 7.77 (1H, с, CH=C(CN)₂); 7.84 (2H, д, J = 9.3, H-2,6 C₆H₄); 8.15 (2H, д, J = 8.6, H-4,5 Cz). Найдено, %: C 74.48; H 3.50; N 8.61; S 13.20. C₃₀H₁₇N₃S₂. Вычислено, %: C 74.51; H 3.54; N 8.69; S 13.26.

2-(1-{5-[4-(Дифениламино)фенил]тиофен-2-ил}-этилен)малононитрил (14). Выход 0.63 г (63%), густая темно-красная масса. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2206 (C≡N). УФ спектр, λ_{\max} , нм (lg ϵ): 307 (5.00), 465 (5.21). Спектр флуоресценции, λ_{\max} , нм: 611. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J, Гц): 2.67 (3H, с, CH₃); 7.04 (2H, д, J = 8.7, H-3,5 C₆H₄); 7.12 (2H, т, J = 6.6, H-4,4' Ph); 7.13 (4H, д, J = 8.7, H-2,2',6,6' Ph); 7.27–7.32 (4H, м, H-3,3',5,5' Ph); 7.32 (1H, д, J = 3.6, H-4 Th); 7.50 (2H, д, J = 8.7, H-2,6 C₆H₄); 8.00 (1H, д, J = 4.2, H-3 Th). Найдено, %: C 77.64; H 4.54; N 10.10; S 7.58. C₂₇H₁₉N₃S. Вычислено, %: C 77.67; H 4.59; N 10.06; S 7.68.

2-(1-{5'-[4-(Дифениламино)фенил]-2,2'-битиофен-5-ил}этилен)малононитрил (15). Выход 0.51 г (57%), густая бордовая масса. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2224 (C≡N). УФ спектр, λ_{\max} , нм (lg ϵ): 303 (5.20), 357 (5.11), 477 (5.21). Спектр флуоресценции, λ_{\max} , нм: 656. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J, Гц): 2.67 (3H, с, CH₃); 6.93 (2H, д, J = 9.0, H-3,5 C₆H₄); 7.06 (1H, д, J = 3.6, H-4' Th); 7.10–7.14 (6H, м, H-2,2',4,4',6,6' Ph); 7.18 (1H, д, J = 4.2, H-3' Th); 7.27 (4H, т, J = 6.6, H-3,3',5,5' Ph); 7.32 (1H, д, J = 3.9, H-4 Th); 7.45 (2H, д, J = 8.4, H-2,6 C₆H₄); 7.96 (1H, д, J = 4.2, H-3 Th). Найдено, %: C 74.45; H 4.30;

N 8.47; S 12.78. C₃₁H₂₁N₃S₂. Вычислено, %: C 74.52; H 4.24; N 8.41; S 12.83.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект 012011461916) и РФФИ (гранты 14-03-00341а, 14-03-96003р_урал_а). Инструментальные исследования выполнены на приборах, приобретенных за счет средств Программы развития национальных исследовательских университетов.

Список литературы

- Tress, W. *Organic Solar Cells. Theory, Experiment, and Devices Simulation*; Springer, 2014, p. 6.
- Ni, W.; Li, M.; Kan, B.; Zuo, Y.; Zhang, Q.; Long, G.; Feng, H.; Wan, X.; Chen, Y. *Org. Electron.* **2014**, *15*, 2285.
- Drozdov, F. V.; Ponomarenko, S. A. *Priroda* **2016**, (4), 3. [*Природа* **2016**, (4), 3.]
- Du, Z.; Chen, W.; Chen, Y.; Qiao, S.; Bao, X.; Wen, S.; Sun, M.; Han, L.; Yang, R. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 15904.
- Verbitskiy, E. V.; Slepukhin, P. A.; Subbotina, Yu. O.; Valova, M. S.; Schepochkin, A. V.; Cheprakova, E. M.; Rusinov, G. L.; Charushin, V. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2014**, *50*, 814. [*Химия гетероцикл. соединений*, **2014**, 883.]
- Разумов, В. Ф.; Алфимов, М. В. *Труды МФТИ* **2011**, *3(4)*, 22.
- Liang, Y.; Xu, Z.; Xia, J.; Tsai, S.-T.; Wu, Y.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E135.
- Wang, M.; Wang, H.; Yokoyama, T.; Liu, X.; Huang, Y.; Zhang, Y.; Nguyen, T.-Q.; Aramaki, S.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12576.
- Kumar, C. V.; Cabau, L.; Koukaras, E. N.; Sharma, G. D.; Palomares E. *Org. Electron.* **2015**, *26*, 36.
- Murali, M. G.; Rao, A. D.; Yadav, S.; Ramamurthy, P. C. *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 962.
- Yassin, A.; Rousseau, T.; Leriche, P.; Cravino, A.; Roncali, J. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95*, 462.
- Zhang, W.; Tse, S. C.; Lu, J.; Tao, Y.; Wong, M. S. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2182.
- Jadhav, T.; Misra, R.; Biswas, S.; Sharma, G. D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 26580.
- Li, P.; Tong, H.; Ding, J.; Xie, Z.; Wang, L. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 8805.
- Shiau, S.-Y.; Chang, C.-H.; Chen, W.-J.; Wang, H.-J.; Jeng, R.-J.; Lee, R.-H. *Dyes Pigm.* **2015**, *115*, 35.
- Feng, H.-F.; Fu, W.-F.; Li, L.; Yu, Q.-C.; Lu, H.; Wan, J.-H.; Shi, M.-M.; Chen, H.-Z.; Tan, Z.; Li, Y. *Org. Electron.* **2014**, *15*, 2575.
- Li, M.; Ni, W.; Feng, H.; Wan, X.; Liu, Y.; Zuo, Y.; Kan, B.; Zhang, Q.; Chen, Y. *Org. Electron.* **2015**, *24*, 89.
- Liu, L.; Li, H.; Zhang, X.; Wei, Y.; Li, J.; Tian, W. *J. Mater. Sci.* **2014**, *49*, 5279.
- Li, Z.; Dong, Q.; Xu, B.; Li, H.; Wen, S.; Pei, J.; Yao, S.; Lu, H.; Li, P.; Tian, W. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95*, 2272.
- Deng, D.; Shen, S.; Zhang, J.; He, C.; Zhang, Z.; Li, Y. *Org. Electron.* **2012**, *13*, 2546.
- Kwon, J.; Lee, W.; Kim, J.-Y.; Noh, S.; Lee, C.; Hong, J.-I. *New J. Chem.* **2010**, *34*, 744.
- Bakiev, A. N.; Gorbunov, A. A.; Lunegov, I. V.; Shklyaeva, E. V.; Abashev, G. G. *Butlerov Commun.* **2015**, *42(4)*, 66. [*Бутлеровские сообщения* **2015**, 66.]
- Zhang, X.; Guo, F.; Li, X.; He, J.; Wu, W.; Agren, H.; Hua, J. *NANO* **2014**, *9(5)*, 1440009.
- Ooyama, Y.; Harima, Y. *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 4032.
- Amaladass, P.; Clement, J. A.; Mohanakrishnan, A. K. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 10363.

26. Huo, L.; Li, Z.; Guo, X.; Wu, Y.; Zhang, M.; Ye, L.; Zhang, S.; Hou, J. *Polym. Chem.* **2013**, 4, 3047.
27. Krucaite, G.; Tavgeniene, D.; Volyniuk, D.; Grazulevicius, J. V.; Liu, L.; Xie, Z.; Zhang, B.; Grigalevicius, S. *Synth. Met.* **2015**, 203, 122.
28. Palai, A. K.; Kumar, A.; Sim, K.; Kwon, J.; Shin, T. J.; Jang, S.; Cho, S.; Park, S.-U.; Pyo, S. *New J. Chem.* **2016**, 40, 385.
29. Hari, D. P.; Schroll, P.; König, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 2958.
30. Maity, P.; Kundu, D.; Ranu, B. C. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 1727.
31. Selivanova, D. G.; Shklyayeva, E. V.; Shavrina, T. V.; Abashev, G. G. *Russ. J. Org. Chem.* **2014**, 50, 1213. [Журн. орган. химии **2014**, 1228.]
32. Granovsky, A. A. *Firefly*, version 8; <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
33. Schmidt, M. W.; Baldridge, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A. *J. Comput. Chem.* **1993**, 14, 1347.
34. Khan, S. M. PhD Thesis; GIK Institute of Engineering Sciences & Technology: Topi, 2012.
35. Li, Y.; Guo, Q.; Li, Z.; Pei, J.; Tian, W. *Energy Environ. Sci.* **2010**, 3, 1427.
36. Walker, B.; Kim, C.; Nguyen, T.-Q. *Chem. Mater.* **2011**, 23, 470.
37. Meng, H.; Zheng, J.; Lovinger, A. J.; Wang, B.-C.; Van Patten, P. G.; Bao, Z. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 1778.
38. Leriche, P.; Frère, P.; Cravino, A.; Alévêque, O.; Roncali, J. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 8332.
39. Xu, B.; Fang, H.; Chen, F.; Lu, H.; He, J.; Li, Y.; Chen, Q.; Sun, H.; Tian, W. *New J. Chem.* **2009**, 33, 2457.
40. Koyuncu, S.; Zafer, C.; Sefer, E.; Koyuncu, F. B.; Demic, S.; Kaya, İ.; Ozdemir, E.; Icli, S. *Synth. Met.* **2009**, 159, 2013.
41. Tamilivan, V.; Song, M.; Kang, J.-W.; Hyun, M. H. *Synth. Met.* **2013**, 176, 96.
42. Li, Y.; Xue, L.; Li, H.; Li, Z.; Xu, B.; Wen, S.; Tian, W. *Macromolecules* **2009**, 42, 4491.
43. Seo, E. T.; Nelson, R. F.; Fritsch, J. M.; Marcoux, L. S.; Leedy, D. W.; Adams, R. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 3498.
44. Leung, M.-k.; Chou, M.-Y.; Su, Y. O.; Chiang, C. L.; Chen, H.-L.; Yang, C. F.; Yang, C.-C.; Lin, C.-C.; Chen, H.-T. *Org. Lett.* **2003**, 5, 839.
45. Климова, В. А. *Основные микрометоды анализа органических соединений*; Абрамова, В. Л., Ред.; Химия: Москва, 1975, с. 104.