

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н. Д. ЗЕЛИНСКОГО  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИОХ РАН)**

**На правах рукописи**



Чмовж Тимофей Николаевич

**Конденсированные с гетероциклами 1,2,5-халькогенадиазолы:  
синтез на их основе красителей для солнечных батарей  
и органических светодиодов**

02.00.03 – Органическая химия

диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**Научный руководитель:**  
доктор химических наук, профессор  
О. А. Ракитин

**Москва 2018**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                                                                                                                                                                                                     |          |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| <b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>                                                                                                                                                                                                                                | <b>6</b> |
| <b>1. Синтез 4,7-дигалоген-2,1,3-бензохалькогенадиазолов и 4,7-дигалоген[1,2,5]тиадиазоло[3,4-с]пиридинов и их реакции кросс-сочетания. Получение сенсibilизированных красителем солнечных ячеек (DSSCs) на их основе (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР).....</b> | <b>8</b> |
| 1.1. Методы получения 4,7-дигалоген-2,1,3-бензохалькогенадиазолов и 4,7-дигалоген[1,2,5]тиадиазоло[3,4-с]пиридинов .....                                                                                                                            | 8        |
| 1.1.1. Синтез 4,7-дигалоген-2,1,3-бензотиадиазолов .....                                                                                                                                                                                            | 8        |
| 1.1.1.1. Получение 4,7-дигалоген-2,1,3-бензотиадиазолов из <i>o</i> -фенилендиаминов .....                                                                                                                                                          | 9        |
| 1.1.1.2. Синтез замещенных 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазолов из 3,6-дибром-1,2-фенилендиаминов .....                                                                                                                                                | 13       |
| 1.1.1.3. Введение и модификация заместителей в положениях 5 и 6 в 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазолах .....                                                                                                                                           | 14       |
| 1.1.2. Синтез 4,7-дигалоген-2,1,3-бензооксадиазолов .....                                                                                                                                                                                           | 16       |
| 1.1.2.1. Синтез 4,7-дигалоген-2,1,3-бензооксадиазолов из <i>o</i> -нитроанилинов и <i>o</i> -динитробензолов .....                                                                                                                                  | 16       |
| 1.1.2.2. Синтез 4,7-дигалоген-2,1,3-бензооксадиазолов из 3,6-дигалоген-2-нитроанилинов .....                                                                                                                                                        | 18       |
| 1.1.3. Методы получения 4,7-дигалоген-2,1,3-бензоселенадиазолов .....                                                                                                                                                                               | 18       |
| 1.1.3.1. Синтез 4,7-дигалоген-2,1,3-бензоселенадиазолов из <i>o</i> -фенилендиаминов с последующим галогенированием 2,1,3-бензоселенадиазолов .....                                                                                                 | 19       |
| 1.1.3.2. Получение 4,7-дигалоген-2,1,3-бензоселенадиазолов из 4,7-дигалоген-2,1,3-бензотиадиазолов или 3,6-дигалоген-1,2-фенилендиаминов .....                                                                                                      | 19       |
| 1.1.3.3. Другие методы получения .....                                                                                                                                                                                                              | 20       |
| 1.1.4. Методы получения 4,7-дигалоген[1,2,5]тиадиазоло[3,4-с]пиридинов .....                                                                                                                                                                        | 21       |
| 1.2. Реакции кросс-сочетания 4,7-дигалоген-2,1,3-бензохалькогенадиазолов и 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-с]пиридинов .....                                                                                                                        | 22       |
| 1.2.1. Кросс-сочетание по Сузуки .....                                                                                                                                                                                                              | 22       |
| 1.2.2. Кросс-сочетание по Стилле .....                                                                                                                                                                                                              | 29       |
| 1.2.3. Кросс-сочетание по Соногашире .....                                                                                                                                                                                                          | 32       |
| 1.2.4. Кросс-сочетание по Хеку .....                                                                                                                                                                                                                | 34       |
| 1.2.5. Кросс-сочетание по Негиши .....                                                                                                                                                                                                              | 37       |
| 1.2.6. Кросс-сочетание по Бухвальду-Хартвигу .....                                                                                                                                                                                                  | 39       |
| 1.2.7. Кросс-сочетание по Ульману .....                                                                                                                                                                                                             | 41       |

|                                                                                                                                                              |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1.2.8. Кросс-сочетание по Мияуре .....                                                                                                                       | 44        |
| 1.3. Получение сенсibilизированных красителем солнечных ячеек (DSSCs) на основе 2,1,3-бензохалькогенадиазолов и [1,2,5]тиадиазоло[3,4-с]пиридина .....       | 45        |
| 1.3.1. 2,1,3-Бензотиадиазольные сенсibilизаторы .....                                                                                                        | 48        |
| 1.3.2. 2,1,3-Бензокса(селена)диазольные сенсibilизаторы .....                                                                                                | 55        |
| 1.3.3. [1,2,5]Тиадиазоло[3,4-с]пиридиновые сенсibilизаторы .....                                                                                             | 57        |
| 1.4. Заключение .....                                                                                                                                        | 59        |
| <b>2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ .....</b>                                                                                                                       | <b>60</b> |
| 2.1. Синтез 4,7-дибром[1,2,5]окса(селена)халькогенадиазоло[3,4-с]пиридинов и 4,7-дигалоген[1,2,5]халькогенадиазоло[3,4- <i>d</i> ]пиридазинов .....          | 60        |
| 2.1.1. Синтез 4,7-дибром[1,2,5]халькогенадиазоло[3,4-с]пиридинов .....                                                                                       | 60        |
| 2.1.1.1. Синтез [1,2,5]оксадиазоло[3,4-с]пиридина и исследование его в реакциях бромирования .....                                                           | 60        |
| 2.1.1.2. Синтез 4,7-дибром[1,2,5]тиа-и селенадиазоло[3,4-с]пиридинов .....                                                                                   | 62        |
| 2.1.2. Синтез 4,7-дигалоген[1,2,5]халькогенадиазоло[3,4- <i>d</i> ]пиридазинов (халькоген = кислород, сера, селен) .....                                     | 63        |
| 2.1.2.1. Разработка методов синтеза 4,7-дигалоген[1,2,5]оксадиазоло[3,4- <i>d</i> ]пиридазинов ..                                                            | 63        |
| 2.1.2.2. Синтез 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4- <i>d</i> ]пиридазина .....                                                                                  | 70        |
| 2.1.2.3. Попытки синтеза 4,7-дигалоген[1,2,5]селенадиазоло[3,4- <i>d</i> ]пиридазинов .....                                                                  | 74        |
| 2.2. Исследование реакционной способности 4,7-дибром[1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридина и 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4- <i>d</i> ]пиридазина .....        | 77        |
| 2.2.1. Изучение реакций кросс-сочетания 4,7-дибром[1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридина 3 и синтез на его основе молекул типа D–A– $\pi$ -A <sup>1</sup> ..... | 77        |
| 2.2.2. Исследование реакционной способности 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4- <i>d</i> ]пиридазина .....                                                      | 86        |
| 2.2.2.1. Исследование реакций нуклеофильного ароматического замещения (S <sub>N</sub> Ar) 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4- <i>d</i> ]пиридазина .....        | 87        |
| 2.2.2.1.1. Исследование реакций 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4- <i>d</i> ]пиридазина с <i>O</i> -нуклеофилами .....                                         | 87        |
| 2.2.2.1.2. Исследование реакций 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4- <i>d</i> ]пиридазина с <i>S</i> -нуклеофилами .....                                         | 90        |
| 2.2.2.1.3. Исследование реакций 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4- <i>d</i> ]пиридазина с <i>N</i> -нуклеофилами .....                                         | 92        |
| 2.2.2.2. Исследование реакций кросс-сочетания 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4- <i>d</i> ]пиридазина .....                                                    | 95        |

|                                                                                                                                                                                                      |            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 2.2.2.2.1. Исследование реакции Сузуки 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4- <i>d</i> ]пиридазина ....                                                                                                    | 95         |
| 2.2.2.2.2. Исследование реакции Стилле 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4- <i>d</i> ]пиридазина                                                                                                         | 99         |
| 2.2.2.2.3. Исследование реакций Бухвальда-Хартвига и Ульмана 4,7-<br>дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4- <i>d</i> ]пиридазина и 4-(7-бром[1,2,5]тиадиазоло[3,4- <i>d</i> ]пиридазин-4-<br>ил)морфолина..... | 102        |
| 2.2.2.3. Синтез цианоакриловых красителей на основе [1,2,5]тиадиазоло[3,4- <i>d</i> ]пиридазина<br>.....                                                                                             | 104        |
| 2.2.2.4. Синтез 4,7-ди(9Н-карбазол-9-ил)[1,2,5]тиадиазоло[3,4- <i>d</i> ]пиридазина как нового<br>перспективного компонента органических светодиодов .....                                           | 106        |
| 2.3. Оптические и электрохимические исследования синтезированных красителей,<br>получение светодиодов и органических солнечных ячеек на их основе .....                                              | 108        |
| 2.3.1. Исследование УФ-спектров и ЦВА дициановых красителей .....                                                                                                                                    | 108        |
| 2.3.2. Исследование УФ-спектров и ЦВА цианакриловых кислот .....                                                                                                                                     | 112        |
| <b>3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....</b>                                                                                                                                                               | <b>121</b> |
| 3.1. Синтез [1,2,5]оксадиазоло[3,4- <i>c</i> ]пиридина .....                                                                                                                                         | 122        |
| 3.2. Синтез 4,7-дибром[1,2,5]селенадиазоло[3,4- <i>c</i> ]пиридина .....                                                                                                                             | 123        |
| 3.3. Синтез 4,7-дигалоген[1,2,5]оксадиазоло[3,4- <i>d</i> ]пиридазинов.....                                                                                                                          | 123        |
| 3.4. Получение 5,6-дигидро[1,2,5]тиадиазоло[3,4- <i>d</i> ]пиридазин-4,7-диона из диметилового<br>эфира ацетилендикарбоновой кислоты .....                                                           | 127        |
| 3.4.1. Получение 5,6-дигидро[1,2,5]тиадиазоло[3,4- <i>d</i> ]пиридазин-4,7-диона из<br>диаминамалеонитрила .....                                                                                     | 128        |
| 3.5. Синтез 5,6-дигидро[1,2,5]селенадиазоло[3,4- <i>d</i> ]пиридазин-4,7-диона.....                                                                                                                  | 130        |
| 3.6. Синтез дициановых красителей.....                                                                                                                                                               | 131        |
| 3.7. Синтез цианакриловых кислот.....                                                                                                                                                                | 138        |
| 3.8. Проведение реакций нуклеофильного ароматического замещения ( $S_NAr$ ) 4,7-<br>дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4- <i>d</i> ]пиридазина.....                                                           | 146        |
| 3.8.1. Проведение реакций нуклеофильного ароматического замещения 4,7-<br>дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4- <i>d</i> ]пиридазина с <i>O</i> -нуклеофилами .....                                           | 146        |
| 3.8.2. Проведение реакций нуклеофильного ароматического замещения 4,7-<br>дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4- <i>d</i> ]пиридазина с <i>S</i> -нуклеофилами .....                                           | 150        |
| 3.8.3. Проведение реакций нуклеофильного ароматического замещения 4,7-<br>дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4- <i>d</i> ]пиридазина с <i>N</i> -нуклеофилами.....                                            | 152        |
| 3.9. Проведение реакций кросс-сочетания по Сузуки и Стилле 4,7-<br>дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4- <i>d</i> ]пиридазина.....                                                                            | 159        |

|                                                                                                                                                             |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.9.1. Реакции Сузуки и Стилле 4-(7-бром[1,2,5]тиадиазоло[3,4- <i>d</i> ]пиридазин-4-ил)морфолина с арилбороновыми кислотами и арилтрибутилстаннатами ..... | 166        |
| 3.10. Проведение реакции Бухвальда-Хартвига 4-(7-бром[1,2,5]тиадиазоло[3,4- <i>d</i> ]пиридазин-4-ил)морфолина .....                                        | 170        |
| 3.10.1. Проведение реакции Ульмана 4-(7-бром[1,2,5]тиадиазоло[3,4- <i>d</i> ]пиридазин-4-ил)морфолина.....                                                  | 171        |
| 3.11. Синтез цианоакриловых красителей на основе [1,2,5]тиадиазоло[3,4- <i>d</i> ]пиридазина .                                                              | 171        |
| Синтез <i>трет</i> -бутил-2-циано-3-(5-(трибутилстанил)тиофен-2-ил)акрилата .....                                                                           | 171        |
| <b>ВЫВОДЫ .....</b>                                                                                                                                         | <b>177</b> |
| <b>СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ .....</b>                                                                                                       | <b>178</b> |
| <b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>                                                                                                                              | <b>178</b> |

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность проблемы

Химия гетероциклических соединений является одной из основных областей не только в органической химии, но и в прикладных аспектах междисциплинарных исследований. Соединения, содержащие гетероциклические фрагменты в своей структуре, находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. На рубеже 20 и 21 веков рядом ученых, в том числе и в России, было создано новое направление химии – химия халькогеназотсодержащих гетероциклических соединений. Было установлено, что это уникальное семейство структур, характеризующихся высоким значением энергии сродства к электрону и отрицательным значением электрохимического потенциала восстановления, обладает свойствами полезных материалов с интересными электронными, фотовольтаическими и оптическими свойствами (люминесценцией, ферромагнетичностью, сверхпроводимостью, жидкокристаллическостью и другими). Поэтому в настоящее время активно развивается область химии, связанная с получением новых материалов на основе 1,2,5-халькогенадиазолов (халькоген = кислород, сера, селен), которые находят свое применение в органических солнечных элементах за счет своей способности преобразовывать свет в дешевое электричество, в органических светодиодах и других областях химии материалов. Наиболее изученными являются системы, содержащие 1,2,5-халькогендиазолы, конденсированные с бензольным циклом. Однако исследования последних лет показали, что соединения данного класса практически исчерпали возможности своего развития. Квантовохимическими расчетами было показано, что одним из наиболее перспективных направлений исследований в области фотоактивных материалов является переход к более электроноакцепторным гетероциклическим блокам, в которых 1,2,5-халькогенадиазолы аннелированы с шестичленными циклами с одним или двумя атомами азота – пиридинами и пиридазинами.

Наиболее удобными субстратами для необходимых модификаций являются дигалогензамещенные гетероциклы. Поскольку среди 4,7-дигалоген[1,2,5]халькогенадиазоло[3,4-с]пиридинов и [3,4-*d*]пиридазинов единственным описанным соединением к началу наших работ являлся 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-с]пиридин, то синтез и исследование химических свойств новых 4,7-дигалоген[1,2,5]окса- и селенадиазоло[3,4-с]пиридинов и 4,7-дигалоген[1,2,5]халькогенадиазоло[3,4-*d*]пиридазинов является важной задачей, имеющей не только фундаментальный характер, но и прикладное значение.

## **Цель работы**

Целью настоящей диссертационной работы является разработка эффективных методов синтеза неизвестных ранее 4,7-дигалоген[1,2,5]халькогенадиазоло[3,4-с]пиридинов и [3,4-*d*]пиридазинов, исследование их химических свойств и получение на их основе сенсibilизаторов типа донор-акцептор-π-спейсер-акцептор<sup>1</sup> с целью создания солнечных батарей и органических светодиодов и изучения их полезных физических свойств.

## **Научная новизна и практическая ценность работы**

Системно изучены возможности получения ранее неописанных в литературе 4,7-дигалоген[1,2,5]халькогенадиазоло[3,4-с]пиридинов и [3,4-*d*]пиридазинов (где халькоген = кислород, сера и селен). В результате проделанной работы разработаны эффективные и безопасные способы получения важных синтонов для синтеза фотовольтаических материалов - 4,7-дибром[1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридина и 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина.

Показано, что реакции кросс-сочетания по Сузуки и Стилле для 4,7-дибром[1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридина селективно приводят к продуктам замещения атома брома в положении 4 пиридинового кольца, причем реакция Сузуки является предпочтительной для этой гетероциклической системы.

Обнаружено, что нуклеофильное замещение в 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазине может приводить к моно- и бис-замещенным производным для О- и N-нуклеофилов и только к бис-замещенным для S-нуклеофилов. Установлено, что реакция Стилле является надежным методом получения моно- и бис-арил(гетарил)продуктов, а также несимметрично замещенных [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазинов.

Получен ряд новых красителей на основе [1,2,5]тиа(селена)диазоло[3,4-с]пиридиновых и [1,2,5]тиа(селена)диазоло[3,4-*d*]пиридазиновых гетероциклических систем.

В результате анализа оптических и электрохимических свойств синтезированных на основе 4,7-дибром[1,2,5]тиа(селена)диазоло[3,4-с]пиридинов и 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина красителей выявлена зависимость практически важных характеристик сенсibilизаторов от их строения и найдены соединения с наиболее высокими показателями. Полученные сенсibilизаторы были использованы при конструировании органических солнечных ячеек и органических светодиодов, определены полезные физические свойства этих фотовольтаических устройств, в том числе эффективность преобразования света.

# 1. Синтез 4,7-дигалоген-2,1,3-бензохалькогенадиазолов и 4,7-дигалоген[1,2,5]тиадиазоло[3,4-с]пиридинов и их реакции кросс-сочетания. Получение сенсibilизированных красителем солнечных ячеек (DSSCs) на их основе (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

4,7-Дигалоген-2,1,3-бензохалькогенадиазолы **1-3** и 4,7-дигалоген[1,2,5]тиадиазоло[3,4-с]пиридины **4** в последнее время привлекают все большее внимание ученых, благодаря возможности синтеза на их основе фотовольтаических материалов (Схема 1). Особенно активно эти системы исследуются в реакциях кросс-сочетания (Сузуки, Стилле, Соногаширы, Бухвальда – Хартвига) для получения эффективных компонентов фотовольтаических устройств, таких как органические солнечные батареи и органические светодиоды. Высокая значимость применения данного классов веществ подтверждается огромным количеством публикаций, вышедших за последние десятилетия.<sup>1-10</sup>

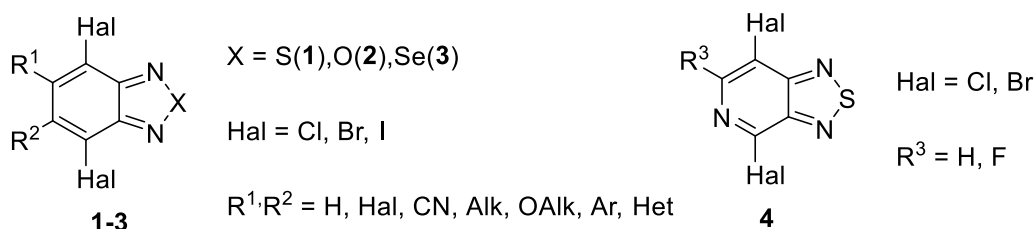


Схема 1

Текущий литературный обзор посвящен методам получения 4,7-дигалоген-2,1,3-бензохалькогенадиазолов **1-3** и 4,7-дигалоген[1,2,5]тиадиазоло[3,4-с]пиридинов **4**, использованию данных соединений в реакциях кросс-сочетания с целью получения компонентов солнечных ячеек, а также рассмотрению зависимости эффективности этих устройств от структуры органического соединения.

## 1.1. Методы получения 4,7-дигалоген-2,1,3-бензохалькогенадиазолов **1-3** и 4,7-дигалоген[1,2,5]тиадиазоло[3,4-с]пиридинов **4**

### 1.1.1. Синтез 4,7-дигалоген-2,1,3-бензотиадиазолов **1**

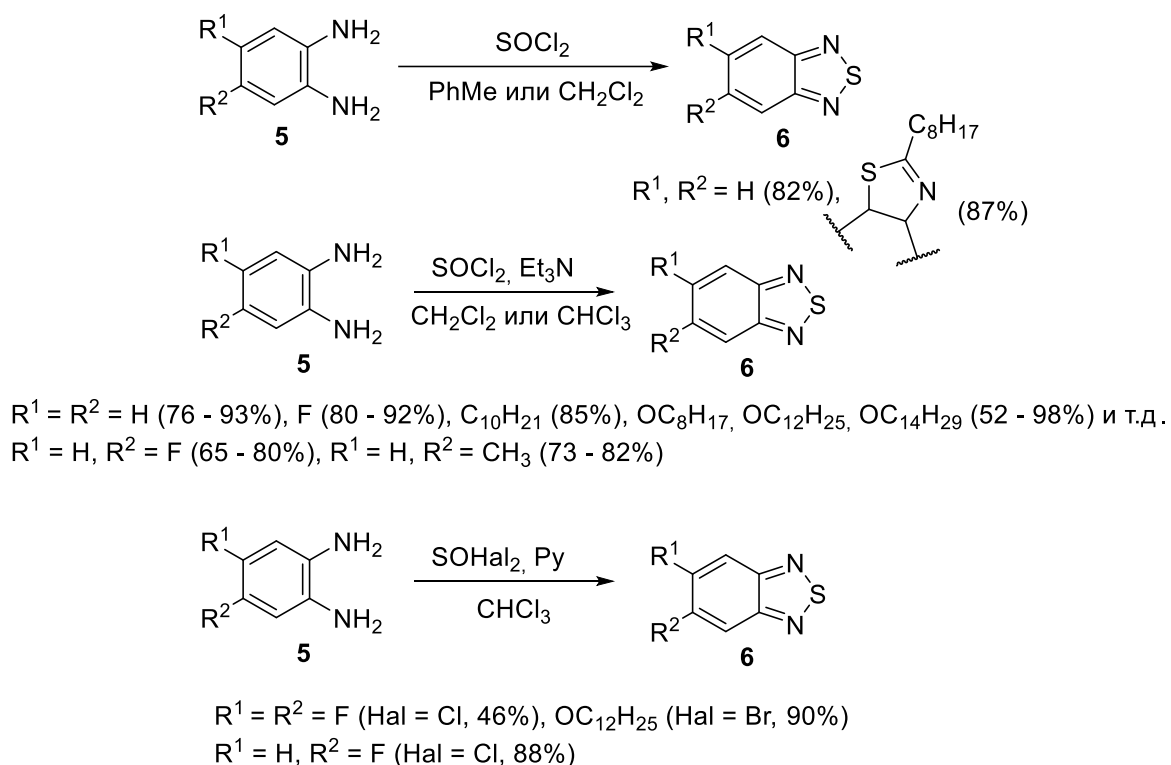
В литературе известно несколько основных подходов к синтезу 4,7-дигалоген-2,1,3-бензотиадиазолов **1**. Их можно разделить на следующие группы:

- 1) Введение атома серы в *o*-фенилендиамины с последующим галогенированием образующихся бензотиадиазолов;
- 2) Замыкание 1,2,5-тиадиазольного цикла из 3,6-дигалоген-*o*-фенилендиаминов;
- 3) Введение и модификация заместителей в положениях 5 и 6 в 4,7-дигалоген-2,1,3-бензотиадиазолах.

### 1.1.1.1. Получение 4,7-дигалоген-2,1,3-бензотиадиазолов **1** из *o*-фенилендиаминов

Замыкание тиадиазольного цикла из замещенных *o*-фенилендиаминов **5** с последующим галогенированием 2,1,3-бензотиадиазолов **6** является одним из наиболее широко используемых методов получения 4,7-дигалоген-2,1,3-бензотиадиазолов **1** различного строения.

Для успешного введения атома серы в *o*-фенилендиамины применялся ряд серасодержащих реагентов. Проведение реакций вицинальных диаминов **5** с тионилгалогенидами (тионилхлоридом или тионилбромидом) как в отсутствии,<sup>11-12</sup> так и в присутствии органических оснований,<sup>13-35</sup> позволяло синтезировать бензотиадиазолы **6** с заместителями различной природы с выходами от умеренных до высоких. Обычно в качестве оснований применялись триэтиламин<sup>13-33</sup> или пиридин<sup>34-35</sup> в хлорсодержащих растворителях (Схема 2). Проведение реакций в присутствии органических оснований позволяло не только уменьшить температуру реакционной среды, но и избежать образования побочных продуктов.



**Схема 2**

Также для замыкания тиадиазольного кольца применялся *N*-сульфиниланилин в кипящем толуоле либо без органического основания,<sup>36</sup> либо в присутствии триэтиламина (Схема 3).<sup>37</sup>

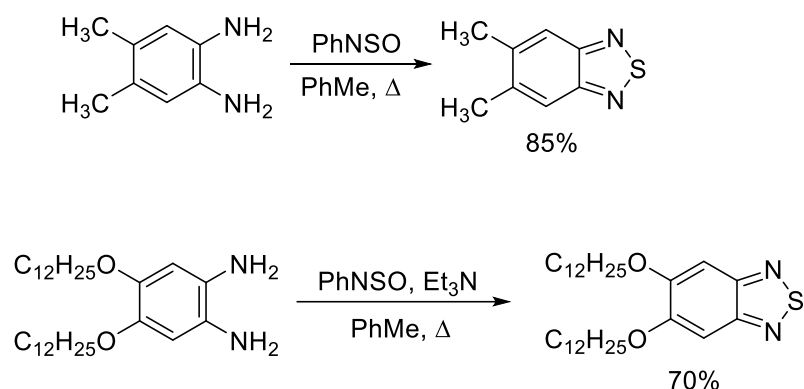


Схема 3

В некоторых случаях тионилхлорид или тионилбромид могли выступать одновременно и в качестве галогенирующих агентов. Такие превращения позволяли в одну стадию получать необходимые дигалогенбензотиadiaзолы **1a-c,e** из тетраминов **7a,b** или их солей,<sup>38-39</sup> либо из диаминов **5**<sup>40</sup> (Схема 4). Использование тионилбромид в реакции с гидрохлоридом 1,2,4,5-тетрааминобензола **7a** приводило к формированию неразделимой смеси бромхлор- и дибромпроизводных **1b,c**.<sup>39</sup>

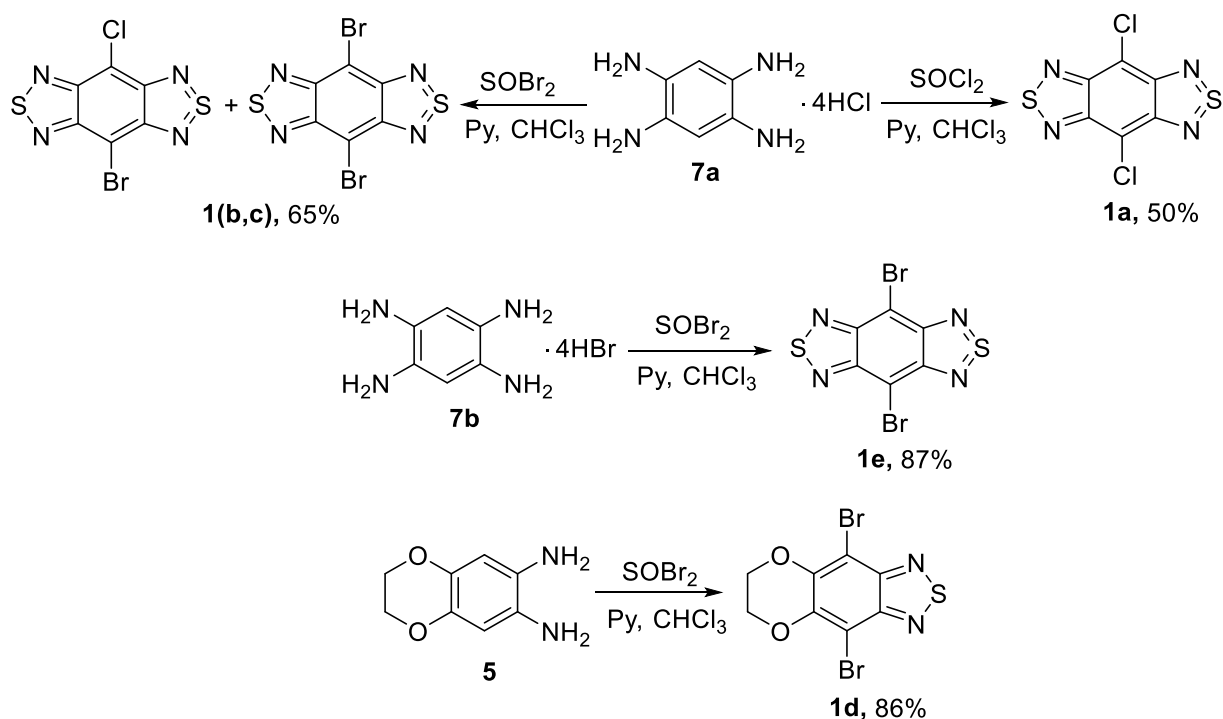
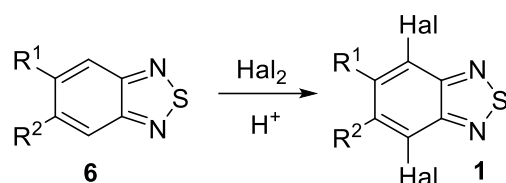


Схема 4

После замыкания тиadiaзольного цикла полученные бензотиadiaзолы **6** вводились в реакции галогенирования с целью синтеза целевых 4,7-дигалоген-2,1,3-бензотиadiaзолов **1**. Для получения этих соединений применялся широкий ряд галогенирующих агентов. Использование в качестве электрофилов молекулярных галогенов ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ) в кислых условиях является наиболее часто используемым методом галогенирования бензотиadiaзолов **6** (Схема 5).<sup>23,25-30,34,38,41-50</sup>

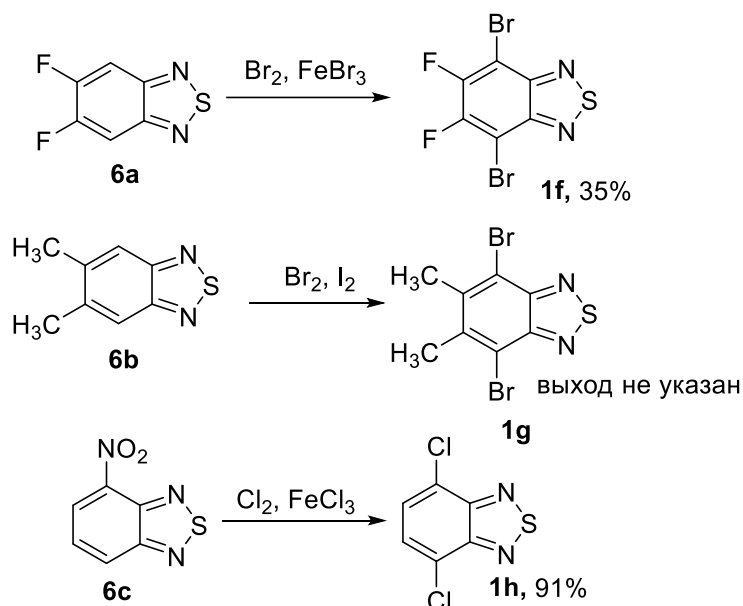


$R^1, R^2 = \text{H}$  (Hal = Br, 97 - 98%, Hal = I, 38- 43%), F (Hal = Br, 40%, Hal = I, 65%),  $\text{CH}_3$  (Hal = Br, 90%, Hal = Cl, 40%),  $\text{OC}_8\text{H}_{17}$ ,  $\text{OC}_{20}\text{H}_{41}$  и т.д. (Hal = Br, 61 - 93%)

$R^1 = \text{H}, R^2 = \text{F}$  (Hal = Br, 44-57%, Hal = I, 65%)

### Схема 5

Катализ кислотами Льюиса или молекулярным иодом реже применялся для получения 4,7-дигалоген-2,1,3-бензотиадиазолов **1f-h**. В работах<sup>37,49-52</sup> авторы использовали бромирование бензотиадиазолов **6a-c** бромом в присутствии бромида железа (III) и молекулярного иода. 4,7-Дихлор-2,1,3-бензотиадиазол **1h** неожиданно был получен хлорированием 4-нитро-2,1,3-бензотиадиазола **6c** молекулярным хлором в присутствии хлорида железа (III).<sup>53</sup> Однако данные превращения редко применялись в синтетической практике ввиду часто невысоких выходов продуктов реакций. Примеры данных реакций приведены на схеме 6.



### Схема 6

Необычным методом введения атомов брома в молекулу 5,6-дифтор-2,1,3-бензотиадиазола **6a** являлась разработанная авторами методика,<sup>15</sup> основанная на силилировании бензотиадиазола **6a** под действием диизопропиламида лития и триметилхлорсилана. Бромирование образующегося бис-силана **8** молекулярным бромом приводило к образованию дибромида **1f** с низким выходом. Однако при добавлении тетрафторбората серебра удалось значительно повысить выход дибромида **1f** с 30 до 90% (Схема 7).<sup>51</sup>

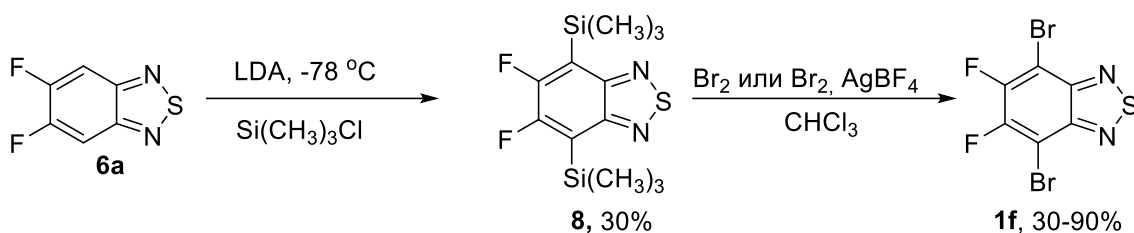


Схема 7

Поскольку молекулярный иод является довольно слабым электрофилом по сравнению с хлором и с бромом, то для реакций иодирования применялся молекулярный иод в присутствии сильного окислителя – иодата натрия. С его помощью авторам удалось успешно осуществить иодирование 5,6-дидецил-2,1,3-бензотиадиазола **6d** (Схема 8).<sup>19</sup>

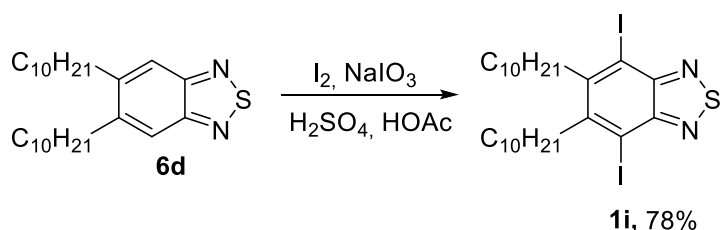


Схема 8

Реакции галогенирования также проводили с участием *N*-галогенсукцинимидов в присутствии серной кислоты. Однако несмотря на успешное проведение реакции бромирования незамещенного бензотиадиазола, данный подход все же редко применялся для замещенных аналогов, так как выходы продуктов реакций не превышали 49% (Схема 9).<sup>47,54-57</sup>

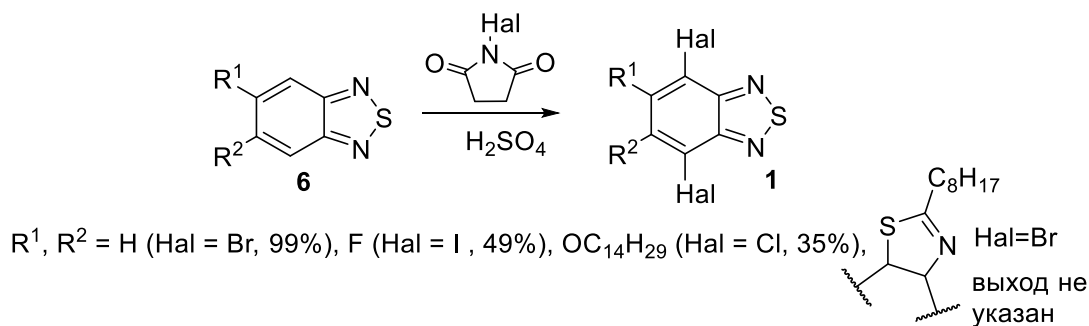


Схема 9

В работе<sup>58</sup> авторы описали метод бромирования 5,6-дифтор-2,1,3-бензотиадиазола **6a**, основанный на литировании бензотиадиазольного кольца с последующим добавлением 1,2-дифтор-1,2-дибромэтана, выполняющего роль бромирующего агента (Схема 10).

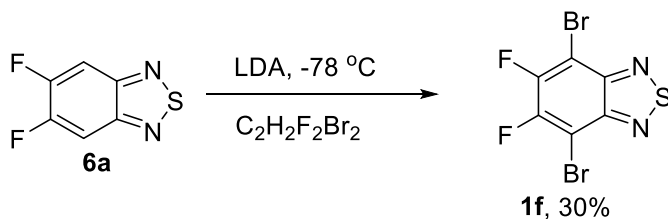
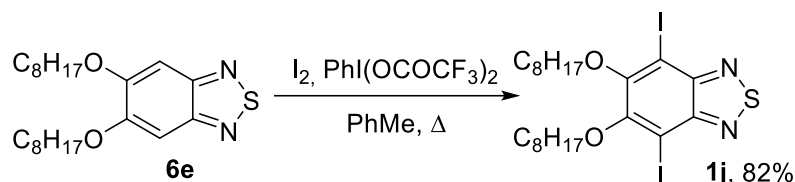


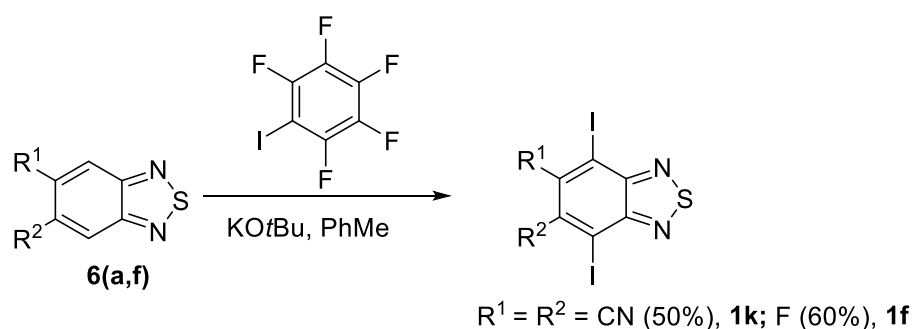
Схема 10

Другим сильным иодирующим агентом, успешно применяющимся в синтетической практике, является молекулярный иод в присутствии окислителя [бис(трифторацетокси)иод]бензола ( $\text{PhI}(\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3)_2$ , PIFA). С его помощью авторы статьи сумели синтезировать 4,7-дииод-5,6-бис(октилокси)-2,1,3-бензотиадиазол **1j** с высоким выходом из 5,6-бис(октилокси)-2,1,3-бензотиадиазола **6e** (Схема 11).<sup>24</sup>



**Схема 11**

Недавно был предложен радикальный метод галогенирования бензотиадиазолов, основанный на генерировании анион-радикала из пентафториодбензола, выполняющего роль иодирующего агента, под действием *трет*-бутилата калия в толуоле.<sup>59</sup> Однако данный метод оказался применимым только для бензотиадиазолов с электроноакцепторными заместителями в положениях 5 и 6 (Схема 12).



**Схема 12**

### 1.1.1.2. Синтез замещенных 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазолов **1** из 3,6-дибром-1,2-фенилендиаминов **9**

Несколько 4,7-дигалоген-2,1,3-бензотиадиазолов **1** было получено непосредственно из 3,6-дибром-1,2-фенилендиаминов **9a-c** под действием тионилхлорида. Чаще всего реакции проводили в присутствии органических оснований: триэтиламина или пиридина.<sup>60-62</sup> Гораздо реже замыкание тиадиазольного цикла осуществляли непосредственно действием тионилхлорида (Схема 13).<sup>63</sup>

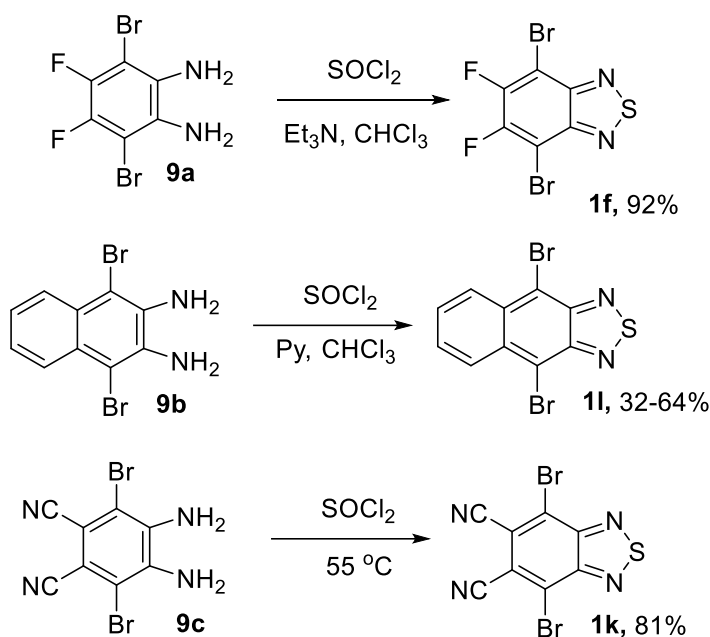


Схема 13

#### 1.1.1.3. Введение и модификация заместителей в положениях 5 и 6 в 4,7-дибром-2,1,3-бензотриадилах **1**

4,7-Дибром-2,1,3-бензотриадiazол подвергался различным модификациям путем введения дополнительных функциональных групп в положения 5 и 6 бензольного кольца. Синтез 4,7-дибром-5,6-диамино-2,1,3-бензотриадiazола **11** осуществляли путем нитрования 4,7-дибром-2,1,3-бензотриадiazола **1** под действием дымящей азотной кислоты с последующим восстановлением образующегося 4,7-дибром-5,6-динитро-2,1,3-бензотриадiazола **10** при помощи железа в уксусной кислоте. Конденсация образующегося 4,7-дибром-5,6-диамино-2,1,3-бензотриадiazола **11** с производными глиоксаля в кислых условиях открывала подход к пиазинобензотриадiazолам **12** с различными заместителями (Схема 14).<sup>64-71</sup>

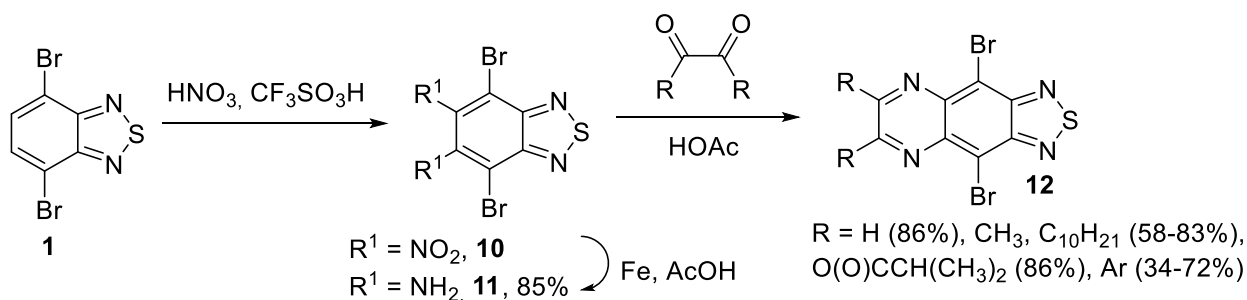
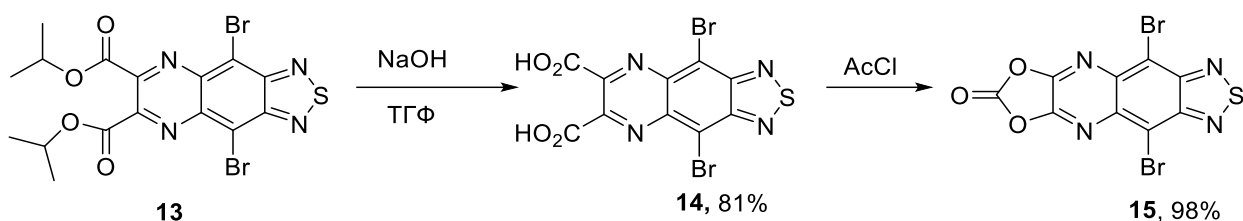


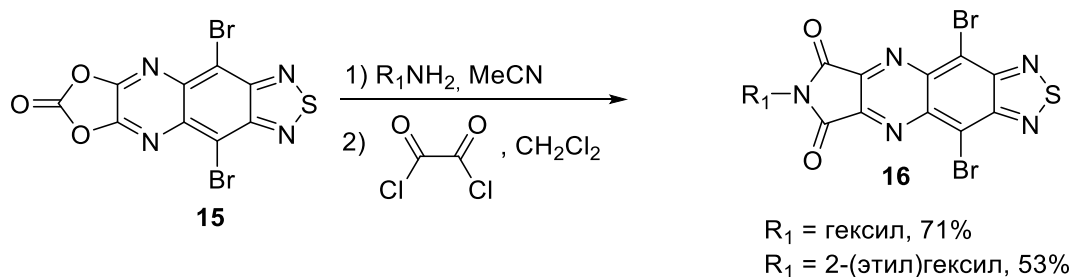
Схема 14

Авторы работы<sup>64</sup> осуществили модификацию сложного эфира **13** с целью получения новых сукцинимидных производных **16**, которые могут быть использованы для получения перспективных полимерных материалов. Для этого сложный эфир **13** подвергался щелочному гидролизу до дикарбоновой кислоты **14** с последующим формированием циклического ацетала **15** в реакции с ацетилхлоридом (Схема 15).



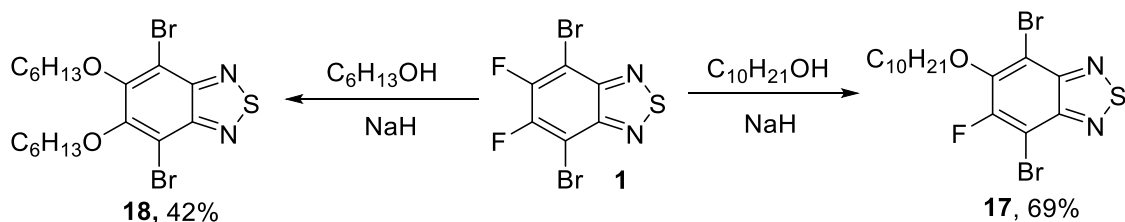
**Схема 15**

Превращение циклического ацетала **15** в сукцинимиды **16** протекало в две стадии: обработка первичными аминами с последующим добавлением оксалил хлорида (Схема 16).



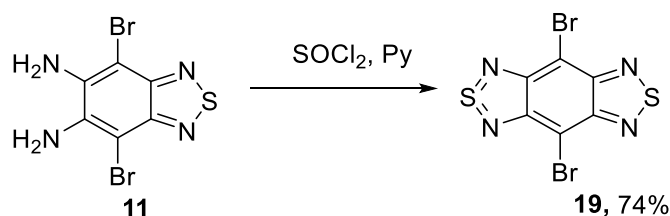
**Схема 16**

Наличие легкоуходящих групп в положениях 5 и 6 бензольного кольца позволяло проводить реакции нуклеофильного замещения с образованием новых бензотиадиазольных производных. В работе<sup>50</sup> представлен способ замещения атомов фтора на алкоксигруппы под действием алкоголятов натрия. Оказалось, что использование алкоголята с более длинной алкильной цепочкой, например, деканолята натрия, позволяло проводить селективное замещение только одного атома фтора с образованием монофторпроизводного **17**. Применение более короткоцепочного алкоголята, например, гексилата натрия, приводило к замещению обоих атомов фтора с образованием диалкоксипроизводного **18**, вне зависимости от соотношения реагентов (Схема 17).



**Схема 17**

Наличие двух аминогрупп в 4,7-дибром-5,6-диамино-2,1,3-бензотиадиазоле **11** также позволяло выходить на симметричный 4,8-дибром-1*H*,5*H*-бензо[1,2-с:4,5-с']бис([1,2,5]тиадиазол) **19** путем замыкания второго тиадиазольного кольца под действием тионилхлорида в пиридине (Схема 18).<sup>72-73</sup> Соединение **19** обладает сильными электроноакцепторными свойствами, что делает его перспективным билдинг-блоком для получения эффективных материалов для органической фотовольтаики.



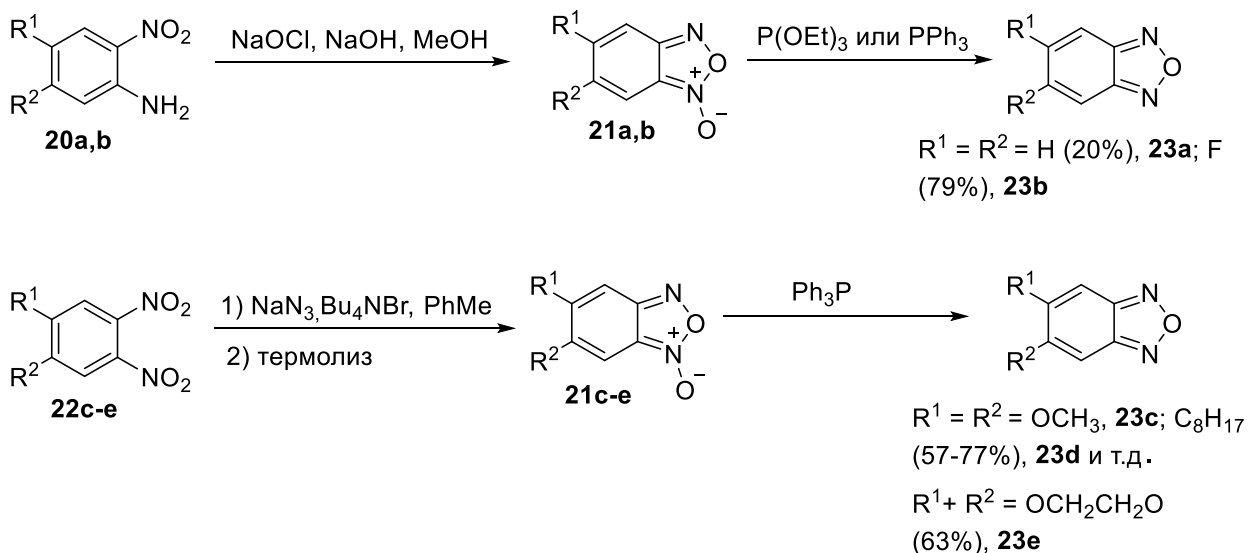
**Схема 18**

### 1.1.2. Синтез 4,7-дигалоген-2,1,3-бензооксадиазолов 2

Синтез 4,7-дигалоген-2,1,3-бензооксадиазолов **2** осуществляли из соответствующих *N*-оксидов бензофуразанов. В свою очередь, бензофуроксаны были получены с использованием двух основных синтетических подходов. Первый из них основан на формировании фуроксанового цикла из *o*-нитроанилинов или *o*-динитробензолов с последующим галогенированием бензольного кольца. Второй подход заключался в замыкании фуроксанового цикла в 2-азидо-1,4-дигалоген-3-нитробензолах.

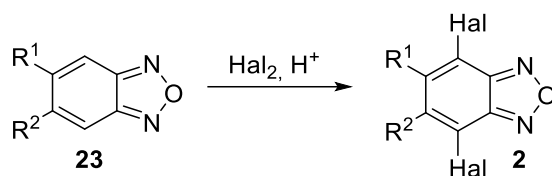
#### 1.1.2.1. Синтез 4,7-дигалоген-2,1,3-бензооксадиазолов 2 из *o*-нитроанилинов **20** и *o*-динитробензолов **21**

При проведении реакции между замещенными *o*-нитроанилинами **20a-e** и гипохлоритом натрия получали *N*-оксиды 2,1,3-бензооксадиазолов **21a-e**.<sup>74-75</sup> Другим способом замыкания фуроксанового кольца являлось взаимодействие *o*-динитробензола **22a-e** с азидом натрия с последующим термоллизом *o*-азидонитропроизводного. Образующиеся фуроксаны **21a-e** подвергались восстановлению под действием трифенилфосфина или триэтилфосфита с получением фуранов **23a-e** с выходами от низких до высоких (Схема 19).<sup>76-79</sup>



**Схема 19**

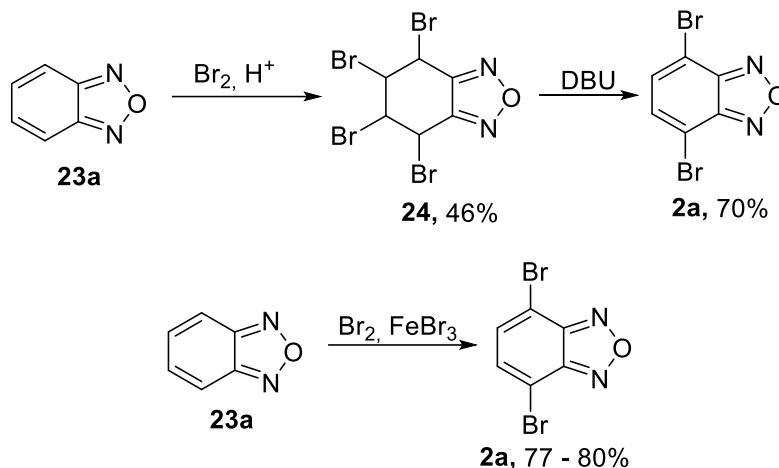
Для галогенирования 2,1,3-бензооксадиазолов **23** использовались такие же реагенты, что и для галогенирования 2,1,3-бензотиадиазолов. Наиболее распространенными являлись молекулярные галогены в присутствии кислот (Схема 20).<sup>22,74,76,77,40,79-82</sup>



$\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{F}$  (Hal=I, 9%),  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{OC}_8\text{H}_{17}$  и т.д. (Hal = Br, 49 - 90%),  $\text{CH}_3$  (Hal = Br, 60%),  
 $\text{R}_1 + \text{R}_2 = \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  (Hal = Br, 64%)

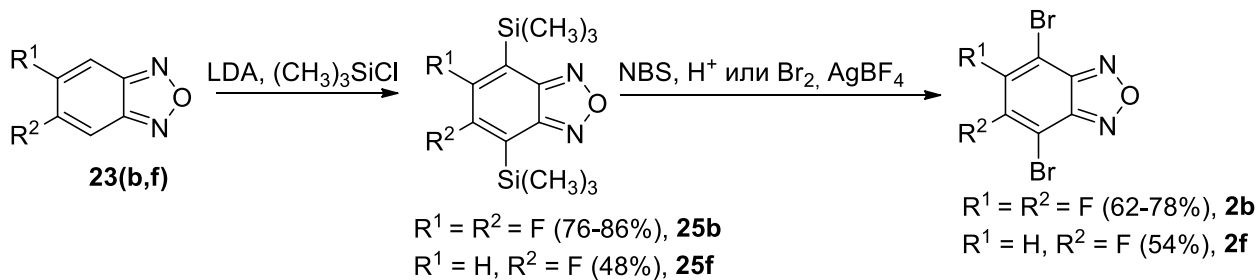
### Схема 20

Бромирование незамещенного бензооксадиазола **23a** молекулярным бромом вело к образованию 4,5,6,7-тетрабром-4,5,6,7-тетрагидро-2,1,3-бензооксадиазола **24**, дегидрогалогенирование которого под действием DBU приводило к получению 4,7-дибром-2,1,3-бензооксадиазола **2a**.<sup>74</sup> Проведение реакции в присутствии кислоты Льюиса (бромид железа (III))<sup>83-85</sup> также успешно применялось для бромирования бензооксадиазола (Схема 21).



### Схема 21

Авторы работ<sup>75,86</sup> показали, что бромирование бис-силильных производных **25b,f** под действием *N*-бромсукцинимидом является эффективным методом введения атомов брома во фторзамещенные бензооксадиазолы. Проведение бромирования молекулярным бромом в присутствии тетрафторбората серебра в случае дифторпроизводного позволяло увеличить выход продукта реакции с 62 до 78% (Схема 22).<sup>51</sup>



### Схема 22

### 1.1.2.2. Синтез 4,7-дигалоген-2,1,3-бензооксадиазолов **2** из 3,6-дигалоген-2-нитроанилинов **26-27**

Другим методом получения 4,7-дигалоген-2,1,3-бензооксадиазолов **2** является превращение 3,6-дигалоген-2-нитроанилинов **26-27** в азиды с последующим замыканием оксадиазольного кольца. Синтез азидной группы осуществляли с помощью реакции диазотирования с дальнейшей обработкой образующийся соли азидом натрия. Полученные ароматические дигалогеннитроазиды переводили в бензофуроксаны путем кипячения в толуоле с последующим восстановлением фуроксанового цикла до фуразанового. Недостатком данного подхода является взрывоопасность нитроазидов, тем не менее, такой синтетический прием позволил синтезировать 4,7-дигалоген-2,1,3-бензооксадиазолы **2a,g** с хорошими выходами (Схема 23).<sup>87-88</sup>

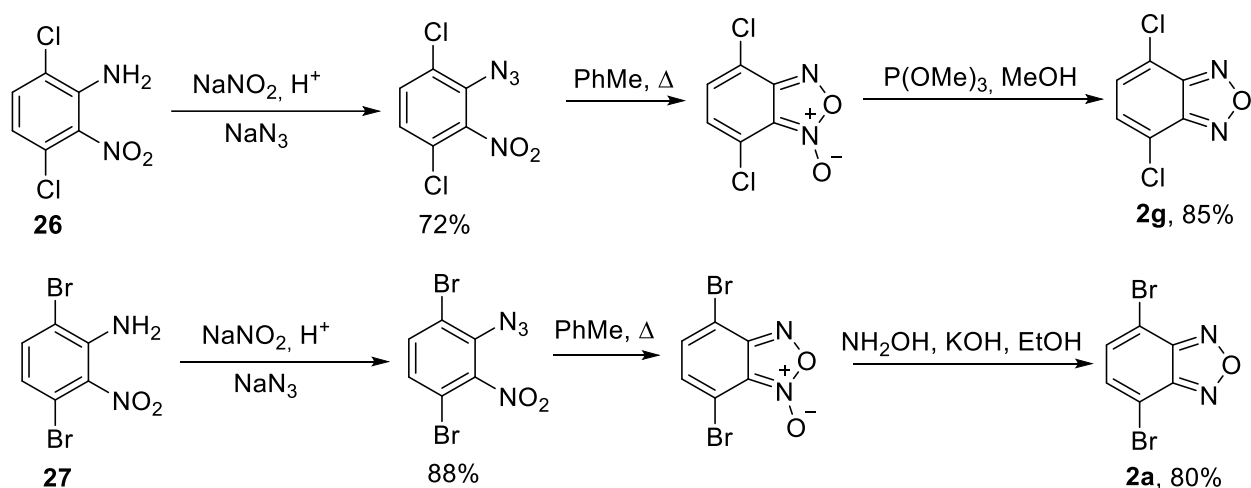


Схема 23

Попытки эффективно провести замыкание фуроксанового цикла в 3,6-дихлор-2-нитроанилине **26**, используя более безопасный (диацетоксиод)бензол ( $\text{PhI(OAc)}_2$ ), не увенчались успехом, так как целевой продукт образовывался с очень низким выходом 3% (Схема 24).<sup>88</sup>

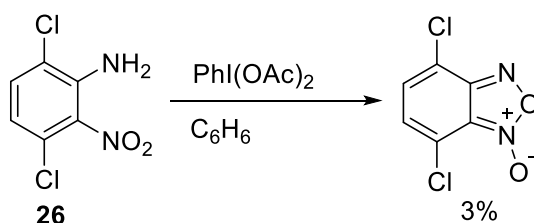


Схема 24

### 1.1.3. Методы получения 4,7-дигалоген-2,1,3-бензоселенадиазолов **3**

К основным стратегиям формирования 4,7-дигалоген-2,1,3-бензоселенадиазолов **3** относятся замыкание селенадиазольного кольца из *o*-фенилендиаминов **5** с последующим

галогенированием 2,1,3-бензоселенадиазолов **28** и замыкание селенадиазольного кольца из 3,6-дигалоген-1,2-фенилендиаминов **9** под действием диоксида селена.

### 1.1.3.1. Синтез 4,7-дигалоген-2,1,3-бензоселенадиазолов **3** из *o*-фенилендиаминов **5** с последующим галогенированием 2,1,3-бензоселенадиазолов

Классическим методом получения незамещенного 4,7-дибром-2,1,3-бензоселенадиазола **3a** являлось замыкание селенадиазольного цикла из *o*-фенилендиамина **5a** под действием диоксида селена с последующим бромированием бензольного цикла. В работах<sup>89,90</sup> авторы провели успешное бромирование 2,1,3-бензоселенадиазола **28** под действием молекулярного брома в присутствии сульфата серебра в кислой среде (Схема 25).

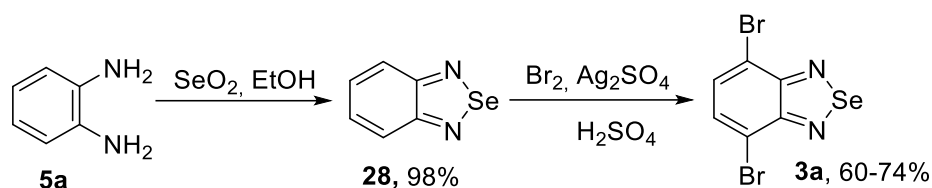


Схема 25

Иодирование 5,6-дифтор-2,1,3-бензоселенадиазола **29** было основано на литировании бензольного кольца соединения **29** под действием LDA с последующим добавлением молекулярного иода с образованием диодпроизводного **3b** с выходом 82% (Схема 26).<sup>91</sup>

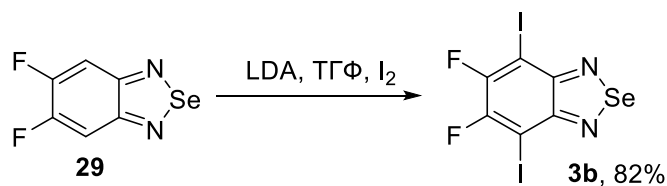
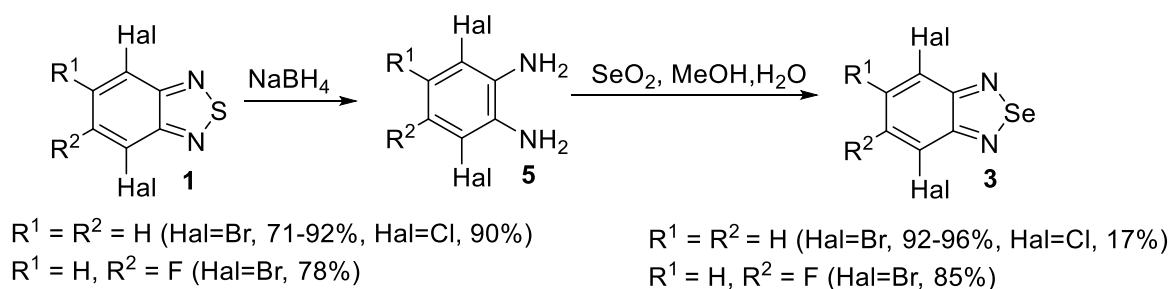


Схема 26

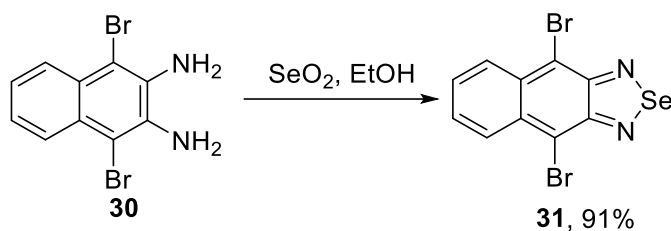
### 1.1.3.2. Получение 4,7-дигалоген-2,1,3-бензоселенадиазолов **3** из 4,7-дигалоген-2,1,3-бензотиadiaзолов **1** или 3,6-дигалоген-1,2-фенилендиаминов

Другим распространенным способом получения 4,7-дигалоген-2,1,3-бензоселенадиазолов **3** являлось восстановление 4,7-дигалоген-2,1,3-бензотиadiaзолов **1** боргидридом натрия до соответствующих диаминов **5** с последующей обработкой диоксидом селена<sup>92-96</sup>. Эта процедура была особенно полезна для нестабильных на воздухе и легко разлагающихся аминов, которые можно было вводить в реакцию с диоксидом селена без промежуточного выделения (Схема 27).



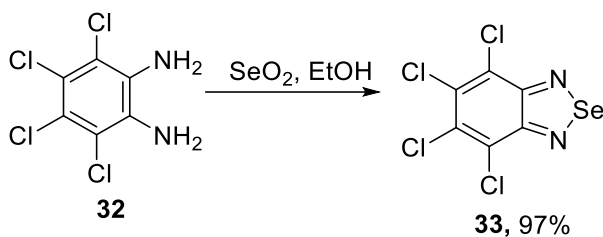
**Схема 27**

В работе<sup>97</sup> авторы описывают метод получения 4,9-дибромнафталин[2,3-с][1,2,5]селенадиазола **31** с высоким выходом, основанный на замыкании 1,2,5-селенадиазольного цикла при помощи диоксида селена в этаноле (Схема 28).



**Схема 28**

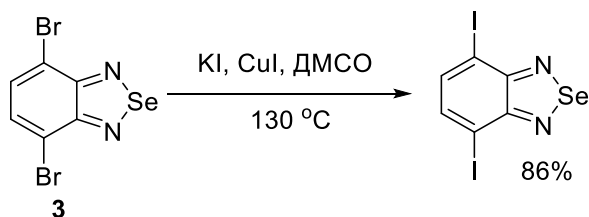
Аналогичный подход используется для синтеза перхлорбензо[с][1,2,5]селенадиазола **33** из 3,4,5,6-тетрахлорбензол-1,2-диамина **32** с выходом 97% (Схема 29).<sup>98</sup>



**Схема 29**

### 1.1.3.3. Другие методы получения

В литературе встречается единственный пример прямой замены галогенов в положениях 4 и 7 бензоселенадиазольного цикла в 4,7-дибромбензо[с][1,2,5]селенадиазоле **3**. Данная реакция, которая проводилась в присутствии иодида меди в ДМСО при 130 °С, позволяла осуществлять замену атомов брома на атомы иода с высоким выходом 86% и, вероятно, носила радикальный характер (Схема 30).<sup>99</sup>



**Схема 30**

#### 1.1.4. Методы получения 4,7-дигалоген[1,2,5]тиадиазоло[3,4-с]пиридинов 4

4,7-Дигалоген[1,2,5]тиадиазоло[3,4-с]пиридины часто используются для создания на их основе высокоэффективных компонентов для органической фотовольтаики. Для их получения в качестве исходных соединений использовались доступные 6-замещенные 3,4-диаминопиридины **34**, которые бромировались в кислых условиях под действием молекулярного брома с образованием 3,4-диамино-2,5-дибромпиридинов **35** с выходами 37-40%. Формирование тиадиазольного цикла проходило как при кипячении в тионилхлориде,<sup>100</sup> так и при проведении реакции в присутствии пиридина при 0 °С.<sup>101-103</sup> Авторами работ<sup>104,105</sup> показано, что при длительном кипячении 3,4-диамино-2,5-дибромпиридина **35a** в  $\text{SOCl}_2$  при 100 °С наблюдается замена одного атома брома на атом хлора (Схема 31).

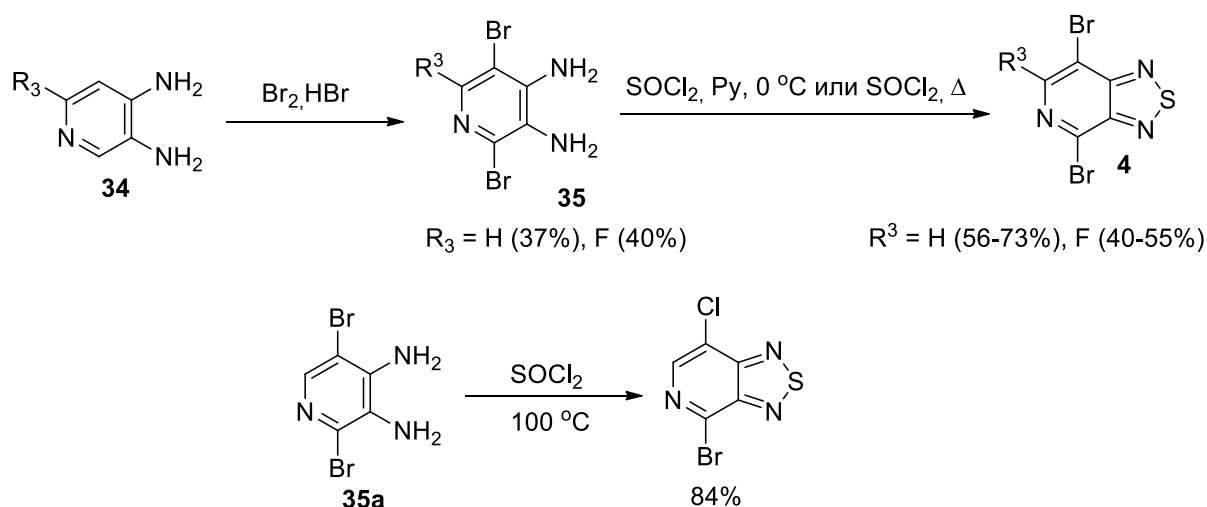


Схема 31

В патенте<sup>106</sup> исследователи разработали метод получения 4,7-дибром-6-фтор[1,2,5]тиадиазоло[3,4-с]пиридина из 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-с]пиридина с использованием сильного электрофильного фторсодержащего реагента *N*-фторбензосульфимида (NFSI). Данный метод позволяет селективно вводить атом фтора в мягких условиях. Однако для реализации данной синтетической операции нужны дорогостоящие реагенты (Схема 32).

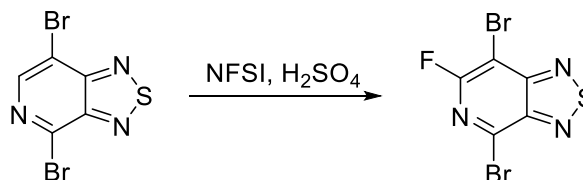
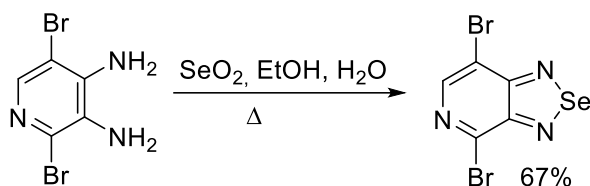


Схема 32

К началу выполнения работы в литературе не было описано получение 4,7-дибром[1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридина. В процессе нашего исследования появилось сообщение, в котором приводился метод синтеза 4,7-дибром[1,2,5]селенадиазоло[3,4-

с]пиридина из 2,5-дибром-3,4-диаминопиридина под действием диоксида селена в водном этаноле с выходом 67% (Схема 33),<sup>107</sup> что являлось единственным описанным соединением такого рода.



**Схема 33**

Таким образом, в литературе описаны различные методы получения 4,7-дигалоген-2,1,3-бензохалькогенадiazолов и 4,7-дигалоген[1,2,5]тиадiazоло[3,4-с]пиридинов из легко доступных соединений и реагентов. Однако среди подобных гетероциклических систем [1,2,5]оксадiazоло[3,4-с]пиридины и их дигалоидпроизводные ранее в литературе описаны не были, а синтез его селенового аналога был недостаточно отработан. В то же время, эти соединения могут применяться в качестве исходных соединений для фотовольтаических материалов. Поэтому поиск эффективных способов получения 4,7-дигалоген[1,2,5]окса(селена)дiazоло[3,4-с]пиридинов из коммерчески доступных соединений является актуальной задачей.

## **1.2. Реакции кросс-сочетания 4,7-дигалоген-2,1,3-бензохалькогенадiazолов 1-3 и 4,7-дибром[1,2,5]тиадiazоло[3,4-с]пиридинов 4**

За последние несколько десятков лет учеными был получен широкий ряд фотовольтаических материалов на основе 4,7-дигалоген-2,1,3-бензохалькогенадiazолов **1-3** и 4,7-дигалоген[1,2,5]тиадiazоло[3,4-с]пиридинов **4**. Для получения этих соединений исследователями использовались катализируемые комплексами палладия реакции кросс-сочетания (Сузуки, Стилле, Соногаширы, Хека, Негиши, Бухвальда-Хартвига, Ульмана, Мияуры), являющиеся незаменимыми инструментами в органической химии. Основное внимание ученых было направлено на введение ароматических, гетероароматических, непредельных (алкеновых и алкиновых) заместителей в положения 4 и 7 бензольного или пиридинового колец для получения материалов с высокими физическими характеристиками. В данном литературном обзоре рассмотрены реакции кросс-сочетания с участием 4,7-дигалоген-2,1,3-бензохалькогенадiazолов **1-3** и 4,7-дибром[1,2,5]тиадiazоло[3,4-с]пиридина **4** с целью получения продуктов моно- и бис-сочетания.

### **1.2.1. Кросс-сочетание по Сузуки**

На сегодняшний день реакция Сузуки широко применяется в органической химии для создания C-C связи. Данное превращение заключается во взаимодействии арилгалогенидов с

нетоксичными и стабильными на воздухе бороновыми кислотами или их эфирами в присутствии различных палладиевых катализаторов. Благодаря химической инертности бороновых кислот и эфиров ко многим функциональным группам исследователям удалось получить широкий спектр целевых соединений. Используя реакцию Сузуки, учеными были успешно введены арильные и гетероарильные заместители в молекулы 4,7-дигалоген-2,1,3-бензохалькогенадиазолов **1-3** и 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-с]пиридина **4** с образованием продуктов моно- и бис-сочетания.

Наиболее распространенным катализатором для проведения реакции Сузуки с 4,7-дигалоген-2,1,3-бензохалькогенадиазолами **1-3** является тетраakis(трифенилфосфин) палладия,  $\text{Pd(PPh}_3)_4$ . Несмотря на относительно высокую чувствительность к кислороду воздуха и необходимость использования достаточно больших загрузок катализатора, с его помощью был получен широкий ряд различных моно- и бис-замещенных 2,1,3-бензотиадиазолов. Для превращения химически малоактивных бороновых кислот и эфиров в активные тригидроксиды  $[\text{ArB(OH)}_3]^-$  (см. схему 34), которые способны взаимодействовать с палладиевым комплексом на стадии переметаллирования, исследователи применяли в качестве оснований карбонаты щелочных металлов, как в водных, так и реже в безводных условиях. Наиболее часто использовались коммерчески доступные карбонаты натрия и калия, значительно реже – карбонат цезия.

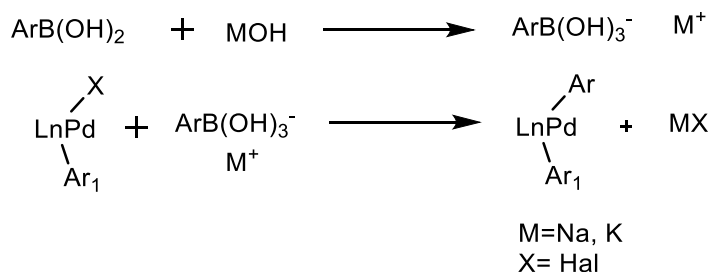
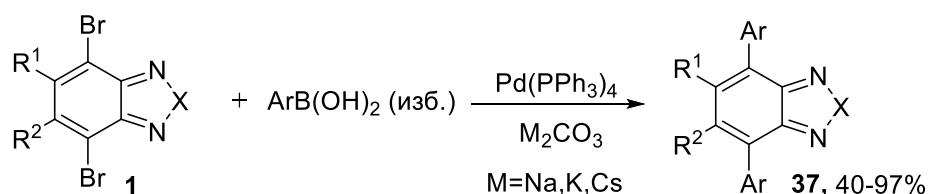


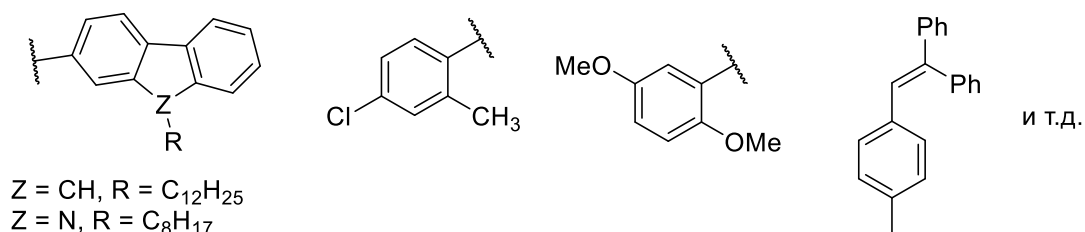
Схема 34

Для успешного замещения обоих атомов галогена в молекулах 4,7-дигалоген-2,1,3-бензохалькогенадиазолов **1-3** реакцию проводили при кипячении как в полярных растворителях, например, диоксане, этаноле или ДМФА, так и в неполярных: толуоле или бензоле. Выходы продуктов бис-замещения **37** варьировались в широком диапазоне от 40% до 97% (Схема 35).<sup>35,89,108-122</sup>



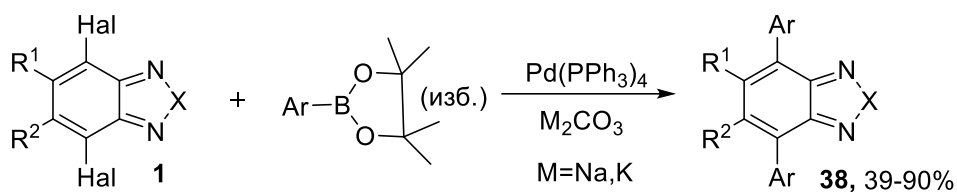
X = S, Se R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H, F, OAlk, CH<sub>3</sub>, Ph

Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 4-(MeO)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-(Ph<sub>2</sub>N)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-(NO<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-(NO<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-N(Me)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-(MeO<sub>2</sub>C)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>



**Схема 35**

Часто для введения сложных ароматических и гетероароматических фрагментов ученые использовали эфиры бороновых кислот. В литературе представлен обширный набор продуктов бис-замещения 4,7-дигалоген-1,2,5-бензохалькогенадiazолов **1-3**, полученных реакциями с пинаколовыми эфирами бороновых кислот (Схема 36). На выход конечных продуктов влияла природа бороновых эфиров: электронодонорные бороновые эфиры обладали более высокой реакционной способностью по сравнению с электроноакцепторными аналогами, что, в свою очередь, приводило к более высоким выходам продуктов бис-замещения **38**.<sup>23,51,56,94,108,123-136</sup> Аналогичная закономерность наблюдается и в реакциях 4,7-дигалоген-2,1,3-бензохалькогенадiazолов **1-3** с бороновыми кислотами, однако на выходы бис-замещенных производных это сказывалось в меньшей степени.



X = O, S, Se R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H, F, OAlk, Hal=Br, I

Ar = 2-Тиенил, 4-(Ph<sub>2</sub>N)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

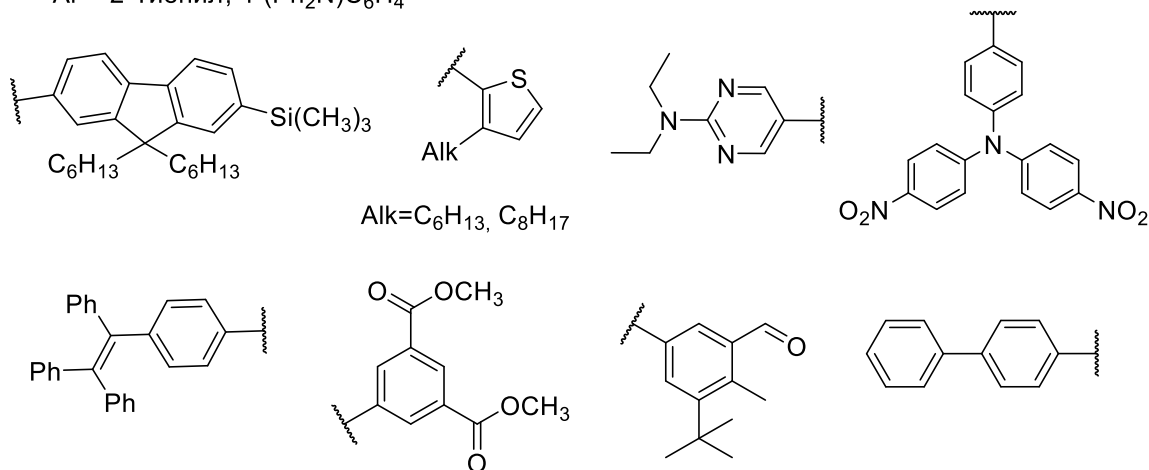
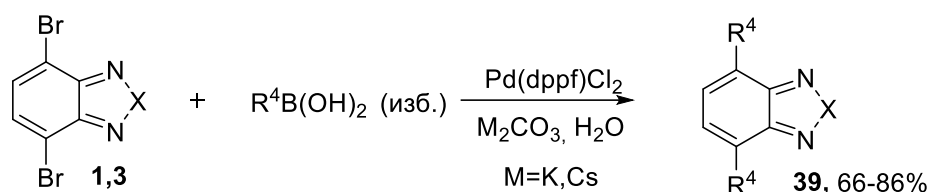


Схема 36

Реакции кросс-сочетания 4,7-дигалоген-2,1,3-бензохалькогенадiazолов **1-3** также проводили с участием более стабильного на воздухе, но менее доступного катализатора дихлорида [1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен]палладия(II) (Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>). С помощью Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> были успешно проведены реакции Сузуки с алифатическими бороновыми кислотами с образованием продуктов бис-замещения. В отличие от Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, который широко применялся для введения гетероароматических фрагментов в молекулы 2,1,3-бензохалькогенадiazолов, Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> практически не использовался для присоединения последних в молекулы 2,1,3-бензохалькогенадiazолов, вероятно, ввиду невысокой реакционной способности данного катализатора по отношению к гетероароматическим бороновым кислотам или их эфирам. Химические превращения осуществлялись в полярных апротонных растворителях, таких как ДМФА, диоксан или ТГФ в присутствии водных растворов карбонатов калия или цезия (Схема 37).<sup>137-140</sup>



X=S, Se    R<sub>4</sub>= Alk, p-Tol, 4-(MeO<sub>2</sub>C)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

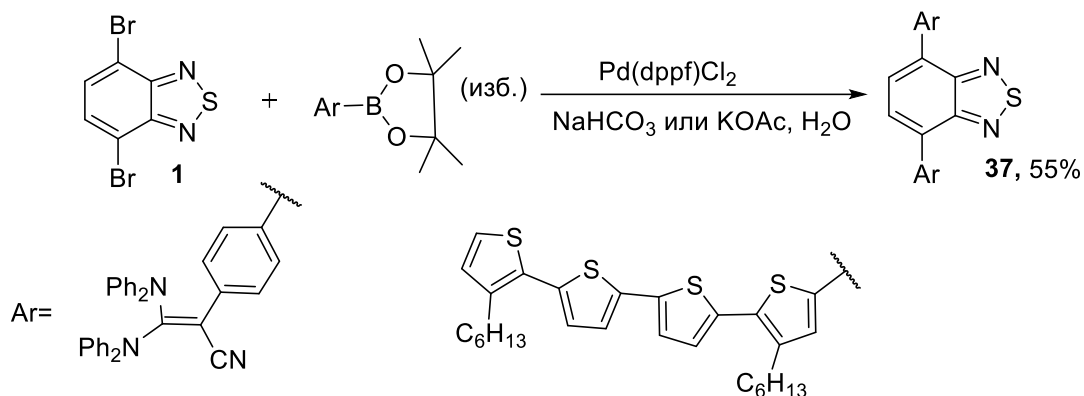
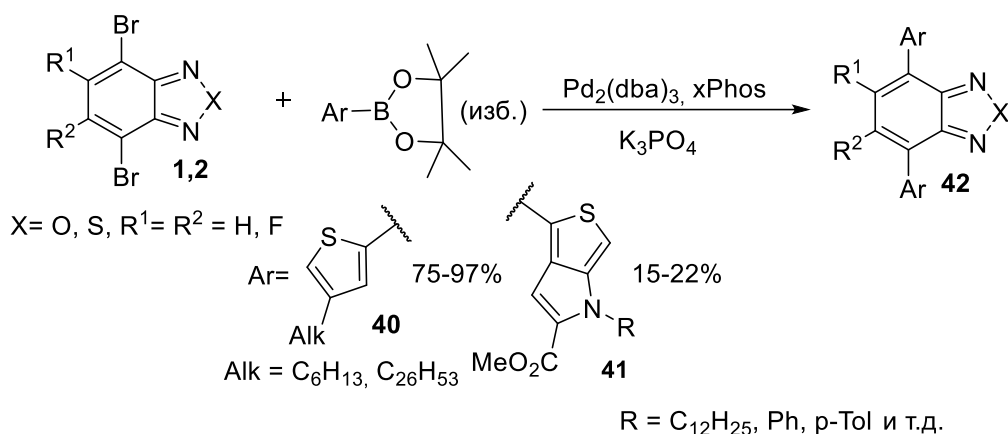


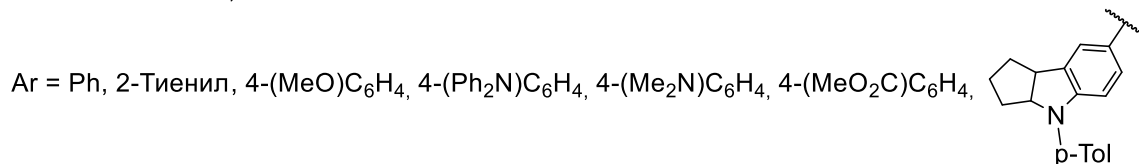
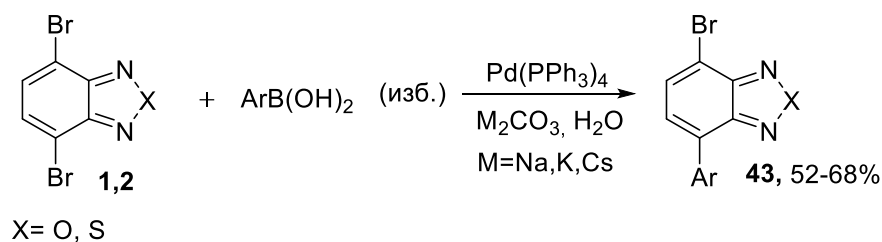
Схема 37

Другим известным катализатором, применяющимся в реакции Сузуки, является трис(дибензилиденацетон) дипалладия (0) (Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>). С его помощью осуществляли введение в молекулы 4,7-дибром-2,1,3-бензохалькогенадiazолов тиофеновых и тиено[3,4-*b*]пиррольных бороновых эфиров **40** с образованием продуктов бис-сочетания с выходами 15-97%. Обычно для проведения реакций Сузуки с участием Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> необходимо использовать фосфиновые лиганды. Применение в качестве лигандов трис(*o*-толил)фосфина (P(*o*-Tol)<sub>3</sub>) или дициклогексил(2,6-диметоксибифенил-2-ил)-фосфина в толуоле в присутствии гидроксида тетраэтиламмония, выполняющего роль основания, позволяло успешно синтезировать бис-тиофеновые производные бензотиа- и бензооксадиазолов с высокими выходами.<sup>75,132,141</sup> Поскольку гидроксид тетраэтиламмония хорошо растворяется в органических растворителях, то реакции кросс-сочетания проводили в безводных условиях. Другим лигандом, используемым в реакциях Сузуки, является 2-дициклогексилфосфин-2',4',6'-триизопропилбифенил (XPhos). С его помощью в присутствии фосфата калия при проведении реакции в 1,2-диметоксиэтаноле авторы<sup>141</sup> смогли присоединить к молекуле бензотиадiazола **1** сложные тиено[3,4-*b*]пиррольные **41** циклы с образованием продуктов бис-замещения **42** с выходами 15-22%. (Схема 38).

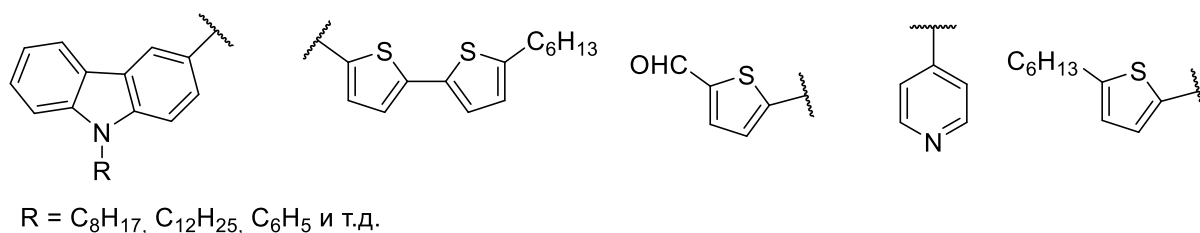
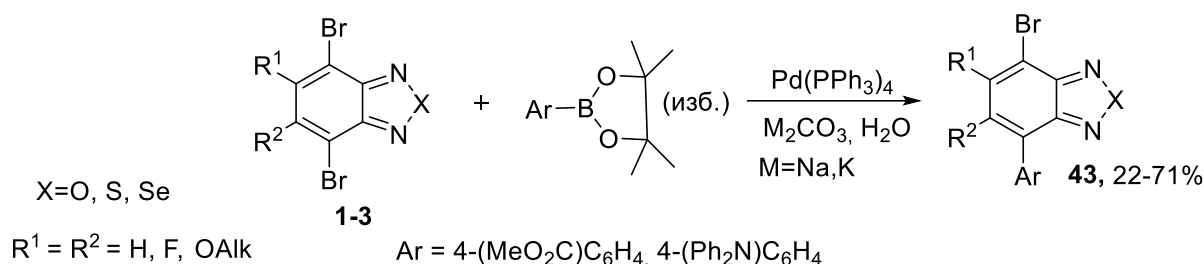


### Схема 38

Замещение одного атома брома в симметричных молекулах 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазолов **1** является достаточно сложной синтетической задачей. Скорость замещения второго атома брома сравнима со скоростью замещения первого атома, поэтому остановить реакцию на получении моно-производных **43** селективно не удастся. Для уменьшения выхода продуктов бис-замещения необходимо снижение количества бороновых кислот или их эфиров, температуры реакционной среды, а также продолжительности проведения химических превращений. Катализаторы, используемые для получения продуктов моно-замещения **43**, не отличались от уже описанных – самым распространенным являлся  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ . С его помощью исследователям удалось получить широкий ряд моно-замещенных производных **43** различного строения. В зависимости от природы бороновых кислот и эфиров ученые использовали водные растворы карбонатов щелочных металлов. Для того, чтобы избежать образования продуктов бис-сочетания при введении донорных заместителей, необходимо было понижать температуру реакционной среды с 110 °С до 60-80 °С. Напротив, акцепторные бороновые кислоты реагировали гораздо медленнее, что приводило к необходимости увеличения как температуры реакционной среды, так и времени проведения химических реакций. При этом остановить превращения на стадии образования продуктов моно-сочетания **43** все равно не удавалось и выходы продуктов реакций варьировались от 22% до 71%.<sup>27,111,132,113,141-146</sup> Примеры данных превращений приведены на схемах 39 и 40 соответственно.

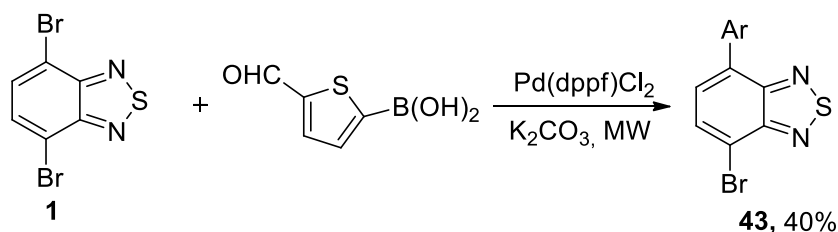


**Схема 39**



**Схема 40**

В литературе приведен единственный пример получения продукта моно-сочетания с использованием в качестве катализатора Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> в присутствии карбоната калия. С его помощью удалось осуществить присоединение электроноакцепторной (5-формилтиофен-2-ил)бороновой кислоты к молекуле 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазола в безводных условиях в среде толуола и метанола под действием микроволнового излучения с умеренным выходом (Схема 41).<sup>147</sup>



**Схема 41**

Реакции Сузуки для 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-с]пиридина **4** были проведены с участием ряда ароматических и гетероароматических бороновых кислот и их эфиров (Схема 42). Наличие атома азота в пиридиновом кольце увеличивало реакционную способность

находящегося рядом атома углерода в 4-ом положении, что приводило к региоселективности протекания реакций кросс-сочетания с образованием продуктов моно-замещения. В качестве катализатора применяли  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  в присутствии карбонатов калия или натрия. Проведение реакций в ТГФ или бензоле при 50-60 °С при использовании эквимольных количеств бороновых кислот или эфиров значительно снижало образование продуктов бис-замещения. Авторами работ был получен широкий ряд продуктов моно-сочетания с выходами от 25 до 68%.<sup>148-152</sup>

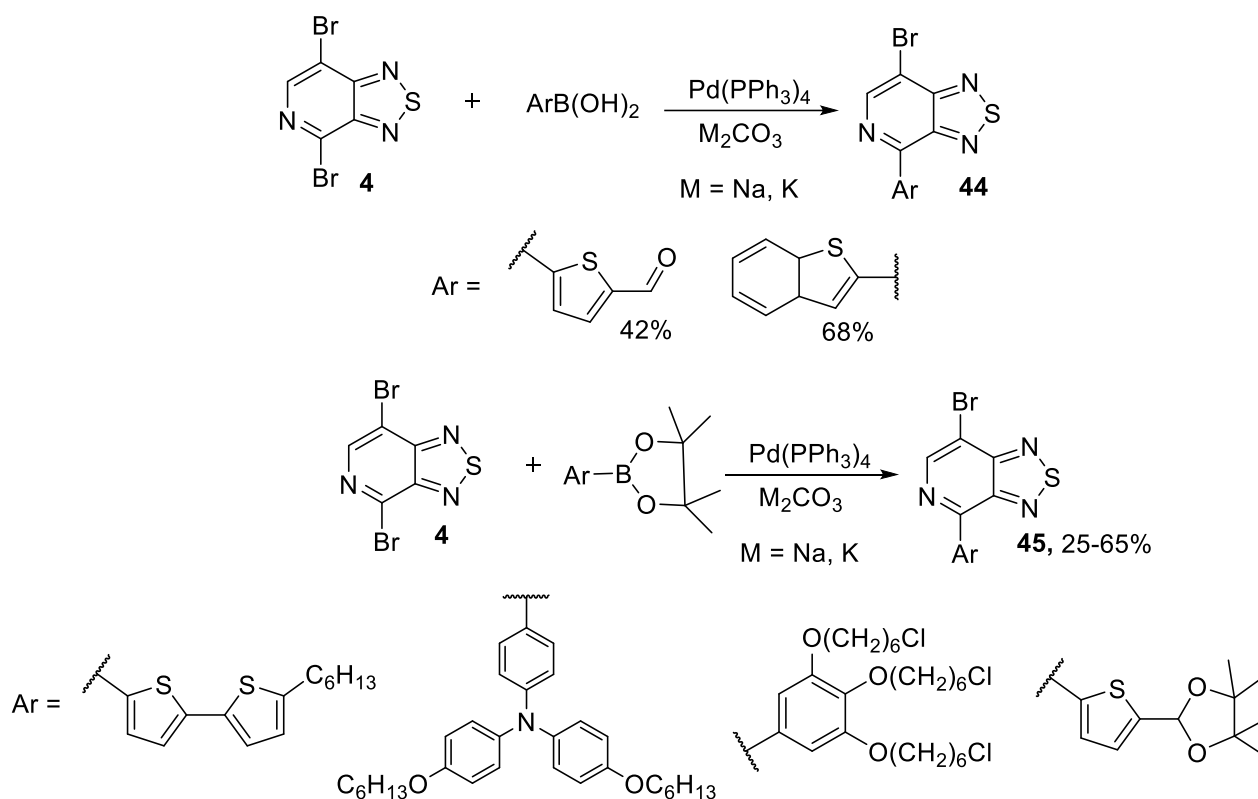
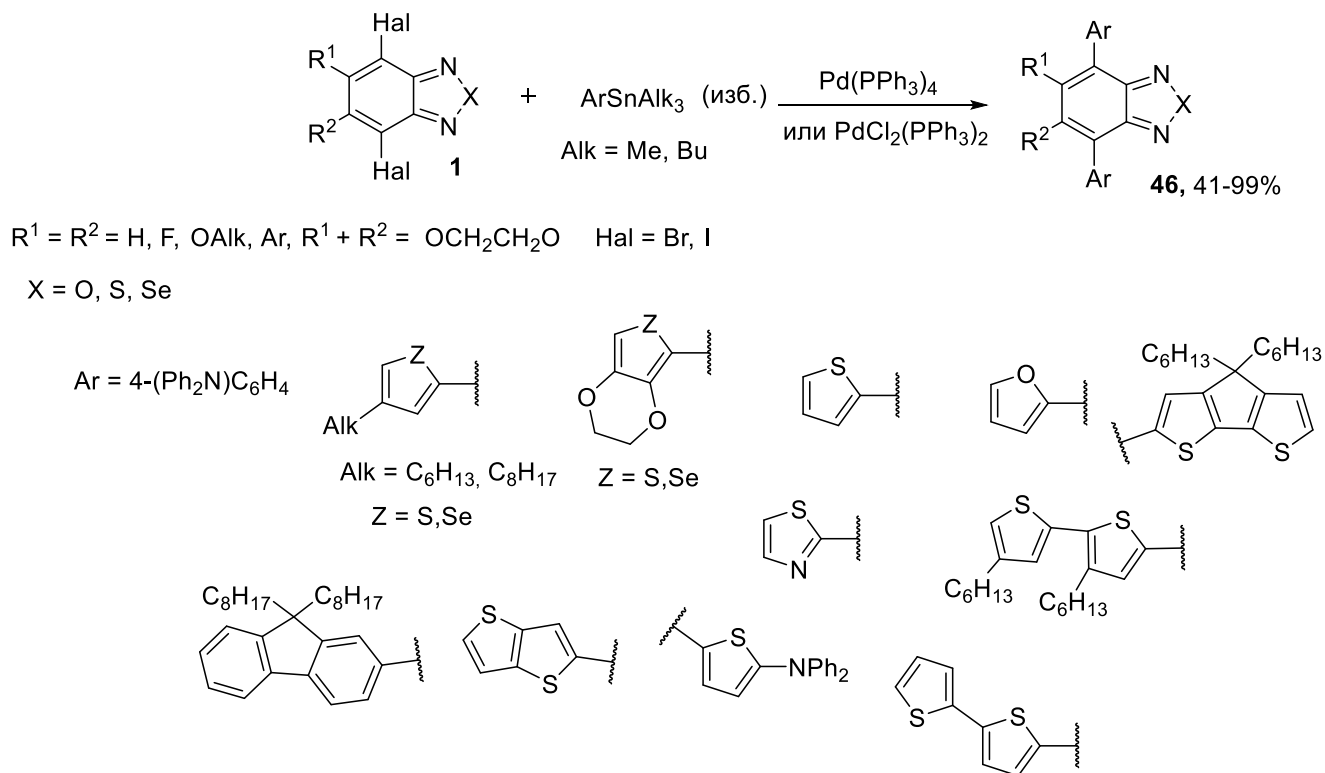


Схема 42

### 1.2.2. Кросс-сочетание по Стилле

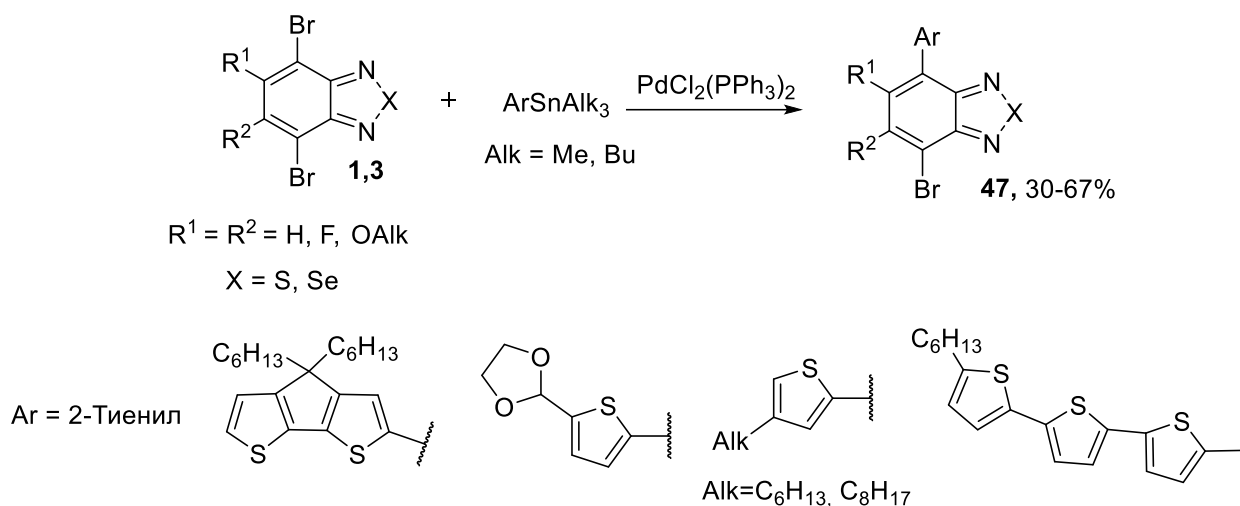
По данным литературного анализа самой распространенной реакцией кросс-сочетания, использующейся для 2,1,3-бензохалькогенадиазолов **1-3**, является реакция Стилле. В основе данного химического превращения лежит взаимодействие арилгалогенидов с триметил- или трибутилстаннильными производными в присутствии палладиевых катализаторов ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ). Поскольку станнаты являются более реакционноспособными реагентами по сравнению с бороновыми кислотами или их эфирами, то их гораздо чаще используют для введения ароматических и полиароматических заместителей в молекулы 4,7-дибром-2,1,3-бензохалькогенадиазолов **1-3** с целью получения продуктов как моно-, так и бис-сочетания. Основными достоинствами реакции Стилле являются мягкие условия проведения химических превращений, проведение реакций в присутствии различных функциональных групп, а также возможность проведения реакции в стерически нагруженных системах. Однако станнаты

обладают двумя главными недостатками – токсичность исходных соединений и протекание побочных реакций димеризации исходных станильных реагентов. Авторами работ были проведены реакции Стилле 4,7-дигалоген-2,1,3-бензохалькогенадиазолов **1-3** с участием коммерчески доступных катализаторов  $\text{Pd(PPh}_3)_4$  и  $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  в апротонных растворителях, таких как ТГФ, толуол, ДМФА, диоксан. С помощью этого подхода был получен широкий ряд продуктов бис-замещения **46** с выходами от 41% до 99% (Схема 43).<sup>30,40,49,50,56,62,153-177</sup>



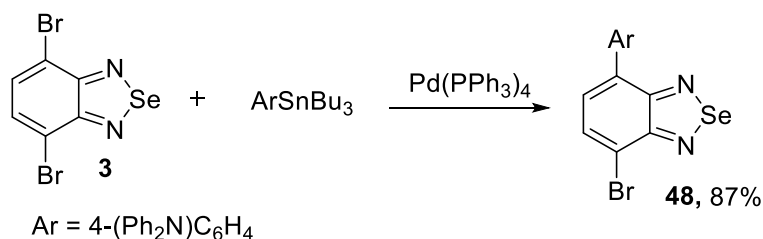
**Схема 43**

Для реакции Стилле, аналогично кросс-сочетанию по Сузуки, главной проблемой является синтез моно-замещенных производных **47**. Получение продуктов моно-сочетания **47** требуется для введения в их молекулы других функционализированных заместителей с целью получения несимметричных молекул, необходимых для создания перспективных материалов для органической фотовольтаики. Использование эквимольных количеств реагентов, а также понижение температуры реакционной среды позволило получить продукты моно-сочетания **47** с умеренными выходами. В качестве катализатора использовали, как правило,  $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  в полярных растворителях. Уменьшение температуры не только приводило к более селективному образованию моно-замещенных производных **47**, но и к снижению образования побочных продуктов димеризации станнатов. Однако выходы продуктов моно-сочетания все же оставались невысокими и не превышали 67% (Схема 44).<sup>23,178-183</sup>



#### Схема 44

В литературе имеется единственный пример использования  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  в качестве катализатора для получения моно-замещенного производного селенадиазола **48** с высоким выходом (схема 45).<sup>163</sup>



#### Схема 45

Реакция Стилле также применялась для введения ароматических и гетероароматических фрагментов в молекулу 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-с]пиридина **4** с образованием продуктов моно-сочетания **49** или бис-сочетания **50**. Благодаря наличию более электронодефицитного атома углерода в пиридиновом цикле реакции Стилле, также как и реакции Сузуки, для 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-с]пиридина проходят гораздо селективнее, чем для 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазола. Так, авторами работ<sup>154,184,185</sup> были успешно получены гетероароматические продукты моно-сочетания с хорошими выходами. Использование недостатка станильных реагентов, а также нагревание под действием микроволнового облучения значительно снижало долю продуктов как бис-сочетания, так и димеризации станнатов (Схема 46).

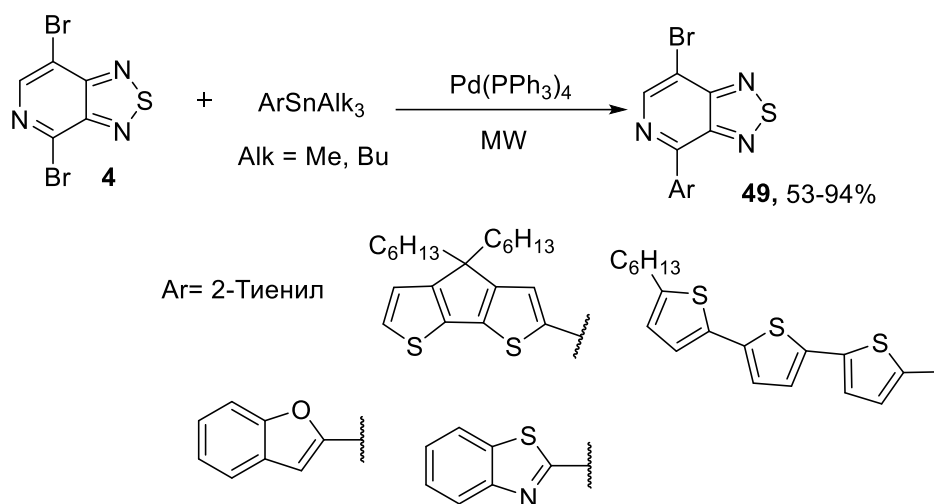


Схема 46

Ввиду высокой реакционной способности станильных реагентов их избыток и увеличение продолжительности проведения химических превращений приводили к образованию продуктов бис-сочетания. Так, авторами работ<sup>186-187</sup> были проведены реакции Стилле 4,7-дибром[1,2,5]тиадиаоло[3,4-с]пиридина **4** с тиенилпроизводными станнатов при микроволновом облучении с образованием продуктов бис-сочетания **50** с высокими выходами (Схема 47).

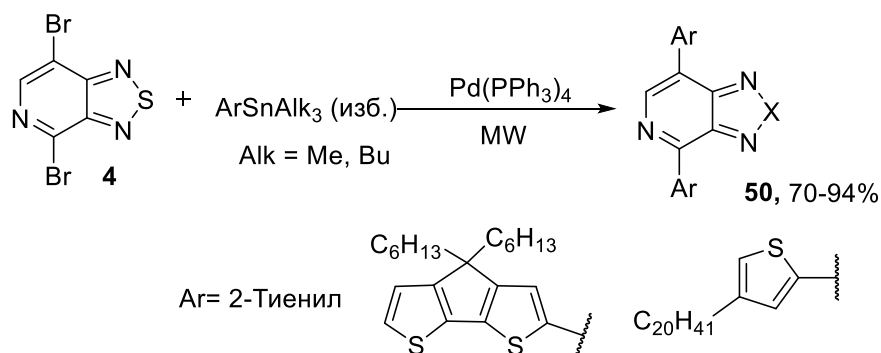
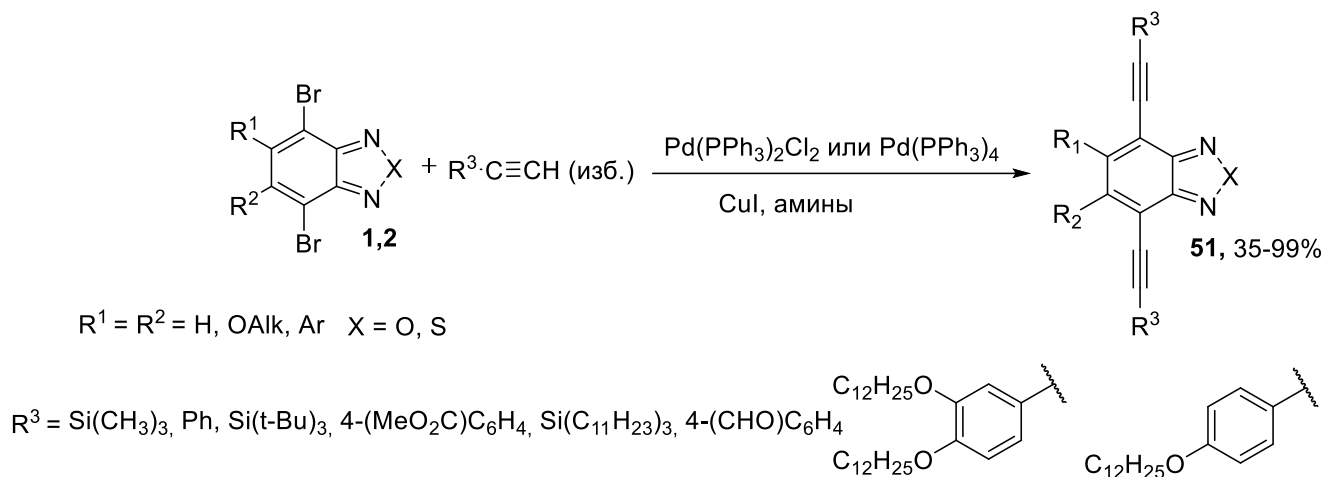


Схема 47

### 1.2.3. Кросс-сочетание по Соногашире

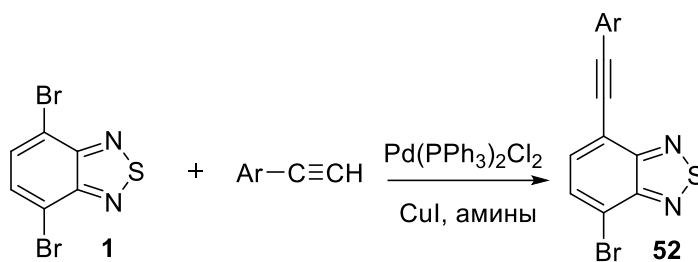
Взаимодействие арилгалогенидов с терминальными алкинами, катализируемое палладий/медной парой, называется реакцией Соногашире, которая является наиболее важным методом построения  $sp-sp^2$  углерод-углеродной связи в синтетической органической химии. Основная роль иодида меди, выполняющего роль сокатализатора, заключается в образовании ацетиленида меди, который взаимодействует с органопалладиевым интермедиатом на стадии трансметаллирования. Главным недостатком использования иодида меди является образование побочных продуктов димеризации ацетиленовых реагентов. Данная каталитическая система успешно применялась для введения алкиновых заместителей в молекулы 2,1,3-бензохалькогенадиазолов с образованием продуктов как моно-, так и бис-замещения. Авторами

работ были проведены реакции Соногаширы 4,7-дибром-2,1,3-бензохалькогенадиазолов **1,2** с терминальными алкинами в присутствии палладиевых катализаторов  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  в полярных растворителях (например: ТГФ, диоксан или ДМФА). В качестве оснований исследователи применяли различные амины (триэтиламин, диизопропиламин или *трет*-бутиламин). В присутствии избытка реагентов были получены различные бис-замещенные производные **51** с выходами от низких до высоких<sup>188-193</sup> (Схема 48).

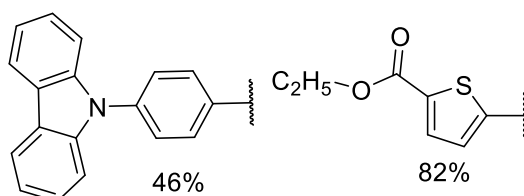


**Схема 48**

Как и все рассмотренные выше реакции кросс-сочетания, реакция Соногаширы для 2,1,3-бензотиadiaзолов не позволяет селективно получать только продукты моно-сочетания **52**. Снижение температуры со 110 °С до 70-80 °С в ТГФ или в толуоле в присутствии недостатка терминального алкина позволяет значительно снизить долю продуктов бис-сочетания. Как видно из схемы 49, алкины с донорными заместителями реагировали с симметричным 4,7-дибром-2,1,3-бензотиadiaзолом гораздо менее селективно, чем в случае присоединения алкинов с электроноакцепторным фрагментом (например, этил-5-этинилтиофен-2-карбоксилата). Выходы целевых моно-производных **52** варьировались от 45 до 82% (Схема 49).<sup>194-197</sup>



Ar= 4-(MeO)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (56%), 4-(MeS)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (45%), 4-(Me<sub>2</sub>N)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (54%)



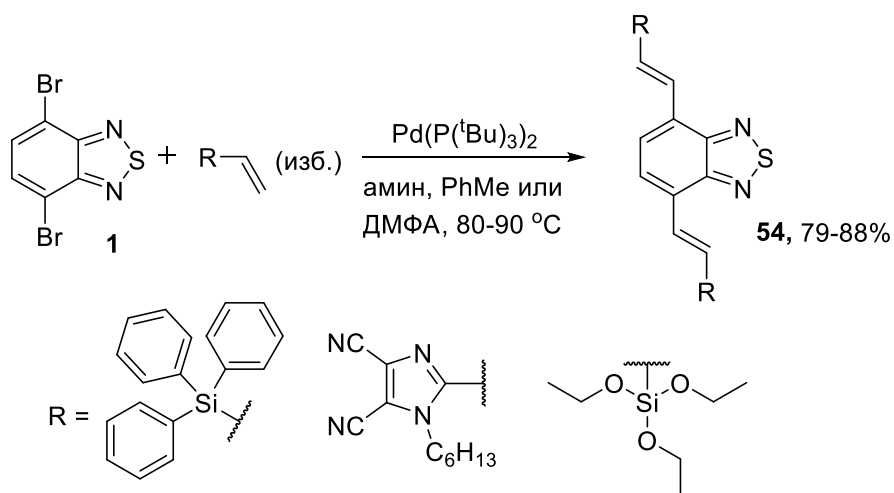
**Схема 49**

#### 1.2.4. Кросс-сочетание по Хеку

Катализируемая палладиевыми комплексами реакция Хека применяется в синтетической практике для введения терминальных алкенов различного строения в молекулы арилгалогенидов. Основным преимуществом реакции перед другими реакциями кросс-сочетания является возможность проведения химических превращений в присутствии кислорода воздуха. Для проведения реакции Хека в качестве катализаторов используют Pd(OAc)<sub>2</sub>, Pd(P<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> в присутствии различных оснований. Обычно реакции ведут в высококипящих растворителях, таких как толуол или ДМФА.

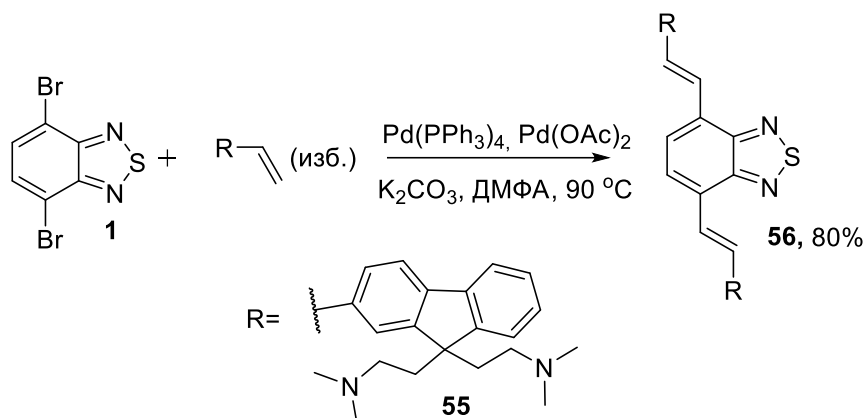
В работах авторов<sup>111,198-205</sup> приведены примеры проведения реакции Хека 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазола **1** с получением продуктов бис-замещения **53** с выходами от низких до умеренных. В роли катализатора использовался коммерчески доступный ацетат палладия (II) в присутствии фосфиновых лигандов, таких как P(*o*-Tol)<sub>3</sub>, XPhos, PPh<sub>3</sub>. В качестве оснований использовали амины (триэтиламин, DIPEA), Bu<sub>4</sub>NBr, карбонат калия или фосфат калия. Показано, что добавление бромида *трет*-бутиламмония в некоторых случаях ускоряет реакцию кросс-сочетания и позволяет снижать температуру реакционной среды. Однако реакции Хека для 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазола **1** требовали продолжительного кипячения даже при использовании Bu<sub>4</sub>NBr (Схема 50).





**Схема 51**

Возможность успешного использования смеси катализаторов  $\text{Pd(PPh}_3)_4$  и  $\text{Pd(OAc)}_2$  для проведения реакции Хека была показана на примере взаимодействия 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадазола **1** с полиароматическим производным **55** с образованием продукта бис-сочетания **56** с высоким выходом (Схема 52).<sup>209</sup>



**Схема 52**

Пример проведения реакции Хека в мягких условиях был предложен авторами работы.<sup>65</sup> Реакция кросс-сочетания 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадазола проводилась в присутствии  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  и лиганда  $t\text{-Bu}_3\text{P}$  в ТГФ при 39 °C в течение 21 часа. Однако выход продукта бис-сочетания **57** составил всего 29% (Схема 53).

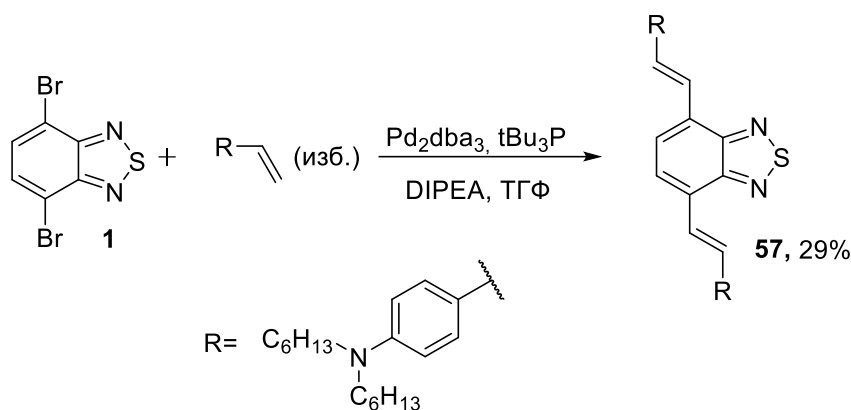


Схема 53

Селективное получение продуктов моно-замещения из 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазола **1** также является непростой задачей и для реакции Хека даже при использовании эквивалентных количеств алкенов. Химические превращения, как правило, проходили с образованием продуктов как моно-, так и бис-сочетания. Использование  $Bu_4NBr$  или  $Et_3N$  в ДМФА и проведение реакций кросс-сочетания при недостатке алкенов позволило получить продукты моно-сочетания **58** с умеренными выходами (Схема 54).<sup>210-211</sup>

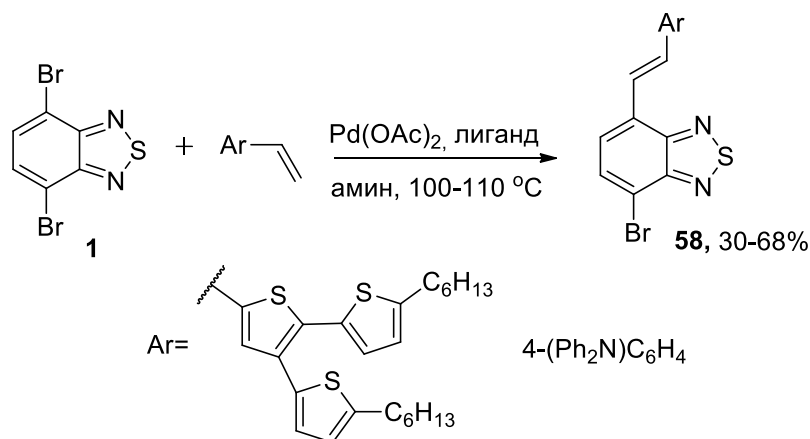
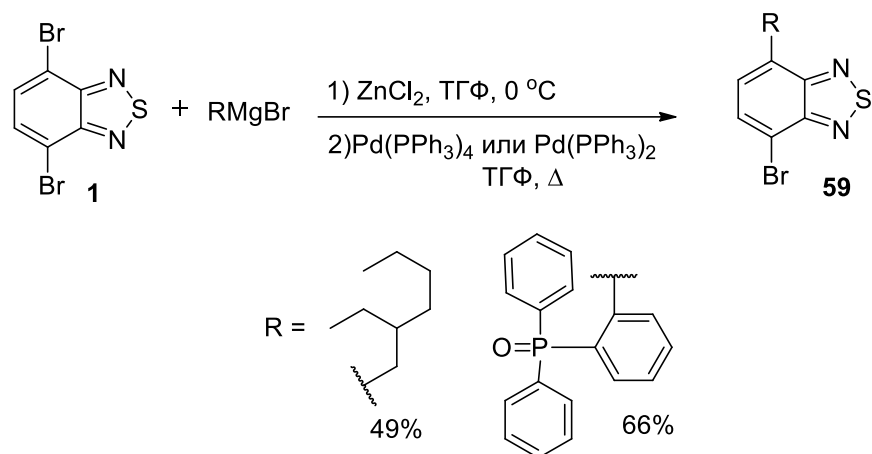


Схема 54

### 1.2.5. Кросс-сочетание по Негиши

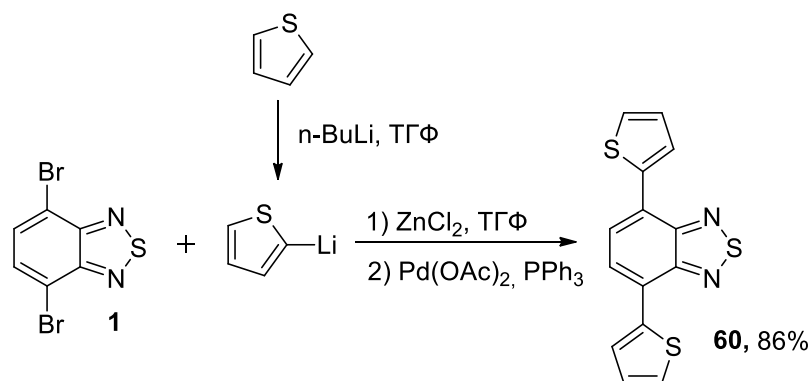
Палладийкатализируемое сочетание цинкорганических соединений с разнообразными галогенидами (арил, винил, и т.д.) называется реакцией Негиши. Данное химическое превращение применялось в химии 4,7-дигалоген-2,1,3-халькогенадиазолов гораздо реже из-за трудоемкости получения цинкорганических соединений. Кроме того, цинкорганические комплексы не могут быть выделены в индивидуальном виде из-за их нестабильности на воздухе и легкой воспламеняемости. Авторами работ<sup>212-213</sup> был осуществлен синтез моно-производных 2,1,3-бензотиадиазола путем взаимодействия цинкорганических соединений с 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазолом **1**. Образование цинкорганических производных осуществлялось путем переметаллирования реактивов Гриньяра в ТГФ при 0 °C *in situ* под действием хлорида цинка.

Образовавшиеся цинкорганические интермедиаты вступали в реакцию кросс-сочетания с 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазолом **1** в присутствии палладиевого катализатора ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  или  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_4$ ) при кипячении в ТГФ с образованием продуктов моно-замещения **59** с умеренными выходами. Реакция Негиши также проходит неселективно с образованием смеси продуктов моно- и бис-замещения. Поэтому для снижения количеств продуктов бис-замещения авторы использовали эквимольные количества реагентов (Схема 55).



**Схема 55**

Возможность образования продукта бис-сочетания по Негиши была показана авторами статьи.<sup>214</sup> Для введения двух тиофеновых заместителей ученые использовали избыток цинкорганического комплекса, полученного из 2-тиениллития и хлорида цинка. Дальнейшее проведение реакции кросс-сочетания, катализируемой  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  и трифенилфосфином ( $\text{PPh}_3$ ), приводило к образованию продукта бис-замещения **60** с высоким выходом (Схема 56).



**Схема 56**

Образование цинкорганического соединения также возможно непосредственно из электроноакцепторного бензотиадиазольного цикла **1**. Авторы работы<sup>215</sup> продемонстрировали метод замещения атома брома на атом цинка под действием металлического магния в присутствии хлорида лития с последующим добавлением хлорида цинка. Образовавшееся цинкорганическое соединение **61** было успешно введено в реакцию Негиши с 4-

метоксиидбензолом в присутствии катализатора  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  и лиганда три(2-фурил)фосфина ( $\text{P}(2\text{-furyl})_3$ ) с образованием продукта моно-сочетания **62** с умеренным выходом (Схема 57).

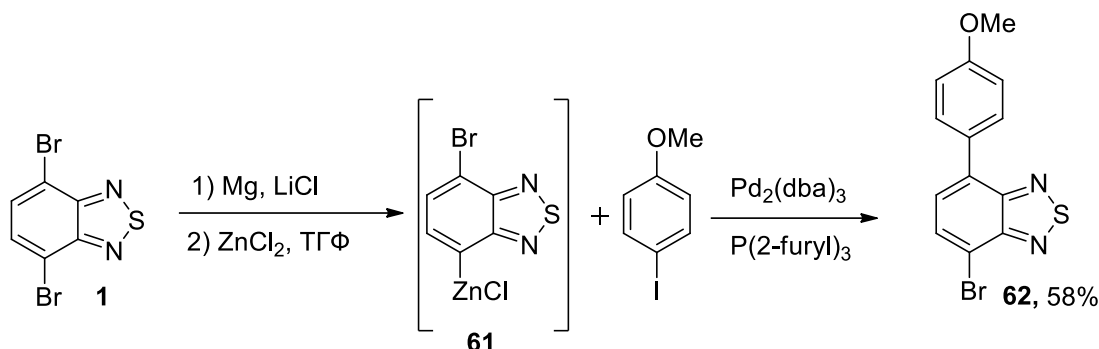


Схема 57

### 1.2.6. Кросс-сочетание по Бухвальду-Хартвигу

Реакция Бухвальда–Хартвига используется в синтетической практике для введения вторичных и первичных аминных, а также тиольных групп в молекулы ароматических соединений при помощи катализа комплексами палладия. В качестве катализаторов для проведения C-N и C-S сочетания применялись  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ,  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  и  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  в присутствии лигандов  $\text{P}(o\text{-Tol})_3$ , XPhos,  $[(\text{tBu})_3\text{PH}]\text{BF}_4$ , dppf. Наиболее часто используемым катализатором для проведения реакции C-N сочетания 2,1,3-бензохалькогендиазолов является ацетат палладия или  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ . В качестве растворителей авторы работ<sup>216-217</sup> обычно использовали толуол или ДМФА, а в качестве оснований - *трет*-бутилаты калия или натрия. В работах<sup>216-217</sup> приведены примеры введения азотсодержащих гетероциклических фрагментов в молекулы 4,7-дибром-2,1,3-бензохалькогендиазолов **1,3** с образованием продуктов бис-сочетания **63** с выходами от низких до высоких (Схема 58).

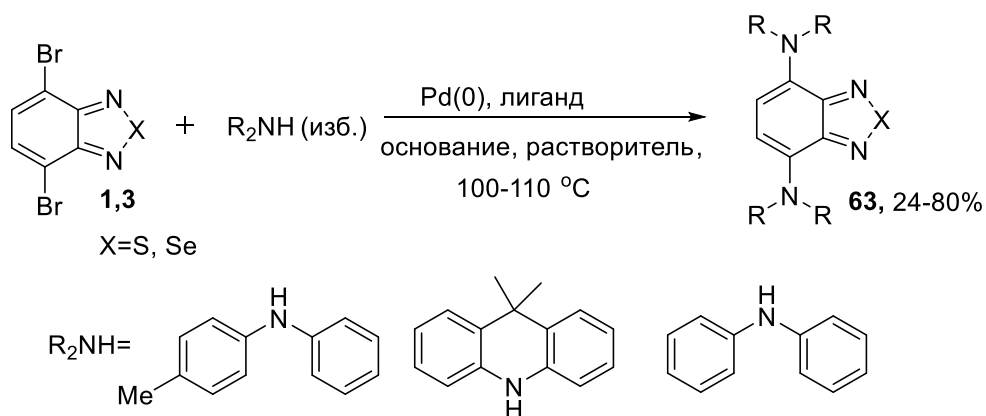
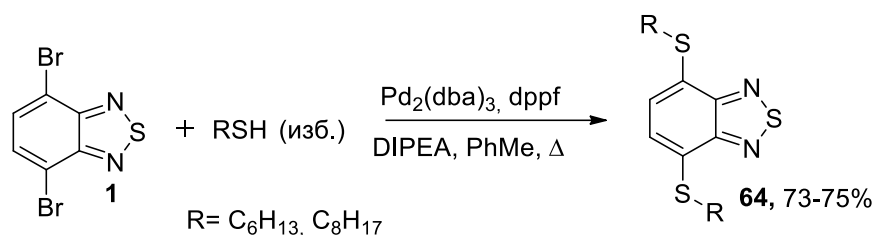


Схема 58

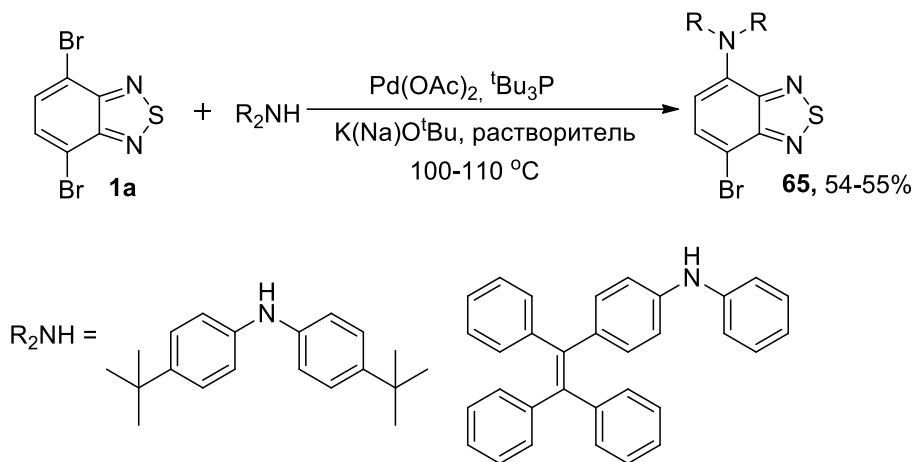
Реакция Бухвальда-Хартвига также позволяла вводить в молекулу 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазола **1** алифатические тиольные группы. В качестве каталитической системы авторы статьи<sup>137</sup> использовали  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  в присутствии ферроценового лиганда 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцена (dppf). В роли основания выступал *N,N*-диизопропилэтиламин

(DIPEA). Кипячение реакционной смеси в толуоле приводило к образованию продуктов бис-замещения **64** с хорошими выходами (Схема 59).



**Схема 59**

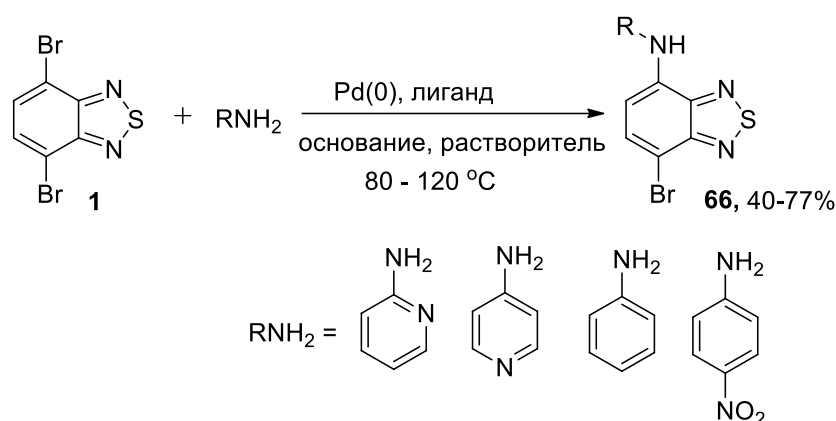
Реакция Бухвальда-Хартвига также может применяться для синтеза продуктов моно-сочетания. Как и для реакций C-C сочетания, реакции C-N сочетания, катализируемые палладием, не обладают высокой селективностью. Синтез моно-замещенных производных проводился в присутствии недостатка первичного или вторичного амина. Авторы работ<sup>218-219</sup> провели химические превращения 4,7-дибром-2,1,3-бензотриазола **1** со вторичными аминами под действием  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  и  $^t\text{Bu}_3\text{P}$  в присутствии сильных оснований: *трет*-бутилата натрия или карбоната цезия. Несмотря на значительные стерические затруднения реагировавших аминов, реакции кросс-сочетания проходили с образованием смеси продуктов моно- и бис-замещения с преимущественным присутствием продукта моно-сочетания **65** (Схема 60).



**Схема 60**

В работах авторов<sup>220-223</sup> были проведены реакции кросс-сочетания с первичными стерически не загруженными аминами (анилином, 4-нитроанилином, 2-аминопиридином и 4-аминопиридином) под действием различных палладиевых каталитических систем. При проведении реакции с участием анилина<sup>220</sup> в присутствии  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{DPEphos}$  (бис(2-дифенилфосфинофенил)эфира) в толуоле понижение температуры реакционной среды до 80 °C значительно увеличивало региоселективность протекания реакции кросс-сочетания с образованием продукта моно-замещения **66** с выходом 77%, что связано со снижением образования продукта бис-сочетания. При проведении реакции между 4,7-дибром-2,1,3-

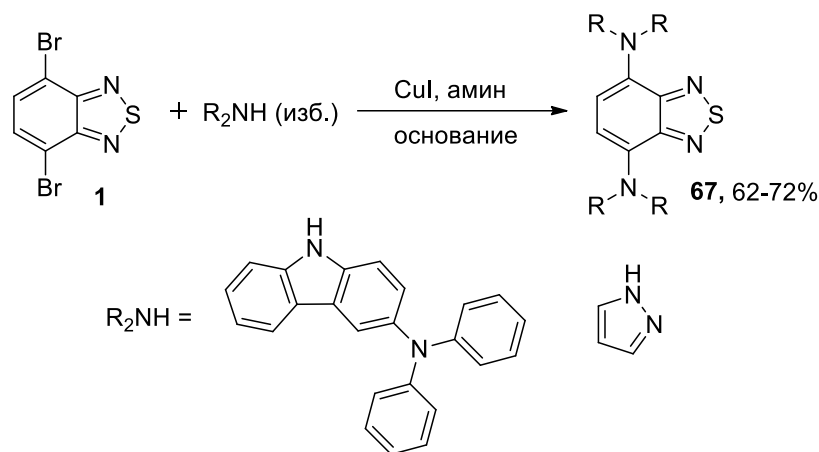
бензотиадиазолом **1** и 4-нитроанилином<sup>221</sup> в присутствии  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4/\text{tBu}_3\text{P}$  в кипящем толуоле был получен продукт моно-замещения **66** с выходом только 40%. Таким образом, снижение реакционной способности аминогруппы за счет введения нитрогруппы в молекулу анилина приводило к снижению выхода продукта моно-сочетания **66**. В реакциях C-N сочетания 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазола **1** с 2-аминопиридином<sup>222</sup> и 4-аминопиридином<sup>223</sup> были использованы каталитические системы  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{DPEphos}$  или  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{Xphos}$ , соответственно, с получением продуктов моно-замещения **66** с умеренными выходами. Наличие атома азота в пиридиновом кольце снижало реакционную способность аминогрупп в положении 2 и 4 пиридинового кольца, что приводило к понижению выхода продукта моно-сочетания (Схема 61).



**Схема 61**

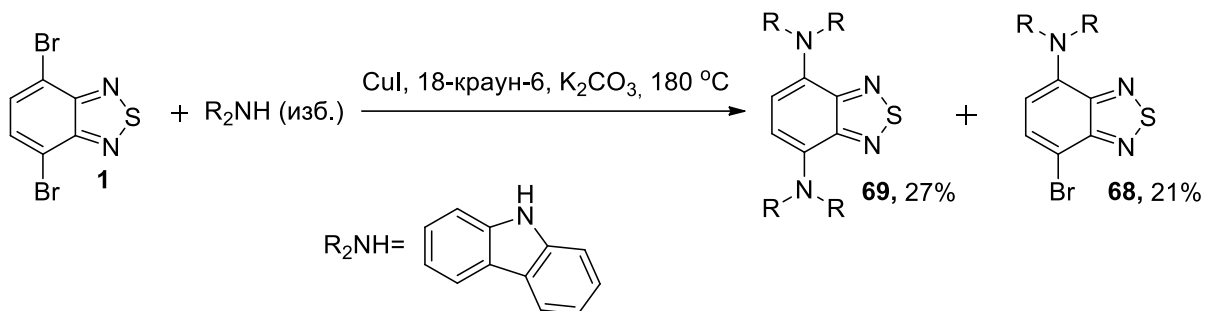
### 1.2.7. Кросс-сочетание по Ульману

Модифицированная реакция Ульмана, включающая медь-катализируемое кросс-сочетание аминов с галогенаренами, позволяет, также как и реакция Бухавальда-Хартвига, получать продукты C-N сочетания. Для увеличения скорости протекания реакции каталитического аминирования 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазола **1** применялись лиганды на основе алифатических аминов: *L*-пролина, *N,N*-диметилэтилендиамина или 1,2-диаминоциклогексана. В роли оснований были использованы карбонат или фосфат калия. Примеры образования продуктов бис-сочетания **67** приведены на схеме 62.<sup>224-225</sup>



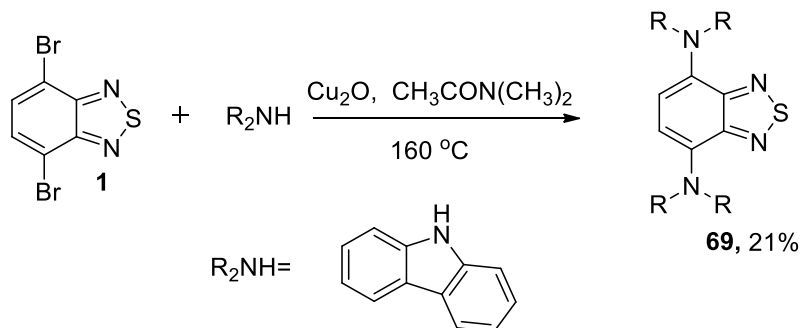
**Схема 62**

Попытки ввести карбазол в молекулу 4,7-дибром-2,1,3-бензотриазола **1** при использовании иодида меди (I) в присутствии 18-краун-6 приводили к смеси продуктов моно-**68** и бис-замещения **69** с невысокими выходами (Схема 63).<sup>226</sup>



**Схема 63**

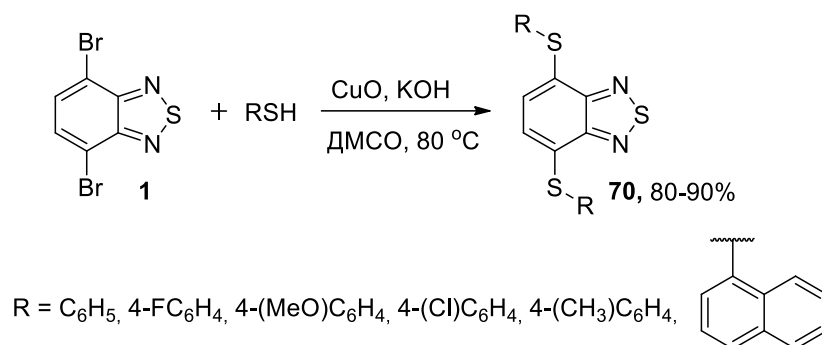
Кроме иодида меди (I) для введения карбазольных фрагментов применялся оксид меди (I) в *N,N*-диметилацетамиде при 160 °C. Выход бис-продукта кросс-сочетания **69** не превышал 21% (Схема 64). Невысокий выход продукта реакции может быть объяснен низкой реакционной способностью молекулы карбазола в реакциях C-N сочетания.<sup>227</sup>



**Схема 64**

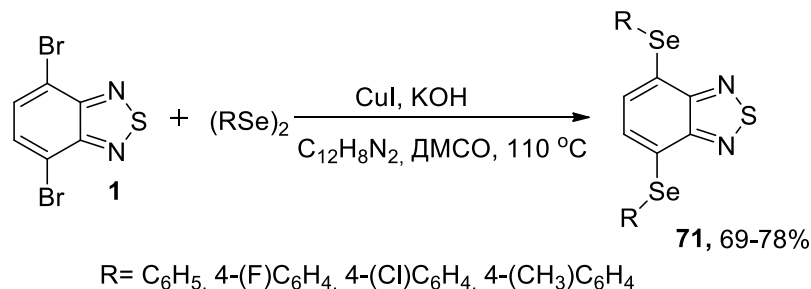
Реакция Ульмана также применяется для введения ароматических тиолов различного строения. В 2016 году<sup>228</sup> был предложен высокоэффективный метод синтеза бис-замещенных тиолов с использованием в качестве катализатора оксида меди (II) в присутствии щелочи в

ДМСО. Данный подход позволяет вводить тиолы как с электронодонорными, так и с электроноакцепторными группами с образованием продуктов бис-замещения **70** с высокими выходами 80 - 90% (Схема 65).



**Схема 65**

Кроме того, авторам той же статьи<sup>228</sup> был предложен метод получения 4,7-бис(фенилселенил)бензо[с][1,2,5]тиадиазола **71** с использованием дифенилдиселенида в качестве реагента в реакции Ульмана; в роли катализатора использовался иодид меди (I) в присутствии фенантролина, выполняющего роль лиганда. Данный метод также позволил ввести селенсодержащие группы с различными электронодонорными и электроноакцепторными группами в бензольном кольце. В результате были получены продукты бис-замещения **71** с высокими выходами от 69 до 78% (схема 66).



**Схема 66**

Стоит отметить, что реакция Ульмана также не обладает высокой селективностью по отношению к симметричной молекуле бензотиадиазола. Известны несколько примеров получения продуктов моно-сочетания с карбазольными производными с использованием иодида меди или металлической меди. Невысокие выходы продуктов моно-сочетания **72** объяснялись образованием продуктов бис-замещения **73** (Схема 67).<sup>226,229</sup>

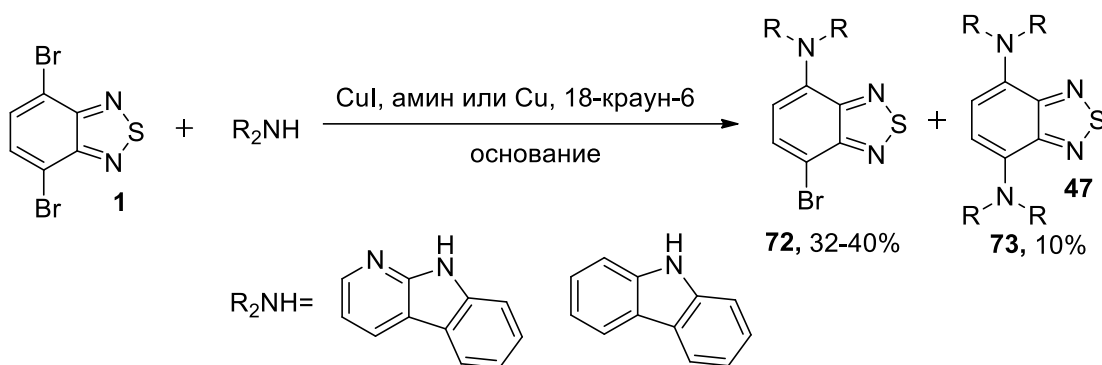


Схема 67

### 1.2.8. Кросс-сочетание по Мияуре

Помимо C-C и C-N кросс-сочетания 4,7-дибром-2,1,3-бензохалькогенадiazолы **1,2** вводились в катализируемую палладием реакцию боририрования с образованием связи C-B под действием 4,4,4',4',5,5,5',5'-октаметил-2,2'-бис(1,3,2-диоксаборолана) **74** в присутствии  $Pd(dppf)Cl_2$ , выполняющего роль катализатора; для устранения побочных реакций в качестве основания использовался слабоосновный ацетат калия. Реакция Мияуры 4,7-дибром-2,1,3-бензотиа(окса)дiazолов **1,2** с избытком бис(пинакол)диборана **74** приводила к образованию продуктов бис-сочетания **75** с выходами 29% и 46%, соответственно (Схема 68).<sup>230-231</sup>

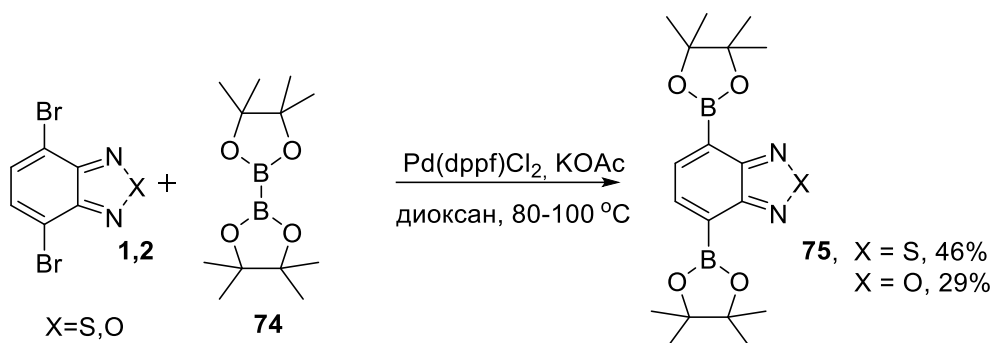


Схема 68

Реакции кросс-сочетания являются мощными средствами введения различных арильных и гетероарильных заместителей, необходимых для создания эффективных красителей для фотовольтаических устройств. Для получения таких материалов часто необходимо синтезировать не только бис-замещенные, но и моно-замещенные производные. Так, для 2,1,3-бензохалькогенадiazолов подход к селективному получению продуктов моно-сочетания ограничен из-за симметричного строения последних. Наличие атома азота в пиридиновом цикле резко изменяло реакционную способность находящегося рядом атома углерода в [1,2,5]тиадiazоло[3,4-с]пиридине, что повышало селективность образования продуктов моно-сочетания. Несмотря на обширный массив литературных данных, необходимо тщательное исследование реакций кросс-сочетания и подбор оптимальных условий для синтеза новых перспективных материалов для органической фотовольтаики.

### 1.3. Получение сенсibilизированных красителем солнечных ячеек (DSSCs) на основе 2,1,3-бензохалькогенадиазолов 1-3 и [1,2,5]тиадиазоло[3,4-с]пиридина 4

За последние несколько десятков лет из-за сокращения общих запасов традиционных (невозобновляемых) энергетических ресурсов в мире все больше и больше возрастает интерес к возобновляемым источникам энергии. Солнечный свет, по сравнению с другими видами нетрадиционных источников энергии, обладает огромным потенциалом. Для преобразования солнечного света в электричество применяются солнечные батареи. Широко известны солнечные ячейки на основе кристаллического кремния; эффективность преобразования энергии (важнейшая характеристика фотовольтаического устройства) достигает в них 24.7%.<sup>232</sup> Однако применение этих устройств сдерживается их высокой ценой и трудностями технологического плана, например, в производстве тонкопленочных фотопреобразователей. Одной из наиболее перспективных альтернатив кремниевым и другим неорганическим преобразователям солнечной энергии являются солнечные батареи на основе органических фотосенсибилизаторов. Хотя потенциально достижимые эффективности преобразования света для этих устройств существенно ниже (максимум 12-16%), они имеют ряд преимуществ перед кремниевыми солнечными батареями. Во-первых, это существенно более низкая цена и простота производства фотовольтаических устройств на их основе. Во-вторых, свойства органических полупроводников должны обеспечить гарантийный срок эксплуатации устройства порядка 10-20 лет. В-третьих, способность органических фотовольтаических материалов к образованию нанокомпозитов позволяет достигать необходимой морфологии активного слоя и большей адаптируемости к форме и габаритам фотовольтаического устройства, что дает возможность создавать тонкопленочные панели больших размеров, которые необходимы для решения ряда задач гелиоэнергетики. Существует несколько типов органических фотовольтаических структур, среди которых можно выделить ячейки с объемным гетеропереходом, когда молекулы донора и акцептора находятся в одном фотоактивном слое и формируют трехмерные взаимопроникающие наноразмерные сети из доменов с дырочной и электронной проводимостью, а также сенсibilизированные красителем солнечные ячейки (DSSCs). Фотовольтаические структуры с объемным гетеропереходом, как правило, содержат в качестве донора полисопряженные гетероциклические соединения, а в качестве акцептора производные фуллерена. Однако производные фуллеренов являются слишком дорогими и недостаточно эффективными акцепторами, поглощающими солнечный свет в узком спектральном диапазоне (не более 25% от общего числа попадающих на них фотонов) и не вносящими существенного вклада в генерацию фотопотока. Также материалы с фуллереновыми акцепторами обладают неоптимальным расположением энергетических уровней донорных и акцепторных компонентов, что не позволяет достичь высокой фотовольтаической

эффективности. На сегодняшний день особо бурно развиваются сенсibilизированные красителем солнечные ячейки, впервые созданные Гретцелем в 1988 г. Схема солнечной ячейки приведена на рис. 1. Как правило, она состоит из двух электродов и иодсодержащего электролита. Один электрод состоит из высокопористого насыщенного красителем диоксида титана (IV), нанесенного на прозрачную электропроводящую подложку (например, оксид олова, легированный фтором, (FTO)). Другим электродом является платиновый электрод, который наносится на прозрачную FTO подложку. Работа солнечных ячеек на основе индивидуальных органических молекул включает в себя следующие стадии: 1) поглощение солнечного света органическим красителем, фотовозбуждение поглощающего материала с последующим переходом электрона из основного состояния (ВЗМО) в возбужденное (НВМО), генерация экситона, миграция экситона к границе раздела фаз донор/акцептор, диссоциация экситона на электрон и дырку, перенос электрона на поверхность полупроводникового оксида металла (обычно, диоксида титана), имеющего широкую запрещенную зону;<sup>233</sup> 2) вывод электронов молекул красителя в зону проводимости оксида металла за счет фотовозбуждения и достижения ими внешней электрической цепи; 3) регенерация окисленного сенсibilизатора путем восстановления в электролите (Рис. 1).<sup>234</sup>

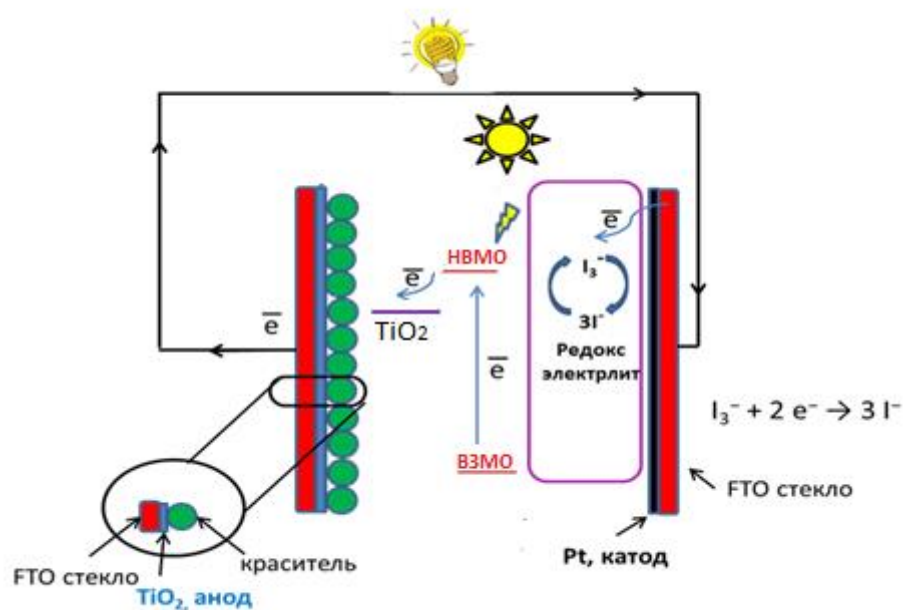
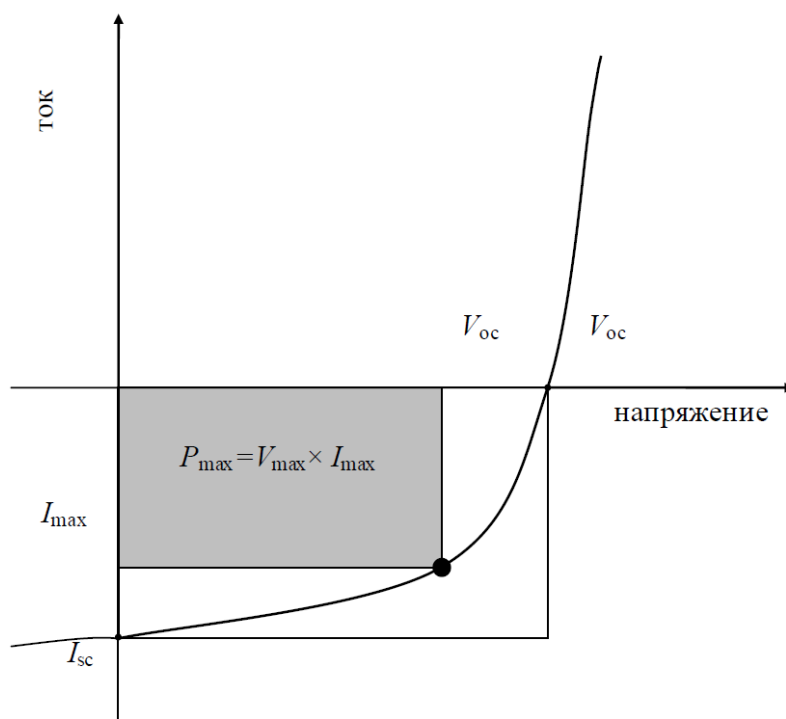


Рис. 1

Фотовольтаические устройства характеризуются следующими параметрами: плотностью тока короткого замыкания ( $I_{sc}$ ), напряжением холостого хода ( $V_{oc}$ ), коэффициентом заполнения (fill factor, FF). В ряде русскоязычных обзоров авторы детально объясняют физический смысл данных параметров.<sup>235-236</sup> Другой важной характеристикой с практической точки зрения является время жизни солнечных ячеек. Улучшение эффективности солнечных элементов

требует также хорошей совместимости их компонентов. Огромное значение также имеет спектр внешней квантовой эффективности (incident photon-to-electron conversion efficiency, IPCE), показывающий спектральные характеристики солнечных элементов. Однако наиболее важной характеристикой является эффективностью преобразования света (или фотовольтаическая эффективность,  $\eta$ ). Для определения коэффициента преобразования солнечного света в электричество измеряют зависимость тока от напряжения, получая вольтамперную кривую. Для органических солнечных ячеек данная кривая изображена на рисунке 2. Стоит отметить, что нулевое значение тока короткого замыкания соответствует напряжению холостого хода  $V_{oc}$ , и наоборот, при нулевом напряжении холостого хода сила тока равна току короткого замыкания  $I_{sc}$ . Для определения мощности солнечной ячейки на вольтамперной кривой строят прямоугольник со сторонами, соответствующими току и напряжению при данной нагрузке, площадь которого численно равна мощности фотовольтаического устройства. В реальной солнечной ячейке одновременно невозможно достичь максимального тока и напряжения, поэтому максимальная мощность ячейки определяется в некотором промежуточном положении с соответствующим значением тока  $I_{mp}$  и напряжения  $V_{mp}$  (Рис 2).



**Рис 2**

Таким образом, эффективность фотовольтаической ячейки можно определить как отношение максимальной мощности к мощности падающего излучения:

$$\eta = \frac{I_{mp} \times V_{mp}}{P_{in}}, \text{ где } P_{in} - \text{мощность падающего света.}$$

Одним из главных факторов, определяющих фотовольтаическую эффективность солнечной ячейки, является структура органического сенсibilизатора. Наиболее простой и широко изученной стратегией дизайна красителей для DSSC являлась стратегия D- $\pi$ -A, где (D) – донор, ( $\pi$ ) –  $\pi$ -сопряженный спейсер и (A) – акцептор, выполняющий роль связующего звена с поверхностью электрода (обычно, двуокиси титана). У соединений, построенных по данному образцу, наблюдалась существенная делокализация  $\pi$ -электронов, которая приводила к увеличению поляризуемости молекулы и уменьшению ширины запрещенной зоны между энергиями высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) и низшей вакантной молекулярной орбитали (НВМО). За последние несколько десятков лет на основе стратегии D- $\pi$ -A путем варьирования строения донорной,  $\pi$ -спейсерной и акцепторной частей (блоков) красителя был создан широкий ряд различных материалов для DSSCs. Однако, несмотря на все попытки, преодолеть значение фотовольтаической эффективности в 9%,<sup>237-241</sup> низкую фотостабильность солнечных ячеек, нежелательную агрегацию молекулы красителя на поверхности электрода (оксида титана), а также рекомбинацию образующегося электрона не удавалось. Жу со своими коллегами разработали новую стратегию, основанную на введении дополнительного внутреннего акцепторного билдинг блока в молекулу красителя – D-A<sup>1</sup>- $\pi$ -A<sup>2</sup>.<sup>242</sup> Было показано, что введение акцепторного звена A<sup>1</sup> в молекулу красителя приводило не только к улучшению фотовольтаических и адсорбционных характеристик, но и к увеличению фотостабильности сенсibilизаторов. В текущем литературном обзоре рассмотрены фотовольтаические свойства красителей типа D-A<sup>1</sup>- $\pi$ -A<sup>2</sup>, в которых в качестве дополнительного акцептора A<sup>1</sup> были использованы электроноакцепторные гетероциклические системы на основе 2,1,3-бензохалькогенадиазолов и [1,2,5]тиадиазоло[3,4-с]пиридина.

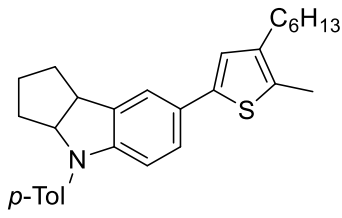
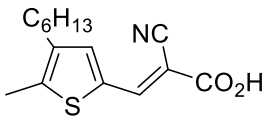
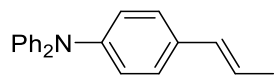
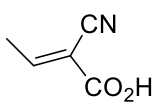
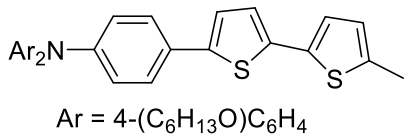
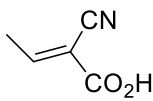
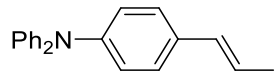
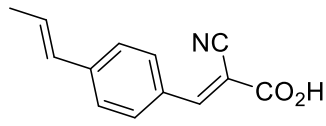
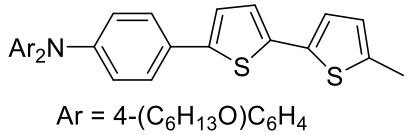
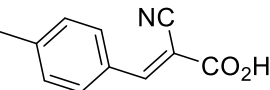
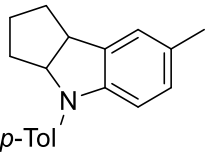
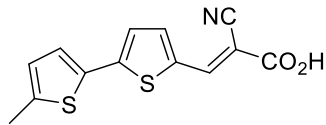
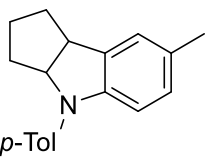
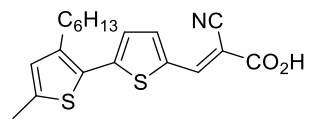
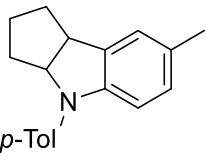
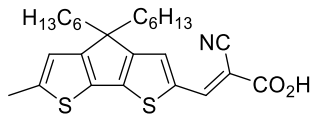
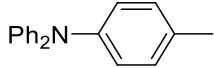
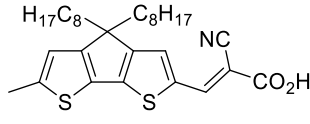
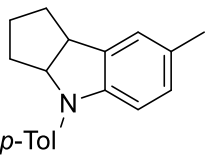
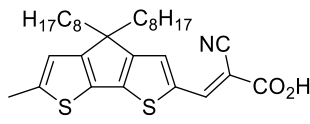
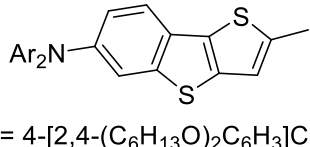
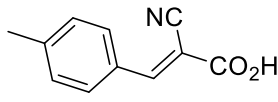
### 1.3.1. 2,1,3-Бензотиадиазольные сенсibilизаторы

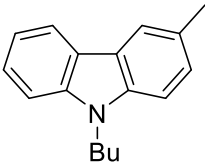
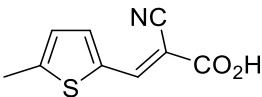
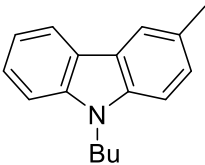
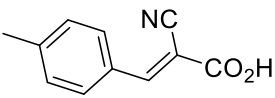
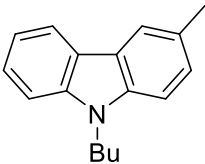
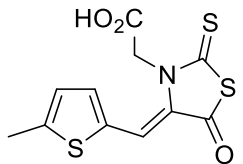
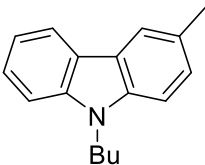
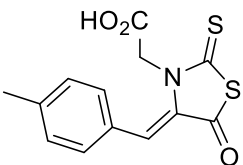
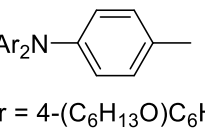
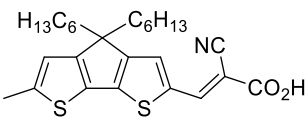
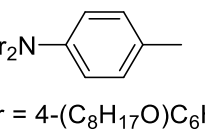
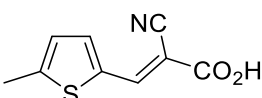
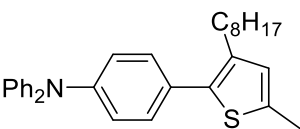
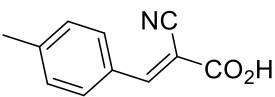
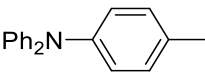
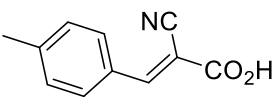
В настоящее время 2,1,3-бензотиадиазольный (БТД) акцепторный блок является одним из наиболее эффективных и наиболее исследованных благодаря своим высоким физическим характеристикам и легкой доступности. Известно, что данный блок обладает сильными электроноакцепторными свойствами за счет гетероциклического фрагмента  $-C=N-S-N=C-$ .<sup>243-247</sup> Авторы работы<sup>248</sup> сообщили о получении первых представителей органических красителей, синтезированных по стратегии D-A<sup>1</sup>- $\pi$ -A<sup>2</sup>: структур **76** и **77**, содержащих в качестве A<sup>1</sup> 2,1,3-бензотиадиазольный цикл. В качестве электроноакцепторного блока A<sup>2</sup> ученые использовали наиболее часто применяемый цианакриловый фрагмент (см. таблицу 1). Различие в структурах этих двух соединений заключается в строении  $\pi$ -мостика в электронодонорном фрагменте: в случае соединения **76** – бензольный и в случае производного **77** – тиофеновый. Было показано, что для тиофенового соединения **77** разница между энергиями ВЗМО и НВМО меньше на 0.255

эВ по сравнению с соединением **76**. Кроме того, это соединение демонстрировало значительный батохромный сдвиг полосы поглощения переноса заряда на 50 нм ( $\lambda_{\text{макс}} = 491$  и 541 нм для веществ **76** и **77**, соответственно). Исследователи предположили, что такие значительные отличия в физических характеристиках обусловлены меньшей энергией резонанса и лучшим сохранением копланарности с близлежащими циклами, что способствует не только более эффективному сопряжению, но и уменьшению барьера при переносе заряда.

**Таблица 1.** Значения фотовольтаической эффективности ( $\eta$ ) для органических сенсбилизаторов типа D-A<sup>1</sup>- $\pi$ -A<sup>2</sup>, содержащих в качестве дополнительного акцептора (A<sup>1</sup>) 2,1,3-бензотиадиазольный (БТД) блок

| № | Шифр      | D | $\pi$ -A <sup>2</sup> | R | $\eta$<br>(%) |
|---|-----------|---|-----------------------|---|---------------|
| 1 | <b>76</b> |   |                       | H | 3.77          |
| 2 | <b>77</b> |   |                       | H | 1.15          |
| 3 | <b>78</b> |   |                       | H | 5.3           |
| 4 | <b>79</b> |   |                       | H | 5.31          |
| 5 | <b>80</b> |   |                       | H | 7.76          |
| 6 | <b>81</b> |   |                       | H | 4.64          |

|    |    |                                                                                     |                                                                                      |   |      |
|----|----|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---|------|
| 7  | 82 |    |    | H | 6.45 |
| 8  | 83 |    |   | H | 2.49 |
| 9  | 84 |    |   | H | 1.78 |
| 10 | 85 |    |    | H | 3.80 |
| 11 | 86 |    |    | H | 8.21 |
| 12 | 87 |   |   | H | 8.15 |
| 13 | 88 |  |  | H | 9.04 |
| 14 | 89 |  |  | F | 9.1  |
| 15 | 90 |  |  | H | 8.04 |
| 16 | 91 |  |  | H | 10.1 |
| 17 | 92 |  |  | H | 10.5 |

|    |            |                                                                                                                                                               |                                                                                      |   |           |
|----|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---|-----------|
| 18 | <b>93</b>  |                                                                              |    | H | 5.07      |
| 19 | <b>94</b>  |                                                                              |    | H | 5.40      |
| 20 | <b>95</b>  |                                                                              |    | H | 1.65      |
| 21 | <b>96</b>  |                                                                              |    | H | 3.81      |
| 22 | <b>97</b>  | <br>Ar = 4-(C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  |   | H | 7.99      |
| 23 | <b>98</b>  | <br>Ar = 4-(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> |  | H | 5.7       |
| 24 | <b>99</b>  |                                                                            |  | H | 10.3<br>* |
| 25 | <b>100</b> |                                                                            |  | H | 4.9       |

\*с добавкой хенодезоксихолевой кислоты (CDCA)

При получении солнечных ячеек на основе этих двух соединений оказалось, что производное **76** демонстрировало более высокое значение фотовольтаической эффективности ( $\eta$ ), чем производное **77**. Ученые объясняли такую закономерность тем, что высокая копланарность в соединении **77** облегчает также и неизлучательный переход из возбужденного состояния с уменьшением эффективности поглощения электронов. Чуть позже было предположено,<sup>249</sup> что возможными причинами такого поведения соединений **76** и **77** могут быть следующие факторы: 1) более высокое значение ВЗМО соединения **77** (на 0.259 эВ по сравнению с соединением **76**), что, в свою очередь, также позволяло объяснить недостаточную

движущую силу при восстановлении красителя; 2) нежелательная агрегация красителя на поверхности двуокиси титана. Таким образом, было показано, что улучшение спектральных и электрохимических характеристик молекул красителя не всегда приводило к увеличению фотовольтаической эффективности солнечных ячеек. Было необходимо провести более широкое изучение влияния строения молекул красителей на физические свойства солнечных ячеек.

Было показано, что введение 4-толил-1,2,3,3a,4,8b-гексагидроциклопента[*b*]индольного заместителя в качестве электронодонорной группы, обладающей более сильными электронодонорными свойствами по сравнению с трифениламином (соединения **78**, **79**, **80** и др.), повышало уровни энергий ВЗМО на 0.28 эВ и смещало максимумы поглощения в длиноволновую область на 36-41 нм. Кроме того, при использовании в качестве  $\pi$ -спейсера тиюфенового фрагмента вместо бензольного (соединения **78** и **79**) наблюдалось увеличение значения энергий НВМО на 0.16 эВ и расширялась полоса поглощения переноса заряда в спектре поглощения на 37-42 нм. Для наиболее перспективного соединения **79** из ряда красителей для DSSCs значение ширины запрещенной зоны достигало наименьшего значения 1.91 эВ. Кроме того, полоса поглощения света оказалась наиболее широкой среди аналогичных структур (до 533 нм).<sup>242</sup> При использовании хенодезоксихолевой кислоты в качестве добавки к соединению **79** при 20 мМ было создано фотовольтаическое устройство с эффективностью  $\eta = 5.31\%$ .

Несмотря на высокие значения фотовольтаической эффективности солнечной ячейки на основе красителя **79**, значения напряжения холостого хода оставались невысокими ( $V_{oc} = 615$  мВ). Исследователями были предприняты попытки увеличения значения  $V_{oc}$  путем введения в молекулы сенсibilизаторов длинных алкильных цепочек (например, гексильных). Было установлено, что наличие *n*-гексильного фрагмента в тиюфеновом  $\pi$ -мостике не оказывало влияния на электронную конфигурацию красителя: молекулы **79** и **80** обладали практически одинаковыми молекулярными энергетическими уровнями и спектрами поглощения в растворах. Тем не менее, присутствие алкильной группы уменьшало межмолекулярную агрегацию при адсорбции красителя на поверхности  $TiO_2$  и улучшало эффективность поглощения электронов.<sup>250</sup> Оказалось, сенсibilизатор **80** обладал более высоким  $V_{oc}$  (672 мВ), чем сенсibilизатор **79** (615 мВ). По данным электрохимической импедансной спектроскопии было показано, что сопротивление рекомбинации зарядов от  $TiO_2$  к электролиту в соединении **80** гораздо больше, чем в соединении **79**, что означало уменьшение потери поглощенных электронов в красителе **80**, большую плотность электронов на  $TiO_2$  и более высокие значения  $V_{oc}$ . Однако, вместе с тем было выявлено, что фотостабильность у производного **80** меньше, чем

производного **79**, что объяснялось протеканием побочных реакций окисления алкильной цепочки.<sup>251</sup>

Дальнейшие исследования, касающиеся роли алкильных групп, были проведены для двух бис(*n*-гексильных) производных **81** и **82**, различающиеся расположением алкильных цепочек в двух тиофеновых циклах. Существенная разница наблюдалась в УФ спектрах для полос переноса заряда: 557 нм для соединения **81** и 505 нм для соединения **82**. Оказалось, что незначительное изменение положений алкильных заместителей не только сдвигало полосы поглощения, но и увеличивало значение ширины запрещенной зоны (с 1.85 эВ для соединения **81** до 2.15 эВ для соединения **82**) и, таким образом, существенно улучшало значение фотовольтаической эффективности ( $\eta$ ).<sup>249</sup>

Большое влияние на физические свойства молекул оказывал спейсер между бензотиадиазольным кольцом и концевым электроноакцептором, расположенным в конце молекулы красителя (цианакриловой кислотой). Вещества, у которых отсутствовал мостик между этими группами, например, красители **83** и **84** (таблица 1), показывали достаточно невысокие коэффициенты фотовольтаической эффективности  $\eta = 2.49\%$  и  $1.78\%$ , соответственно. Введение фениленвиниленового или бензольного мостика, увеличивающие расстояние и сопряжение между бензотиадиазольным фрагментом и концевой электроноакцепторной группой (соединения **85** и **86** в таблице 1), не приводили к сдвигу в спектрах поглощения соединений; полоса переноса заряда оставалась практически на том же месте (498 нм для соединения **83** и 494 нм для соединения **85**).<sup>252</sup> Данные ЦВА показывали, что энергии ВЗМО и НВМО обоих красителей имеют практически одинаковые значения в растворах. С помощью субнаносекундной переходной адсорбционной спектроскопии, было установлено, что регенерация красителя **83** на подложке  $\text{TiO}_2$  происходила гораздо быстрее, чем для красителя **85**, что означало ухудшенную рекомбинацию поглощенных электронов из окисленного красителя и объясняло разницу в фотовольтаической эффективности красителей **85** и **83**.

Для сенсibilизаторов **84** и **86** в спектре поглощения наблюдался гипсохромный сдвиг на 55 нм, что говорило о незначительном нарушении сопряжения при использовании фенильного кольца. Тем не менее, и в этом случае происходило улучшение фотовольтаических характеристик. Было продемонстрировано, что солнечные элементы, на основе красителя **84** обладали высокими значениями поглощения электронов, однако такие поглощенные электроны претерпевают достаточно высокую рекомбинацию на поверхности  $\text{TiO}_2$ , что влияло на значение фотовольтаической эффективности.<sup>253</sup>

Жу и соавторы<sup>249</sup> полагали, что более эффективными  $\pi$ -мостиками, по сравнению с фенильными  $\pi$ -спейсерами, являются тиенильные или политиенильные группы, несмотря на

повышенные значения фотовольтаической эффективности у соединений, содержащих фенильные  $\pi$ -линкеры.<sup>254</sup> Однако сравнение фотовольтаических характеристик сенсibilизаторов, содержащих моно-тиенильный и бис-тиенильный мостики (ср. соединения **79**, **80**, **87** и **88** в таблице 1), показывало, что увеличение количества тиенильных фрагментов оказывало незначительное влияние. Более существенное влияние на свойства солнечных ячеек на основе красителей **79** и **88** оказывали соадсорбенты, которые приводили к высоким значениям фотовольтаической эффективности, превышающим 9%.

Интересные результаты наблюдались при замене тиенильного спейсера на ди-*n*-гексил(*n*-октил)циклопентадитиофеновые циклы (соединения **89**, **90**, **91** и другие). При сравнении физических характеристик солнечных элементов на основе **79** и **89** было показано, что помимо увеличения фотовольтаической эффективности с 5.31% до 9.1%, наблюдалось существенное увеличение напряжения холостого хода ( $V_{oc}$ ) из-за эффективного подавления рекомбинации зарядов в ди-*n*-гексилциклопентадитиофеновом фрагменте. Стоит отметить, что увеличение значения плотности тока короткого замыкания ( $I_{sc}$ )<sup>255</sup> происходило как благодаря увеличению времени жизни возбужденного состояния, так и благодаря более эффективному поглощению зарядов. В настоящий момент ди-*n*-гексилциклопентадитиофеновый блок является одним из наиболее привлекательных  $\pi$ -мостиков между бензотиадиазолом и концевой группой: при его использовании удалось преодолеть значение фотовольтаической эффективности в 10%.<sup>256</sup>

Другой перспективной донорной компонентой является недавно открытый тиено[3,2-*b*][1]бензотиофеновый фрагмент.<sup>257</sup> Учеными было показано, что этот билдинг-блок имеет планарное строение за счет создания жесткости между фенильным и тиофеновым кольцами, что приводило к более эффективной системе перемещения электронов. Таким образом, сенсibilизатор **92** показывал наиболее широкую адсорбцию и высокие значения плотности тока короткого замыкания. Этот результат показывает, что увеличение плотности тока короткого замыкания можно достичь путем расширения полосы адсорбции органического красителя. Кроме того, солнечные ячейки на основе сенсibilизатора **92** демонстрировали очень высокие значения напряжения холостого хода ( $V_{oc}$ ) и значение фотовольтаической эффективности 10.47%.

В работе<sup>258</sup> проводилось сравнение красителей, которые содержали *N*-бутилкарбазольный фрагмент в качестве донора, бензол и тиофен в качестве  $\pi$ -линкера, цианоакриловую и роданинуксусную кислоту в качестве концевой акцепторной группы. Соединения, имеющие цианакриловый фрагмент (соединения **93** и **94** в таблице 1), показывали более высокие значения фотовольтаической эффективности, чем аналогичные красители на основе роданинуксусной кислоты (соединения **95** и **96** в таблице 1), что продемонстрировало предпочтительность применения цианакриловой кислоты в качестве концевой группы. Также

было показано, что красители с тиофеновым циклом в качестве  $\pi$ -линкера имеют высокие адсорбционные максимумы и широкие полосы поглощения фотонов. Однако наличие бензольных колец приводило к значительному увеличению значений напряжения холостого хода ( $V_{oc}$ ). Высокое показание фотовольтаической эффективности ( $\eta = 5.40\%$ ) было получено для карбазольного производного, который содержал бензольное кольцо и цианакриловую концевую группу (соединение **94**).

При рассмотрении возможности создания промышленных солнечных батарей, которые удовлетворяли бы всем необходимым требованиям, следует иметь в виду, что усложнение молекулярного скелета сенсibilизаторов не всегда приводит к увеличению фотовольтаических характеристик солнечных ячеек. Так, в работе авторов<sup>259</sup> был получен краситель для DSSCs (соединение **99**, таблица 1) с относительно несложным строением, демонстрировавший значение  $\eta > 10\%$ . Такая солнечная ячейка была испытана на полупрозрачном модуле с активной площадью  $1750 \text{ см}^2$ , которая показала выход тока  $10.5 \text{ В} \cdot \text{м}^{-2}$ , что подтверждало ее высокий потенциал для использования в интегрированных в строительные материалы солнечных элементах (BIPV).

Таким образом, известные к настоящему времени данные свидетельствуют, что соединения типа D-A<sup>1</sup>- $\pi$ -A<sup>2</sup> на основе бензотиadiaзолов могут являться высокоэффективными и перспективными красителями для органических сенсibilизаторов.

### 1.3.2. 2,1,3-Бензокса(селена)диазольные сенсibilизаторы

Другими близкими аналогами 2,1,3-бензотиadiaзольной системы являются 2,1,3-бензоксадиазольный и 2,1,3-бензоселенадиазольный акцепторные билдинг блоки (A<sup>1</sup>), которые, также как и 2,1,3-бензотиadiaзол, имеют две электронодефицитные C=N связи. Теоретическими расчетами было показано, что бензоксадиазол обладал большей электроноакцепторной способностью, чем бензотиadiaзол,<sup>83,260</sup> что могло привести к большему батохромному сдвигу в спектре поглощения.

Действительно, по сравнению с бензотиadiaзольным циклом введение более сильного электроноакцепторного фрагмента – бензоксадиазола – приводило к большему батохромному сдвигу в спектре поглощения и особенно понижало энергии НВМО, что необходимо для улучшения эффективности поглощения света. Было показано, что введение *n*-гексилтиофенового заместителя позволяло увеличить фотовольтаическую эффективность ( $\eta$ ) до 8.61 % для красителя **101**.<sup>261</sup> Хотя авторы данной статьи надеялись, что на основе бензооксадиазольного кольца можно достичь более высоких фотовольтаических характеристик, чем для бензотиadiaзольных, все-таки фотовольтаические эффективности ( $\eta$ ) для бензоксадиазольных производных **102** и **103** (4.4% и 5.6%, соответственно, см. таблицу 2) не

превышали значения для бензотиадиазольных производных **90** и **97** (8.04% и 7.99%, соответственно, см. таблицу 1).

Было показано, что при использовании бензоселенадиазольного цикла наблюдалось уменьшение эффективности преобразования солнечного света в электричество; соответствующие значения были либо близки к производным БТД:  $\eta = 1.11\%$  для соединения **104** в сравнении с  $\eta = 1.15\%$  для соединения **77** (таблица 1), либо значительно ниже, как в случае двух других красителей:  $\eta = 2.91\%$  для вещества **105** и  $\eta = 7.14\%$  для вещества **106** в сравнении с  $\eta = 3.77\%$  для производного **76** и  $\eta = 10.3\%$  для производного **99** (Таблица 1). Таким образом, полученные данные позволяют сделать вывод, что замена БТД на соответствующие кислородные и селеновые аналоги приводит к ухудшению фотовольтаических характеристик.

**Таблица 2.** Значения фотовольтаической эффективности ( $\eta$ ) для органических сенситизаторов типа D-A<sup>1</sup>- $\pi$ -A<sup>2</sup>, содержащих в качестве дополнительного акцептора (A<sup>1</sup>) 2,1,3-бензокса(селена)диазольные блоки

| № | Шифр       | D                                                                      | $\pi$ -A <sup>2</sup> | X  | $\eta$<br>(%) |
|---|------------|------------------------------------------------------------------------|-----------------------|----|---------------|
| 1 | <b>101</b> |                                                                        |                       | O  | 8.61          |
| 2 | <b>102</b> |                                                                        |                       | O  | 4.4           |
| 3 | <b>103</b> |                                                                        |                       | O  | 5.6           |
|   |            | Ar = 4-(C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> |                       |    |               |
| 4 | <b>104</b> |                                                                        |                       | Se | 1.11          |

|   |     |  |  |         |
|---|-----|--|--|---------|
| 5 | 105 |  |  | Se 2.91 |
| 6 | 106 |  |  | Se 7.14 |

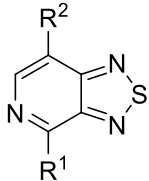
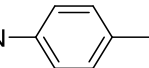
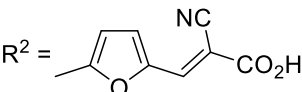
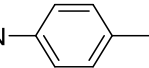
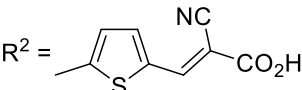
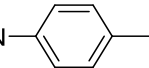
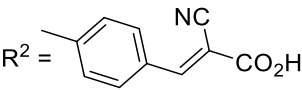
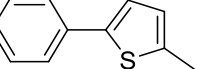
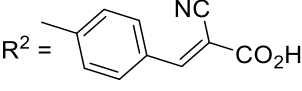
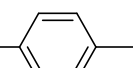
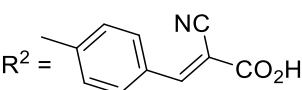
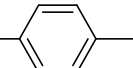
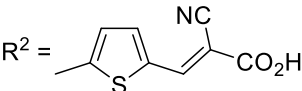
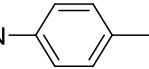
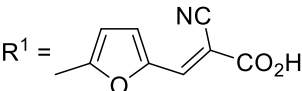
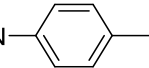
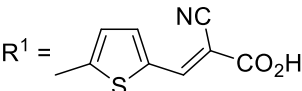
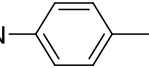
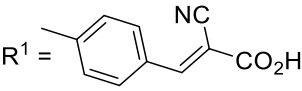
### 1.3.3. [1,2,5]Тиадиазоло[3,4-с]пиридиновые сенсibilizаторы

[1,2,5]Тиадиазоло[3,4-с]пиридиновый (ТП) блок также применялся для получения органических сенсibilizаторов и полимерных материалов, использующихся при конструировании органических солнечных ячеек.<sup>83,262</sup> Особенностью данного блока является то, что он обладает более сильными акцепторными свойствами, чем бензотиадиазольный. При введении [1,2,5]тиадиазоло[3,4-с]пиридинового блока в молекулы сенсibilizаторов наблюдалось смещение спектральной области поглощения света ближе к ИК области. Вторым преимуществом пиридинового блока перед БТД является возможность постадийного селективного введения донорных и акцепторных фрагментов. Первые исследования<sup>148</sup> показали, что введение [1,2,5]тиадиазоло[3,4-с]пиридинового блока изменяло значения энергий ВЗМО и НВМО и тем самым оказывало влияние на значения ширины запрещенной зоны.

Для изучения влияния строения красителя на его свойства были получены серии тиадиазолопиридинов **107-112** (с донорными фрагментами, расположенными ближе к атому азота пиридинового кольца) и **113-116** (с акцепторными заместителями, находящимися ближе к атому азота пиридинового цикла). Было показано, что красители обеих серий обладали существенным батохромным сдвигом в спектрах поглощения по сравнению с бензотиадиазолом. При сравнении фотовольтаических характеристик этих двух серий было обнаружено, что тиадиазолопиридины **107-112** имели более высокие значения напряжения холостого хода и плотности тока короткого замыкания и, как следствие, более высокие значения фотовольтаической эффективности, чем соединения **113-116**. Однако значения фотовольтаической эффективности не превышали 4.20%. Причиной тому<sup>263</sup> являлась значительная агрегация сенсibilizатора на поверхности  $\text{TiO}_2$  и возможность перехвата заряда.

Однако, сравнение значений фотовольтаической эффективности бензотиадиазольных производных (соединения **76**,  $\eta = 3.77\%$ ; **98**,  $\eta = 5.7\%$ ; **100**,  $\eta = 4.9\%$ ; **79**,  $\eta = 5.31\%$  в Таблице 1) и аналогичных по строению тиадиазолопиридиновых соединений (соединения **117**,  $\eta = 2.63\%$ ; **118**,  $\eta = 4.20\%$ ; **115**,  $\eta = 2.88\%$ ; **119**,  $\eta = 2.1\%$  в Таблице 3) показывает, что во всех случаях соединения на основе БТД имели более высокие фотовольтаические характеристики, чем вещества на основе тиадиазолопиридинового акцепторного блока.

**Таблица 3.** Значения фотовольтаической эффективности ( $\eta$ ) для органических сенсбилизаторов типа D-A<sup>1</sup>- $\pi$ -A<sup>2</sup>, содержащих в качестве дополнительного акцептора (A<sup>1</sup>) [1,2,5]тиадиазоло[3,4-с]пиридиновый (ТП) блок

| <div style="text-align: center;">  </div> |            |                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                       |               |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| №                                                                                                                          | Шифр       | D                                                                                                                                                                                                 | $\pi$ -A <sup>2</sup>                                                                                 | $\eta$<br>(%) |
| 1                                                                                                                          | <b>107</b> | R <sup>1</sup> = Ph <sub>2</sub> N-                                                                              | R <sup>2</sup> =    | 0.82          |
| 2                                                                                                                          | <b>108</b> | R <sup>1</sup> = Ph <sub>2</sub> N-                                                                              | R <sup>2</sup> =    | 1.16          |
| 3                                                                                                                          | <b>109</b> | R <sup>1</sup> = Ph <sub>2</sub> N-                                                                             | R <sup>2</sup> =   | 3.87          |
| 4                                                                                                                          | <b>110</b> | R <sup>1</sup> = Ph <sub>2</sub> N-                                                                            | R <sup>2</sup> =  | 3.06          |
| 5                                                                                                                          | <b>111</b> | R <sup>1</sup> = Ar <sub>2</sub> N- <br>Ar = 4-(C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | R <sup>2</sup> =  | 1.26          |
| 6                                                                                                                          | <b>112</b> | R <sup>1</sup> = Ar <sub>2</sub> N- <br>Ar = 4-(C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | R <sup>2</sup> =  | 0.69          |
| 7                                                                                                                          | <b>113</b> | R <sup>2</sup> = Ph <sub>2</sub> N-                                                                            | R <sup>1</sup> =  | 0.19          |
| 8                                                                                                                          | <b>114</b> | R <sup>2</sup> = Ph <sub>2</sub> N-                                                                            | R <sup>1</sup> =  | 0.78          |
| 9                                                                                                                          | <b>115</b> | R <sup>2</sup> = Ph <sub>2</sub> N-                                                                            | R <sup>1</sup> =  | 2.88          |

|    |     |                                                                                                                            |                                                                                       |      |
|----|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|------|
| 10 | 116 | $R^2 = \text{Ph}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$                                              | $R^1 = \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{C}(\text{NC})\text{CO}_2\text{H}$         | 1.06 |
| 11 | 117 | $R^2 = \text{Ph}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-$                                                                          | $R^1 = \text{C}_4\text{H}_3\text{S}-\text{CH}=\text{C}(\text{NC})\text{CO}_2\text{H}$ | 2.63 |
| 12 | 118 | $R^2 = \text{Ar}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-$<br>$\text{Ar} = 4-(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O})\text{C}_6\text{H}_4$ | $R^1 = \text{C}_4\text{H}_3\text{S}-\text{CH}=\text{C}(\text{NC})\text{CO}_2\text{H}$ | 4.20 |
| 13 | 119 | $R^1 = \text{Indole-3-yl}-p\text{-Tol}$                                                                                    | $R^2 = \text{C}_4\text{H}_3\text{S}-\text{CH}=\text{C}(\text{NC})\text{CO}_2\text{H}$ | 2.1  |

#### 1.4. Заключение

Таким образом, на сегодняшний день получен широкий спектр различных соединений для сенсibilизированных красителем солнечных ячеек. Главным преимуществом безметалльных красителей перед металлоорганическими сенсibilизаторами является их невысокая стоимость и возможность их внедрения в практическое использование. В настоящем литературном обзоре показано влияние различных функциональных групп на фотовольтаические характеристики сенсibilизаторов. Переход от стратегии дизайна молекул типа D- $\pi$ -A к D-A<sup>1</sup>- $\pi$ -A<sup>2</sup> за счет введения дополнительного акцепторного билдинг-блока привел к увеличению фотовольтаических характеристик солнечных ячеек. В настоящее время не существует надежных методов расчета фотовольтаической эффективности солнечных ячеек, поэтому сложно определить, какие соединения необходимо синтезировать для получения высокоэффективных солнечных ячеек. Тем не менее, сегодня становится очевидно то, что для улучшения фотовольтаических характеристик солнечных ячеек необходимо исследовать новые акцепторные блоки (A<sup>1</sup>). Проведенные в 2015 г. расчеты показали,<sup>264</sup> что одним из перспективных направлений исследований в области фотоактивных материалов являлся синтез структур типа D-A<sup>1</sup>- $\pi$ -A<sup>2</sup>, в которых в качестве внутренних акцепторных блоков (A<sup>1</sup>) могли выступать [1,2,5]окса(селена)диазоло[3,4-с]пиридины и 1,2,5-халькогенадиазоло[3,4-d]пиридазины (халькоген = кислород, сера, селен). Поэтому синтез дигалогенпроизводных этих систем, изучение их химических свойств и определение возможности получения на их основе новых фотовольтаических материалов с высокой производительностью является актуальной задачей с большой теоретической значимостью и важным прикладным аспектом.

## 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ\*

Данный раздел диссертационной работы посвящен разработке новых способов получения неописанных ранее в литературе акцепторных билдинг-блоков на основе 1,2,5-халькогенадиазолов, конденсированных с пиридиновым и пиридазиновым гетероциклами, а также исследованию их химических свойств с целью синтеза новых перспективных материалов для сенсibilизированных красителем солнечных ячеек и органических светодиодов.

### 2.1. Синтез 4,7-дибром[1,2,5]окса(селена)халькогенадиазоло[3,4-с]пиридинов (2,3) и 4,7-дигалоген[1,2,5]халькогенадиазоло[3,4-*d*]пиридазинов (4-6(a,b))

К началу выполнения нашей работы среди 1,2,5-халькогенадиазолов, конденсированных с пиридиновым и пиридазиновым циклами, был исследован только 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-с]пиридин **1**. Поэтому значительный интерес представляли синтез и исследование химических свойств неописанных ранее 4,7-дибром[1,2,5]окса-, селенадиазоло[3,4-с]пиридинов **2,3** и 4,7-дигалоген[1,2,5]халькогенадиазоло[3,4-*d*]пиридазинов **4-6(a,b)** (халькоген = кислород, сера, селен) (Рис. 1).

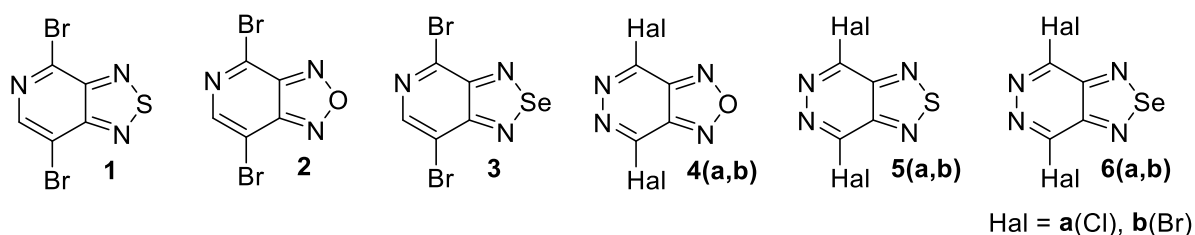


Рис. 1

#### 2.1.1. Синтез 4,7-дибром[1,2,5]халькогенадиазоло[3,4-с]пиридинов (2,3)

##### 2.1.1.1. Синтез [1,2,5]оксадиазоло[3,4-с]пиридина (10) и исследование реакций его бромирования

Ретросинтетический анализ показал, что наиболее подходящим исходным соединением для получения [1,2,5]оксадиазоло[3,4-с]пиридина **10** может быть соответствующий *N*-оксид **9**, синтез которого из 4-азидо-3-нитропиридина описан в литературе.<sup>265</sup> Однако данный подход имел существенный недостаток: необходимость использования взрывоопасного 4-азидо-3-нитропиридина, что могло бы затруднять наработку 3-оксида [1,2,5]оксадиазоло[3,4-с]пиридина **9** в необходимых количествах. Поэтому нами была исследована альтернативная возможность формирования фуроксанового цикла из 4-амино-3-нитропиридина **8** (Схема 1).

\* В этой главе используется независимая нумерация соединений, схем, таблиц и рисунков

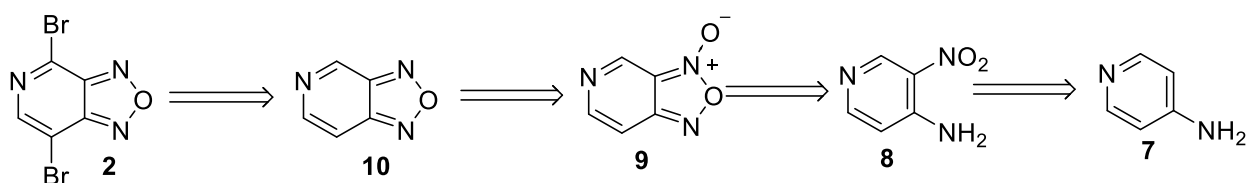


Схема 1

Синтез 4-амино-3-нитропиридина **8** был осуществлен по литературной методике<sup>266</sup> из коммерчески доступного 4-аминопиридина **7** путем его нитрования смесью  $\text{HNO}_3(\text{конц.})/\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.})$  (Схема 2).

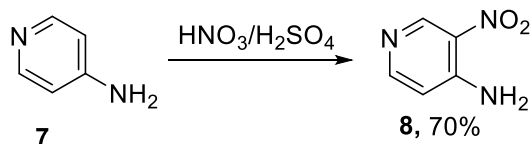
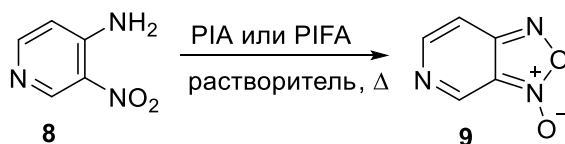


Схема 2

Несмотря на то, что для образования фуроксанового цикла из *орто*-аминонитрофрагмента в ароматических и гетероциклических соединениях могут быть использованы различные реагенты – гипохлорит и гипобромит натрия, (диацетоксиод)бензол ((PhI(OAc)<sub>2</sub>), PIA) и [бис(трифторацетокси)иод]бензол ((PhI(OC(O)CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), PIFA) и ряд других.<sup>267</sup> Наиболее широко используемыми и перспективными из этого ряда нам представлялись последние два. Изучение реакции аминонитропиридина **8** с PIA и PIFA показало, что результат взаимодействия зависит не только от используемого реагента, но и от растворителя (Таблица 1).

Таблица 1. Взаимодействие 4-амино-3-нитропиридина **8** с PIA и PIFA



| № | Реагент<br>(ммоль) | Растворитель  | Время (ч) | Температура<br>реакции (°C) | Выход<br><b>9</b> (%) |
|---|--------------------|---------------|-----------|-----------------------------|-----------------------|
| 1 | PIFA (1.1 ммоль)   | бензол        | 4         | 80                          | 40                    |
| 2 |                    | ацетонитрил   | 4         | 81                          | 30                    |
| 3 | PIA (1.1 ммоль)    | <b>бензол</b> | <b>4</b>  | <b>80</b>                   | <b>74</b>             |
| 4 |                    | ацетонитрил   | 4         | 81                          | 30                    |
| 5 |                    | ацетон        | 4         | 56                          | 50                    |

Как видно из табл. 1, наибольший выход пиридофуроксана **9** (74%) был получен при применении PIA в бензоле, причем для завершения реакции требовался небольшой избыток

реагента и кипячение в течение 4 ч (Таблица 1, опыт 3). Строение пиридофуроксана **9** было подтверждено методами ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{14}\text{N}$ , а также масс-спектрометрии высокого разрешения (в литературе отсутствовали его спектральные характеристики). Установлено, что соединение являлось неустойчивым даже при комнатной температуре.

Восстановление пиридофуроксана **9** трифенилфосфином в хлористом метиле приводит к образованию неопisanного в литературе [1,2,5]оксадиазола[3,4-с]пиридина **10** с высоким выходом (78%) (Схема 3). К сожалению, оказалось, что пиридофуразан **10**, как и пиридофуроксан **9**, являлся нестабильным соединением с т. пл. 28 °С. Несмотря на это, нам удалось доказать его строение с помощью данных элементного анализа, ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{14}\text{N}$ , масс-спектрометрии, а также масс-спектрометрии высокого разрешения.

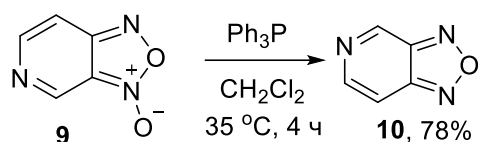


Схема 3

Для получения новых материалов для органической фотовольтаики на основе [1,2,5]оксадиазола[3,4-с]пиридина **10** необходимо было синтезировать его 4,7-дибром производное **2**. С этой целью нами были исследованы реакции бромирования фуразана **10** различными бромирующими агентами. Попытки ввести атомы брома в фуразан **10** под действием молекулярного брома в среде уксусной или бромистоводородной кислот или при помощи *N*-бромсукцинимиды в хлороформе не приводили к желаемому результату в связи с быстрым разложением исходного соединения **10** (Схема 4).

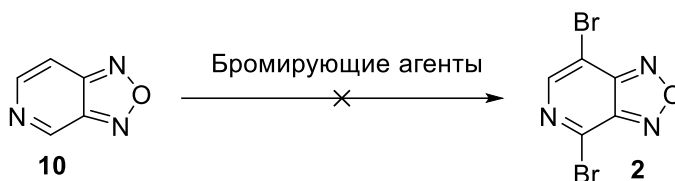


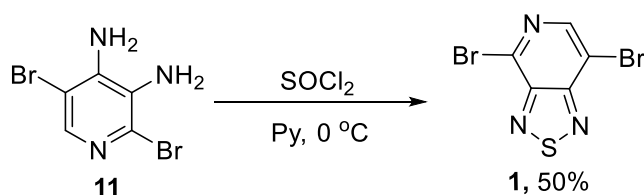
Схема 4

Таким образом, нами разработан безопасный метод синтеза [1,2,5]оксадиазола[3,4-с]пиридина **10** из коммерчески доступного 4-аминопиридина **7**, однако это соединение оказалось недостаточно устойчивым для получения его 4,7-дибромпроизводного.

#### 2.1.1.2. Синтез 4,7-дибром[1,2,5]тиа- и селенадиазола[3,4-с]пиридинов **1,3**

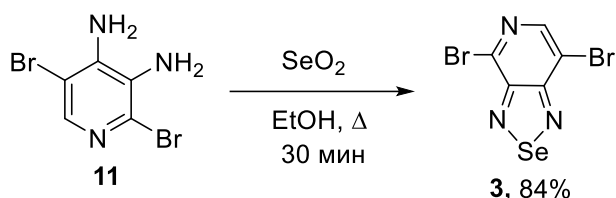
Описанный в литературе 2,5-дибром-3,4-диаминопиридин **11** может служить исходным соединением для получения 4,7-дибром[1,2,5]тиа- и селенадиазола[3,4-с]пиридинов **1, 3**. Синтез 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазола[3,4-с]пиридина **1** был осуществлен по литературной методике из

2,5-дибром-3,4-диаминопиридина **11** под действием тионилхлорида в пиридине с выходом 50% (Схема 5).<sup>101</sup>



**Схема 5**

Диамин **11** был исследован в реакции с диоксидом селена. Нами было показано, что при кратковременном кипячении в этаноле в течение 30 мин происходило образование 4,7-дибром[1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридина **3** с выходом 84% (Схема 6). Увеличение продолжительности кипячения вело к медленному разложению целевого дибромиды **11** с образованием смеси неидентифицируемых соединений.



**Схема 6**

В процессе работы по этому направлению нами был обнаружен патент 2013 года,<sup>107</sup> в котором авторы приводили способ получения 4,7-дибром[1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридина **3** из диамин **11** под действием диоксида селена при кипячении в водном этаноле в течение 3 часов. Выход целевого продукта **3**, согласно их данным, составлял лишь 67%.

Таким образом, нам удалось увеличить выход реакции получения 4,7-дибром[1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридина **3** и получить целевые дибромиды **1,3**, которые являются важными исходными соединениями для получения на их основе перспективных материалов для органической фотовольтаики.

### 2.1.2. Синтез 4,7-дигалоген[1,2,5]халькогенадиазоло[3,4-*d*]пиридазинов **4-6a,b** (халькоген = кислород, сера, селен)

Данный раздел посвящен разработке методов синтеза неописанных в литературе 4,7-дибром[1,2,5]халькогенадиазоло[3,4-*d*]пиридазинов **4-6a,b** (халькоген = кислород, сера, селен).

#### 2.1.2.1. Разработка методов синтеза 4,7-дигалоген[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*d*]пиридазинов **4a,b**

4,7-Дигалоген[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*d*]пиридазины **4a,b** являются неописанными в литературе соединениями, которые потенциально могут быть использованы в качестве перспективных центральных акцепторных блоков. Ретросинтетический анализ показал, что наиболее подходящим соединением для синтеза неописанных в литературе 4,7-

дигалоген[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*d*]пиридазинов **4a,b** может являться 5,6-дигидро[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4,7-дион **12**, который, в свою очередь, может быть получен из дикарбогидразида 1,2,5-оксадиазол-3,4-дикарбоновой кислоты **13**. Синтез соединения **13** осуществляли в четыре стадии по литературным методикам из коммерчески доступного диметилглиоксима **14**: взаимодействием диметилглиоксима **14** с янтарным ангидридом **15** был синтезирован 3,4-диметил-1,2,5-оксадиазол **16**,<sup>268</sup> окисление которого при помощи оксида хрома (VI) в серной кислоте приводило к образованию 1,2,5-оксадиазоло-3,4-дикарбоновой кислоты **17** с высоким выходом.<sup>269</sup> Реакцией этерификации под действием тионилхлорида в этаноле был получен диэтиловый эфир 1,2,5-оксадиазол-3,4-дикарбоновой кислоты **18** с высоким выходом.<sup>270</sup> взаимодействие которого с гидразингидратом приводило к получению дикарбогидразида 1,2,5-оксадиазол-3,4-дикарбоновой кислоты **13** с количественным выходом (Схема 7).<sup>270</sup>

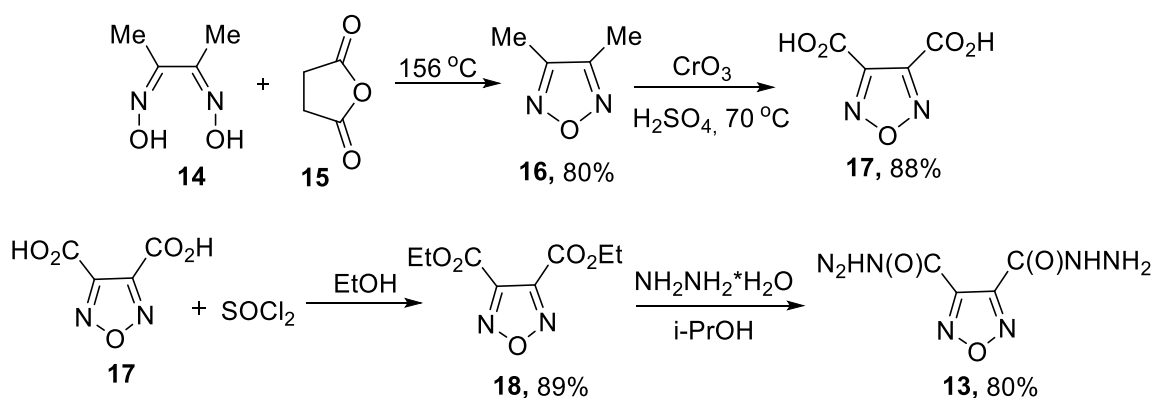
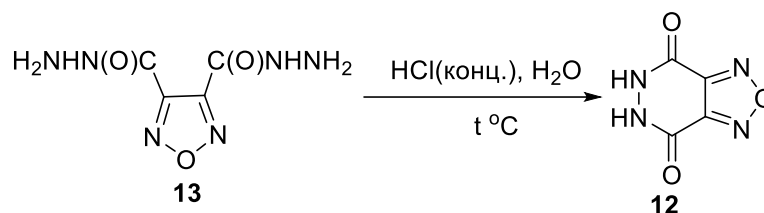


Схема 7

Нами была исследована реакция замыкания пиридазинового цикла в дикарбогидразиде 1,2,5-оксадиазол-3,4-дикарбоновой кислоты **13** под действием соляной кислоты с целью получения 5,6-дигидро[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4,7-диона **12**. Было показано, что образование диона **12** осложнялось его разложением в ходе реакции. С помощью тонкослойной хроматографии нами было установлено, что бис-гидразид **13** полностью вступал в химическую реакцию с соляной кислотой за 3 часа. Однако при этом выход целевого диона **12** составлял лишь 15% (Таблица 2, опыт 3). Наилучший выход [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4,7-диона **12** был получен при нагревании реакционной массы в течение 1 часа при 75 °С. Выход целевого диона **12** составил 41% (Таблица 2, опыт 1). Уменьшение температуры реакционной среды с 75 до 60 °С не приводило к увеличению выхода целевого продукта **12** (Таблица 2, опыт 4), а повышение температуры до 90 °С приводило к еще более быстрому разложению последнего (Таблица 2, опыт 5). Строение [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4,7-диона **12** было доказано при помощи ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, масс-спектрометрии, а также масс-спектрометрии высокого разрешения.

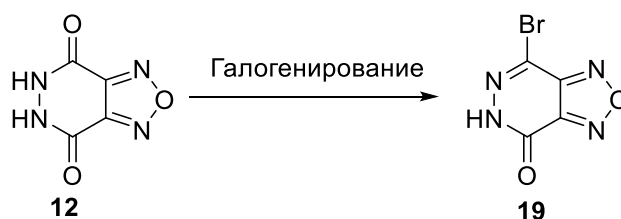
**Таблица 2.** Исследование взаимодействия дикарбогидрозида 1,2,5-оксадиазол-3,4-дикарбоновой кислоты **13** с соляной кислотой



| № | Время (ч) | Температура реакции (°C) | Выход (%) |    |
|---|-----------|--------------------------|-----------|----|
|   |           |                          | 12        | 13 |
| 1 | 1         | 75                       | 41        | 20 |
| 2 | 2         | 75                       | 25        | 12 |
| 3 | 3         | 75                       | 15        | 0  |
| 4 | 1         | 60                       | 39        | 25 |
| 5 | 1         | 90                       | 28        | 18 |

Полученный [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4,7-дион **12** был исследован в реакциях галогенирования с такими реагентами как оксихлорид фосфора ( $\text{POCl}_3$ ), оксидбромид фосфора ( $\text{POBr}_3$ ), трибромид фосфора ( $\text{PBr}_3$ ), пентахлорид фосфора ( $\text{PCl}_5$ ), пентабромид фосфора ( $\text{PBr}_5$ ) как в присутствии, так и в отсутствии растворителей. Нами было показано, что реакции галогенирования проходили с разложением исходного диона **12** вне зависимости от температуры реакционной среды и природы реагентов. Единственным продуктом, который нам удалось выделить, оказался 7-бром-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4(5H)-он **19**, полученный с выходом 4 и 8% под действием  $\text{POBr}_3$  или  $\text{PBr}_5$ , соответственно (Таблица 3, опыты 7, 10), строение которого было доказано с помощью данных ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , масс-спектрометрии, а также с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения.

**Таблица 3.** Исследование реакций галогенирования диона **12**



| №         | Реагент                             | Растворитель | Время реакции (ч) | Температура реакции (°C) | Продукты реакции, выход (%) |
|-----------|-------------------------------------|--------------|-------------------|--------------------------|-----------------------------|
| 1         | POCl <sub>3</sub>                   | -            | 6                 | 90-105                   | Разложение                  |
| 2         | POCl <sub>3</sub>                   | ДМФА         | 6                 | 90-105                   | Разложение                  |
| 3         | POCl <sub>3</sub>                   | пиридин      | 6                 | 90-105                   | Разложение                  |
| 4         | POCl <sub>3</sub> /PCl <sub>5</sub> | -            | 7                 | 105                      | Разложение                  |
| 5         | PCl <sub>5</sub>                    | -            | 7                 | 105                      | Разложение                  |
| 6         | PBr <sub>3</sub>                    | -            | 7                 | 105                      | Нет реакции                 |
| 7         | <b>POBr<sub>3</sub></b>             | -            | <b>7</b>          | <b>105</b>               | <b>19, (5%)</b>             |
| 8         | POBr <sub>3</sub>                   | ДМФА         | 7                 | 105                      | Разложение                  |
| 9         | POBr <sub>3</sub>                   | Пиридин      | 7                 | 105                      | Разложение                  |
| <b>10</b> | <b>PBr<sub>5</sub></b>              | -            | <b>7</b>          | <b>105</b>               | <b>19, (8%)</b>             |

Поскольку галогенирование диона **12** не приводило к образованию дигалогенидов **4a,b**, то нами была предложена альтернативная ретросинтетическая схема синтеза, включающая формирование оксадиазольного цикла из 4-амино-3,6-дигалоген-5-нитропиридазинов **20a,b** (Схема 8).

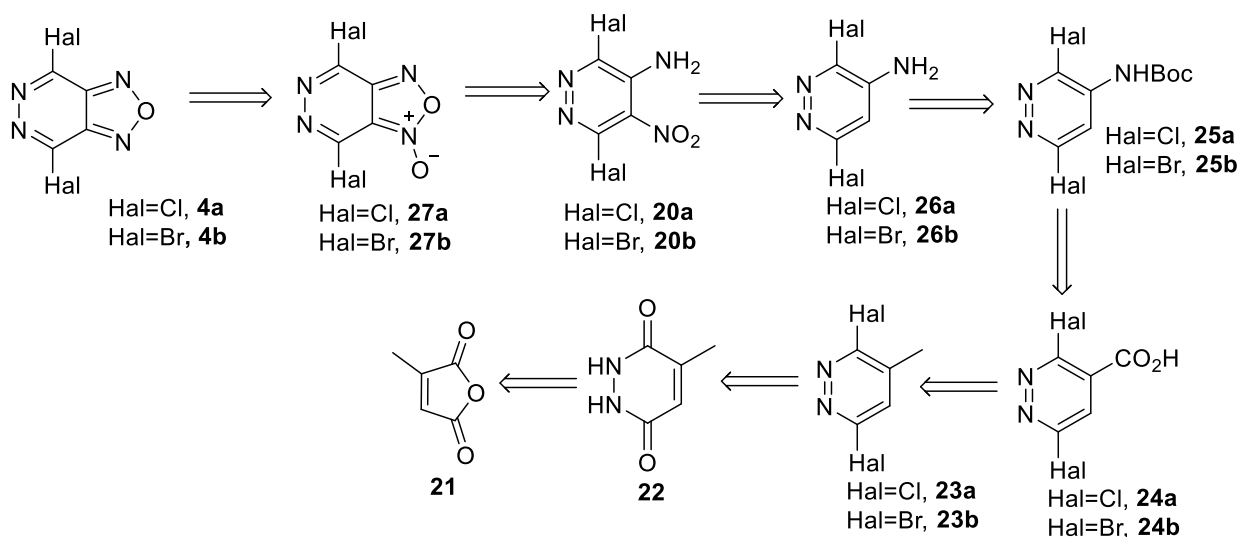


Схема 8

Синтез описанного в литературе 4-амино-3,6-дихлор-5-нитропиридазина **20a** осуществляли в 6 стадий, включающих замыкание пиридазинового цикла из коммерчески доступного цитраконового ангидрида **21** под действием гидразинсульфата, хлорирование полученного 4-метилпиридазин-3,6-диона **22** при помощи оксихлорида фосфора с получением

3,6-дихлор-4-метилпиридазина **23a**, окисление метильной группы до карбоксильной под действием оксида хрома (III) в среде серной кислоты, перегруппировку Шмидта с участием дифенилфосфорилазида (DPPA), триэтиламина и *трет*-бутилового спирта в диоксане с получением Вос-производного **25a**, снятие защитной группы при помощи трифторуксусной кислоты, нитрование полученного 4-амино-3,6-дихлорпиридазина **26a** с образованием 4-амино-3,6-дихлор-5-нитропиридазина **20a** (Схема 9).<sup>271,272</sup>

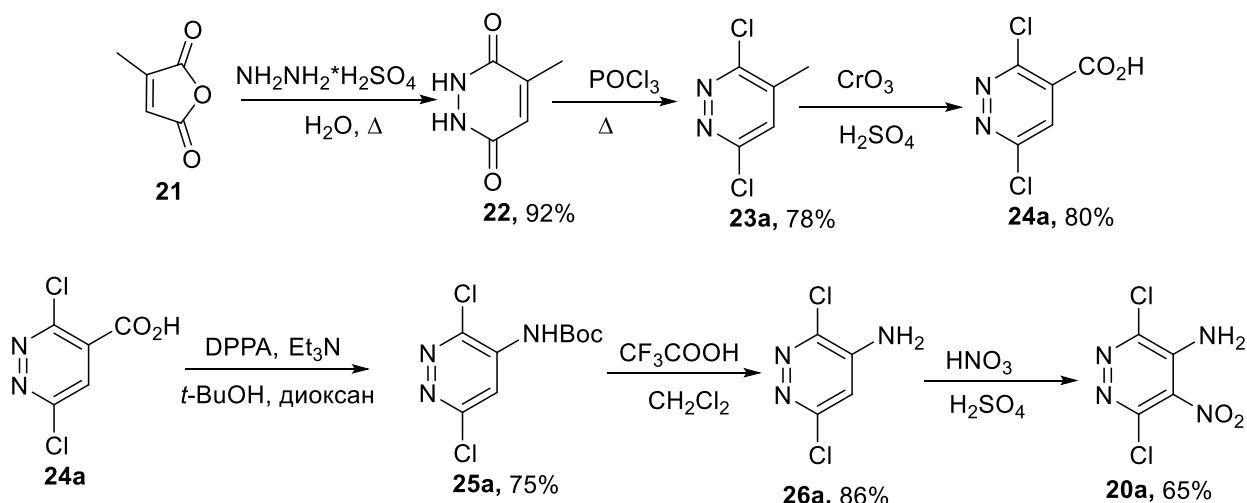


Схема 9

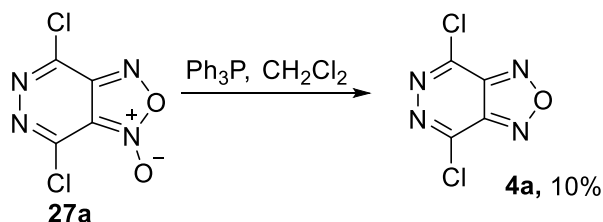
Нами были исследованы различные условия замыкания фуроксанового цикла в 4-амино-3,6-дихлор-5-нитропиридазине **20a** с использованием таких окислителей как (диацетоксиiodo)бензол и [бис(трифторацетокси)iodo]бензол. Было установлено, что природа окислителя и растворителя, а также температура реакционной среды значительно влияли на выход желаемого дихлорида **27a**. Полученные результаты представлены в таблице 4. Было показано, что при комнатной температуре реакция между пиридазином **20a** и PIA в бензоле не протекала. При нагревании реакционной смеси происходило образование целевого продукта **27a**. Однако оказалось, что соединение **27a** является неустойчивым не только при повышенной, но даже при комнатной температуре. Наилучший выход был достигнут при кипячении реакционной смеси в бензоле в течение 2 часов (Таблица 4, опыт 2). Использование других растворителей с более высокими (Таблица 4, опыт 4) или более низкими (Таблица 4, опыт 5) температурами кипения не приводили к увеличению выхода фуроксана **27a**. Неожиданно для нас оказалось, что PIFA, как более сильный окислитель, очень медленно реагировал с пиридазином **20a** (Таблица 4, опыт 6). Несмотря на то, что 4,7-дихлор[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*d*]пиридазин 1-оксид **27a** оказался нестабильным химическим соединением, нам удалось охарактеризовать его при помощи данных элементного анализа, ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , а также с помощью хромато-масс спектрометрии.

**Таблица 4.** Реакции 4-амино-3,6-дихлор-5-нитропиридазина **20a** с окислителями



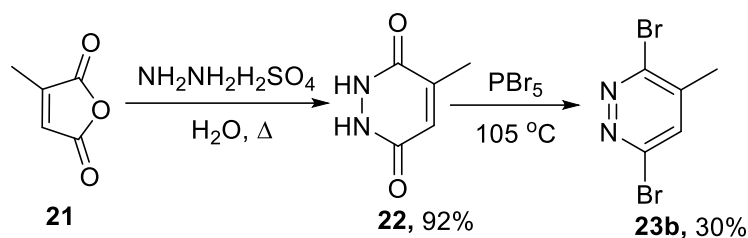
| № | Растворитель  | Реагент (ммоль)     | Темп. (°C) | Время (ч) | Выход (%)  |            |
|---|---------------|---------------------|------------|-----------|------------|------------|
|   |               |                     |            |           | <b>27a</b> | <b>20a</b> |
| 1 | Бензол        | PIA(1 ммоль)        | 80         | 1         | 45         | 30         |
| 2 | <b>Бензол</b> | <b>PIA(1 ммоль)</b> | <b>80</b>  | <b>2</b>  | <b>65</b>  | <b>10</b>  |
| 3 | Бензол        | PIA(1 ммоль)        | 80         | 3         | 50         | 5          |
| 4 | Толуол        | PIA(1 ммоль)        | 110        | 2         | 10         | 20         |
| 5 | Ацетон        | PIA(1 ммоль)        | 56         | 2         | 15         | 25         |
| 6 | Бензол        | PIFA(1 ммоль)       | 80         | 2         | 5          | 70         |

Полученный фуросан **27a** был введен в реакцию восстановления с трифенилфосфином в хлористом метиле (Схема 10). В результате был получен 4,7-дихлор[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*d*]пиридазин **4a**, который, к сожалению, оказался крайне нестабильным соединением, разлагающимся в течение нескольких часов, образуя смесь неидентифицируемых веществ. Однако нам удалось получить для него некоторые спектральные характеристики в том числе спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  и хромато-масс спектр, которые позволили доказать строение данного неустойчивого соединения.



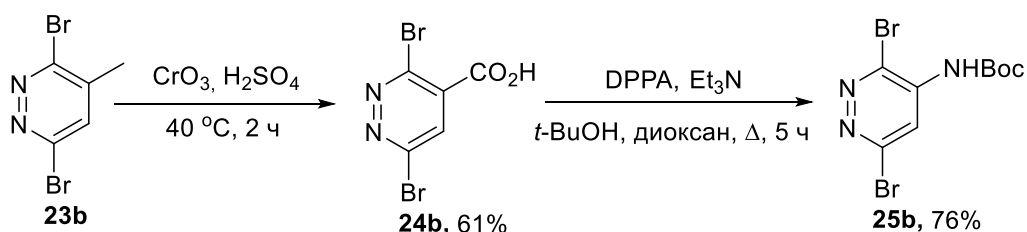
**Схема 10**

Поскольку 4,7-дихлор[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*d*]пиридазин **4a** оказался крайне нестойким веществом, то наши усилия были направлены на получение дибромсодержащего аналога **4b**. Синтез неопisanного в литературе 4-амино-3,6-дибром-5-нитропиридазина **20b** осуществлялся в шесть стадий. По литературным методикам нами был синтезирован 3,6-дибром-4-метилпиридазин **23b** из цитраконового ангидрида **21** с последующим бромированием 4-метилпиридазин-3,6-диона **22** (Схема 11).<sup>271,273</sup>



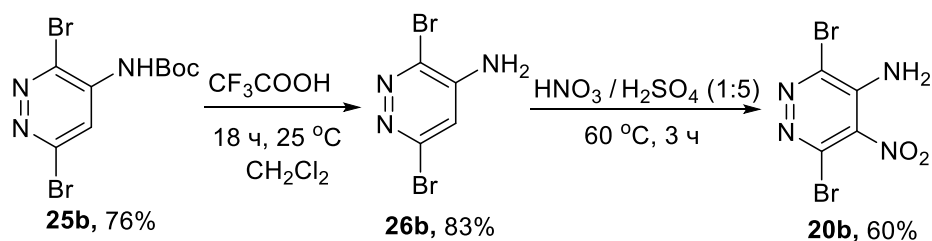
**Схема 11**

Установлено, что для окисления метильной группы 3,6-дибром-4-метилпиридазина **23b** до карбоксильной под действием оксида хрома (VI) в кислых условиях необходимо нагревание реакционной смеси до 40 °С в течение 2 часов. Далее кислота **24b** была исследована в реакции Шмидта с участием дифенилфосфорилазида (DPPA). Было показано, что для превращения карбоновой кислоты **24b** в Вос-производное **25b** необходимо кипячение реакционной смеси в течение пяти часов. Выход полученного производного **25b** составил 76% (Схема 12)



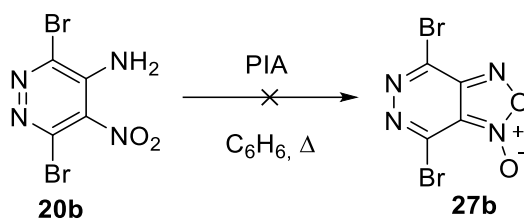
**Схема 12**

Далее нами была изучена реакция снятия Вос-защиты под действием трифторуксусной кислоты. Было установлено, что для завершения химической реакции необходимо 18 часовое перемешивание реакционной смеси в хлористом метиле при комнатной температуре. В результате нами был получен 4-амино-3,6-дибромпиридазин **26b** с высоким выходом. Для введения нитрогруппы в молекулу амина **26b** нами была применена реакция нитрования под действием смеси азотной и серной кислот в соотношении (1:5). Было показано, что при 60 °С в течение 3 часов происходило полное исчезновение исходного амина **26b** с образованием ключевого 4-амино-3,6-дибром-5-нитропиридазина **20b** с умеренным выходом (Схема 13).



**Схема 13**

Однако исследование реакции окисления 4-амино-3,6-дибром-5-нитропиридазина **20b** PIA в бензоле, показало, что образования фуроксана **27b** не происходило. После исчезновения амина **20b** образовывалась смесь продуктов, из которой нам не удалось выделить целевое соединение - 1-оксид 4,7-дибром[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **27b** (Схема 14).



**Схема 14**

Таким образом, нами было показано, что 4,7-дихлор[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*d*]пиридазин **4a** является крайне нестабильным соединением, который не может быть использован в качестве билдинг-блока для получения перспективных материалов. Кроме того, нами установлено, что замыкание фуросанового цикла из 4-амино-3,6-дибром-5-нитропиридазина **20b** не происходило из-за нестабильности амина **20b** в условиях реакции окисления.

#### 2.1.2.2. Синтез 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **5b**

[1,2,5]Тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазины являются хорошо известным классом гетероциклических соединений. По данным поиска в системах SciFinder и Reaxys оказалось, что описано около 50 соединений этого ряда. Среди 4,7-дигалоген[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазинов, которые представляют интерес для получения различных фотовольтаических материалов, известно только дихлорпроизводное **5a**, синтез которого был описан из 5,6-дигидро[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4,7-диона **28** под действием оксихлорида фосфора.<sup>274</sup> К сожалению, для дихлорпроизводного **5a** в литературе не представлены ни спектральные, ни аналитические данные, которые могли бы подтвердить его строение.

5,6-Дигидро[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4,7-дион **28** синтезировали в шесть стадий из диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты **29** и тритиазилтрихлорида **30**.<sup>275-279</sup> Тритиазилтрихлорид **30** был получен из тетранитрида тетрасеры **31**, синтез которого осуществляли из коммерчески доступного монохлорида серы **32** под действием газообразного хлора и последующей реакцией с газообразным аммиаком. Диметиловый эфир ацетилендикарбоновой кислоты **29** вводился в реакцию с тритиазилтрихлоридом **30** с образованием диметилового эфира 1,2,5-тиадиазоло-3,4-дикарбоновой кислоты **33** с выходом 84%. Полученный эфир реагировал с гидразингидратом с образованием дикарбогидразида 1,2,5-тиадиазол-3,4-дикарбоновой кислоты **34**. Замыкание пиридазинового цикла осуществляли под действием разбавленной соляной кислоты из бис-гидразида **34** с образованием 5,6-дигидро[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4,7-диона **28** (Схема 15).

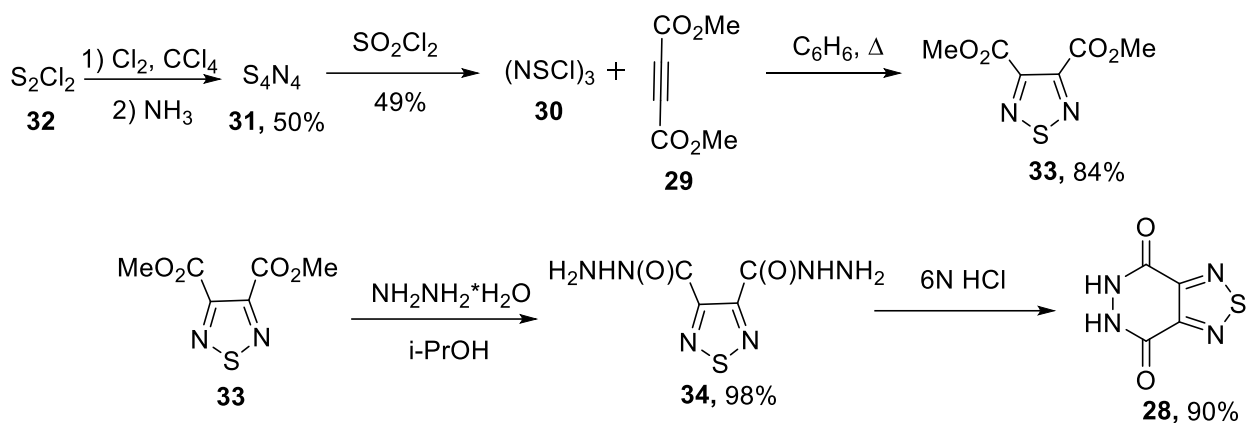


Схема 15

Недостатками данного синтетического подхода являются общий невысокий выход продукта **28** – 16% в расчете на коммерчески доступный моноклорид серы **32**, применение взрывоопасного соединения тетранитрида тетрасеры **31** и высокотоксичного и неудобного в обращении хлора. Поэтому мы разработали более безопасный и эффективный метод синтеза 5,6-дигидро[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4,7-диона **28** из коммерчески доступного 2,3-диаминомалеонитрила **35** в 5 стадий. Неописанной в литературе являлась только стадия реакции этерификации дикарбоновой кислоты **36** до диметилового эфира **33** (Схема 16).

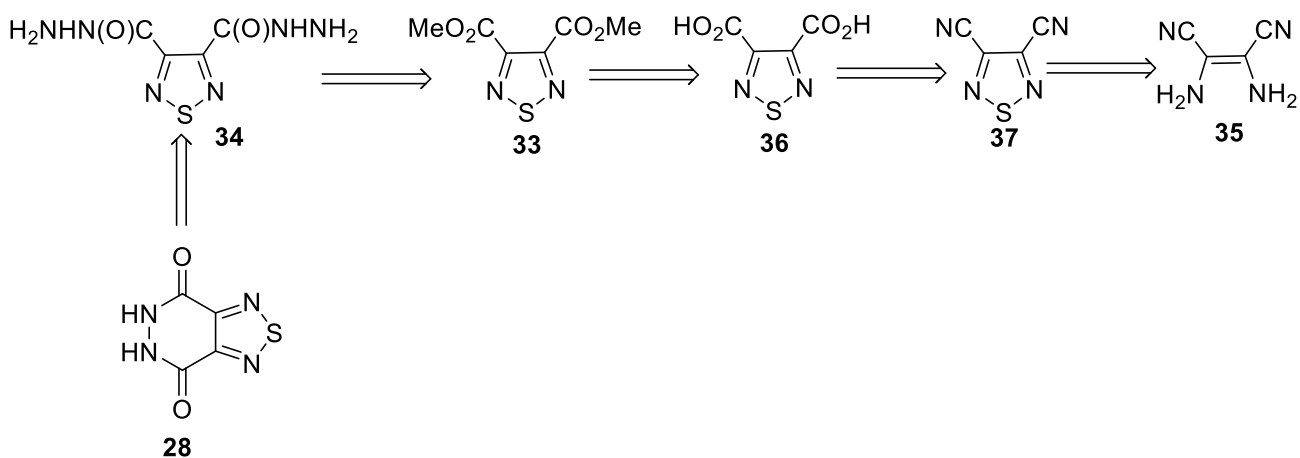


Схема 16

Синтез 1,2,5-тиадиазол-3,4-дикарбоновой кислоты **36** проводили из 1,2,5-тиадиазол-3,4-дикарбонитрила **37**, полученного по литературной методике из 2,3-диаминомалеонитрила **35** под действием тионилхлорида в ацетонитриле.<sup>280</sup> При воспроизведении литературной методики гидролиза динитрила **37** до дикарбоновой кислоты **36** под действием водного раствора щелочи<sup>280</sup> нам удалось выделить целевой продукт **36** с выходом лишь 6%. Поэтому нами была оптимизирована эта стадия путем проведения реакции с 6N раствором соляной кислоты, что позволило значительно увеличить выход продукта **36** до 90%. Реакция этерификации дикарбоновой кислоты **36** до диметилового эфира 1,2,5-тиадиазол-3,4-дикарбоновой кислоты **33** ранее не была описана в литературе. Нами было показано, что при использовании

тионилхлорида в кипящем метаноле в течение 4 часов происходило полное превращение дикарбоновой кислоты **36** в целевой эфир **33** с высоким выходом (Схема 17). Полученный диэфир **33** был введен в реакцию с гидразингидратом с образованием дикарбогидразида 1,2,5-тиадиазол-3,4-дикарбоновой кислоты **34** с последующим замыканием пиридазинового цикла в целевой дион **28** с помощью соляной кислоты.

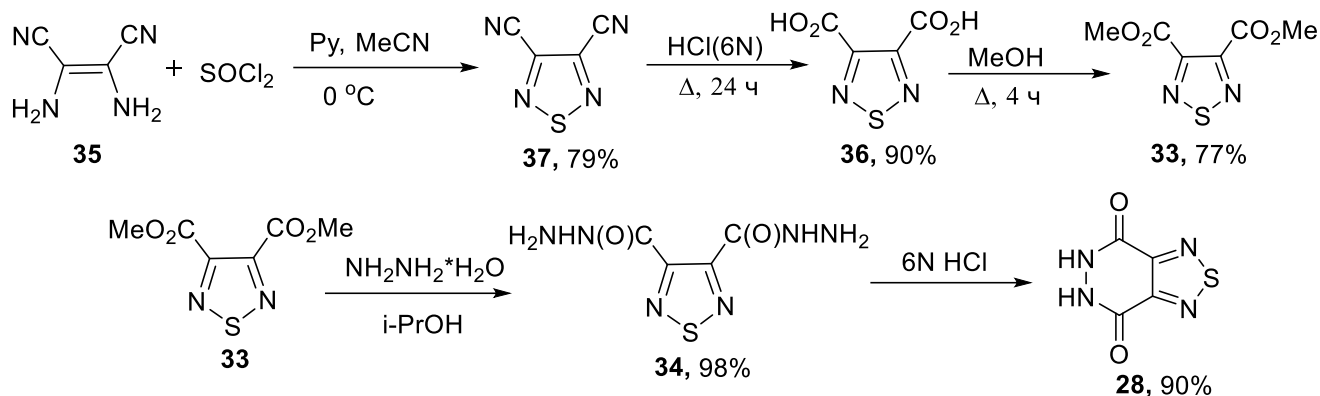
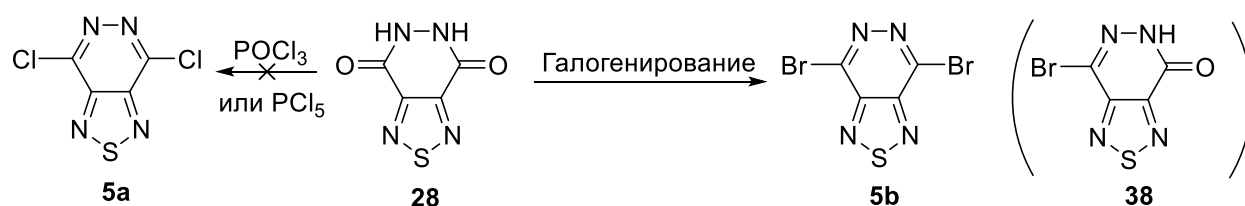


Схема 17

Нами были предприняты попытки синтеза дихлорида **5a** из 5,6-дигидро[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4,7-диона **28** под действием оксихлорида фосфора по литературной методике.<sup>278</sup> Было показано, что соединение **5a** является неустойчивым и не может быть выделено в индивидуальном виде из реакционной смеси. Попытки проведения реакции с участием более сильного хлорирующего агента – пентахлорида фосфора (PCl<sub>5</sub>) – также не привели к желаемому результату из-за неустойчивости соединения **5a**. Мы предположили, что неописанный в литературе 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин **5b** будет более стабильным соединением, поэтому мы исследовали возможность его синтеза из 5,6-дигидро[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина-4,7-диона **28** под действием бромлирующих агентов (POBr<sub>3</sub>, PBr<sub>5</sub>, PBr<sub>3</sub>). Было обнаружено, что природа бромлирующего реагента и температура реакционной среды существенно влияли на выход целевого дибромпроизводного **5b**. При комнатной температуре ни один из этих реагентов не реагировал с дионом **28**. Было показано, что PBr<sub>3</sub> практически не вступал в реакцию даже при более высоких температурах. Так, небольшое количество дибромиды **5b** было выделено после нагревания при 110 °C в течение четырех часов (Таблица 5, опыт 4). Более высокие результаты были получены с использованием POBr<sub>3</sub>. Длительный нагрев реакционной смеси при 110 °C приводил к образованию целевого дибромпроизводного **5b** с умеренным выходом (Таблица 5, опыт 12). Однако из реакционной смеси были выделены значительные количества монобромпроизводного **38** и диона **28** (Таблица 5, опыты 10-12). Следует отметить, что увеличение температуры реакционной смеси от 110 до 130 °C не приводило к существенному увеличению выхода целевого дибромиды **5b**. Использование органических растворителей

(бензола или ДМФА) также оказывало незначительное влияние: выходы целевого соединения практически не изменялись (Таблица 5, опыт 14,15). Наилучший выход был достигнут с использованием самого сильного бромлирующего реагента – пентабромида фосфора (PBr<sub>5</sub>). Тщательное исследование условий реакций позволило достичь выхода 75% путем нагревания реакционной смеси при 105 °С в течение 9 ч (Таблица 5, опыт 23). Наряду с целевым соединением **5b** нами были выделены небольшие количества моно-производного **38**, образование которого можно объяснить частичным гидролизом целевого соединения **5b** во время обработки реакционной смеси.

**Таблица 5.** Исследование реакций бромирования 5,6-дигидро[1,2,5]тиадиазола[3,4-*d*]пиридазин-4,7-диона **28**



| №  | Реагент                                           | Температура реакции (°С) | Время реакции (ч) | Выходы (%) |           |           |
|----|---------------------------------------------------|--------------------------|-------------------|------------|-----------|-----------|
|    |                                                   |                          |                   | <b>28</b>  | <b>5b</b> | <b>38</b> |
| 1  | PBr <sub>3</sub>                                  | 25                       | 4                 | 90         | 2         | 5         |
| 2  | PBr <sub>3</sub>                                  | 60                       | 4                 | 80         | 8         | 6         |
| 3  | PBr <sub>3</sub>                                  | 80                       | 4                 | 75         | 12        | 10        |
| 4  | PBr <sub>3</sub>                                  | 110                      | 4                 | 70         | 15        | 12        |
| 5  | POBr <sub>3</sub>                                 | 25                       | 4                 | 88         | 5         | 4         |
| 6  | POBr <sub>3</sub>                                 | 60                       | 4                 | 70         | 10        | 10        |
| 7  | POBr <sub>3</sub>                                 | 60                       | 8                 | 50         | 20        | 20        |
| 8  | POBr <sub>3</sub>                                 | 80                       | 4                 | 55         | 20        | 10        |
| 9  | POBr <sub>3</sub>                                 | 80                       | 8                 | 40         | 38        | 11        |
| 10 | POBr <sub>3</sub>                                 | 110                      | 4                 | 45         | 20        | 8         |
| 11 | POBr <sub>3</sub>                                 | 110                      | 8                 | 30         | 40        | 20        |
| 12 | POBr <sub>3</sub>                                 | 110                      | 9                 | 25         | 43        | 22        |
| 13 | POBr <sub>3</sub>                                 | 130                      | 9                 | 10         | 48        | 25        |
| 14 | POBr <sub>3</sub> + ДМФА                          | 110                      | 6                 | 20         | 30        | 40        |
| 15 | POBr <sub>3</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | 110                      | 6                 | 15         | 35        | 35        |
| 16 | PBr <sub>5</sub>                                  | 25                       | 4                 | 78         | 6         | 8         |

|           |                        |            |          |          |           |          |
|-----------|------------------------|------------|----------|----------|-----------|----------|
| 17        | PBr <sub>5</sub>       | 60         | 4        | 60       | 15        | 20       |
| 18        | PBr <sub>5</sub>       | 60         | 8        | 45       | 25        | 25       |
| 19        | PBr <sub>5</sub>       | 80         | 4        | 35       | 26        | 20       |
| 20        | PBr <sub>5</sub>       | 80         | 8        | 25       | 42        | 28       |
| 21        | PBr <sub>5</sub>       | 105        | 4        | 25       | 45        | 20       |
| 22        | PBr <sub>5</sub>       | 105        | 8        | 5        | 70        | 15       |
| <b>23</b> | <b>PBr<sub>5</sub></b> | <b>105</b> | <b>9</b> | <b>0</b> | <b>75</b> | <b>8</b> |

Таким образом, нами был получен с высоким выходом неописанный в литературе 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин **5b** из 5,6-дигидро[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4,7-диона **28**. Разработан безопасный и эффективный метод получения диона **28** из коммерчески доступного диаминомалетонитрила **35**, что позволило сократить количество стадий процесса, увеличить общий выход диона в три раза и повысить безопасность процесса путем исключения применения взрывоопасного тетранитрида тетрасеры и высокотоксичного и неудобного в обращении газообразного хлора.

### 2.1.2.3. Попытки синтеза 4,7-дигалоген[1,2,5]селенадиазоло[3,4-*d*]пиридазинов **6a,b**

С целью получения 4,7-дигалоген[1,2,5]селенадиазоло[3,4-*d*]пиридазинов **6a,b** нами были предложены две возможные ретросинтетические схемы. Первая схема включала замыкание селенадиазольного цикла из 4,5-диаминопиридазин-3,6-диона **39** с последующим галогенированием 5,6-дигидро[1,2,5]селенадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4,7-диона **40**. Вторая основывалась на галогенировании 4,5-диаминопиридазин-3,6-диона **39** с последующим замыканием селенадиазольного цикла (Схема 18).

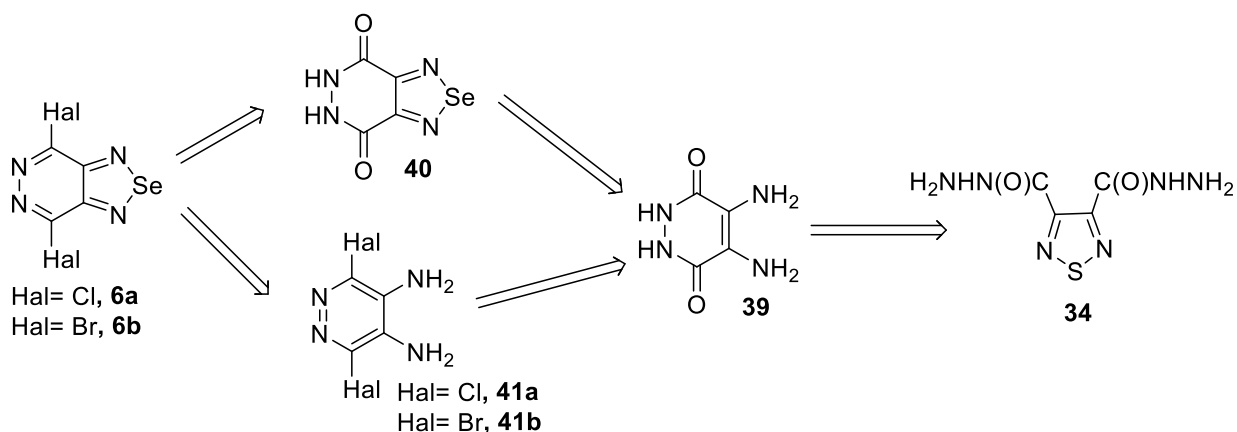
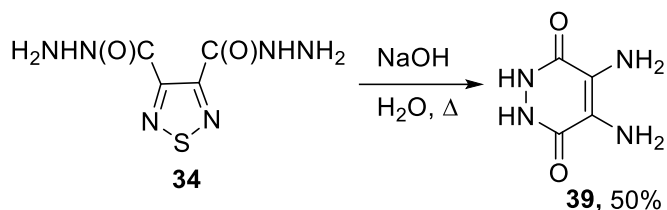


Схема 18

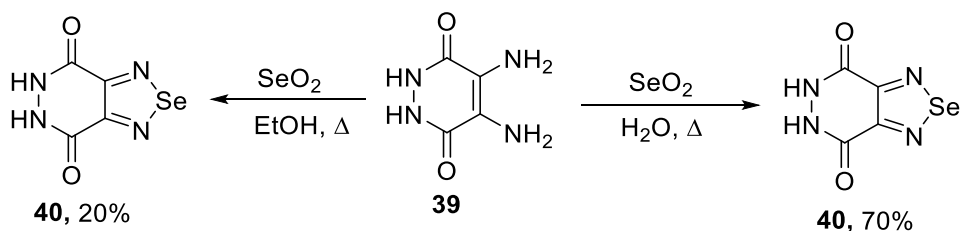
Нами было показано, что описанный в литературе синтез 4,5-диаминопиридазин-3,6-диона **39** из дикарбогидразида 1,2,5-тиадиазол-3,4-дикарбоновой кислоты **34** путем восстановления тиadiaзольного кольца с одновременным замыканием пиридазинового цикла

под действием водного раствора щелочи хорошо воспроизводился с выходом 50% (Схема 19).<sup>279</sup>



**Схема 19**

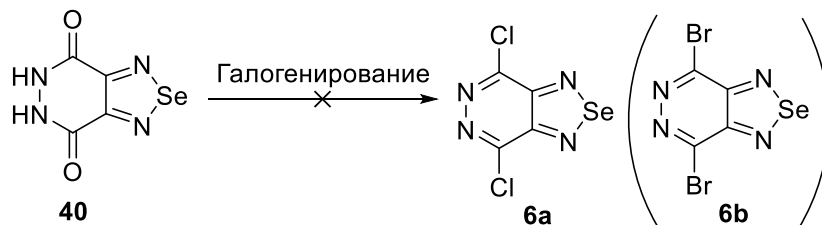
Нами была исследована реакция замыкания 1,2,5-селенадiazольного цикла из диамина **39**. Было показано, что при проведении реакции в этаноле выход целевого продукта **40** оказался невысоким, очевидно, из-за невысокой растворимости диамина **39** в спирте. Однако при замене этанола на воду наблюдалось повышение растворимости диамина **39**, которое приводило к увеличению выхода целевого диона **40** с 20% до 70% (Схема 20).



**Схема 20**

Для введения атомов галогена в молекулу 5,6-дигидро[1,2,5]селенадiazоло[3,4-*d*]пиридазин-4,7-диона **40** нами были изучены реакции его галогенирования. К сожалению, галогенирование диона **40** различными хлорирующими и бромлирующими агентами в условиях, приведенных в таблице 6, не привело к образованию целевых дигалогенидов **6a** и **6b**; результатом всех опробованных реакций являлось выделение исходного диона **40** с выходами от 70 до 85%.

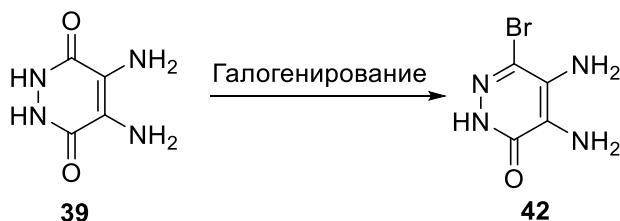
**Таблица 6.** Исследование реакций галогенирования 5,6-дигидро[1,2,5]селенадiazоло[3,4-*d*]пиридазин-4,7-диона **40**



| № | Реагент                              | Экв. | Растворитель | Температура реакции (°C) | Время реакции (ч) | Выход, <b>40</b> (%) |
|---|--------------------------------------|------|--------------|--------------------------|-------------------|----------------------|
| 1 | PBr <sub>5</sub>                     | 4    | -            | 110                      | 8                 | 70                   |
| 2 | POBr <sub>3</sub>                    | 4    | -            | 110                      | 8                 | 74                   |
| 3 | POBr <sub>3</sub>                    | 3    | ДМФА         | 130                      | 7                 | 80                   |
| 4 | POBr <sub>3</sub>                    | 4    | Пиридин      | 115                      | 8                 | 82                   |
| 5 | POCl <sub>3</sub> : PCl <sub>5</sub> | 4:2  | -            | 110                      | 9                 | 78                   |
| 6 | POCl <sub>3</sub>                    | 4    | -            | 107                      | 9                 | 80                   |
| 7 | SOCl <sub>2</sub>                    | 3    | ДМФА         | 75                       | 9                 | 85                   |

Поскольку синтез целевых дигалогенидов **6a,b** путем галогенирования диона **40** не увенчался успехом, то нами был исследован другой путь их синтеза, включающий введение атомов галогена в 4,5-диаминопиридазин-3,6-дион **39** с последующим замыканием селенадиазольного цикла. При исследовании реакций галогенирования нами было показано, что использование в качестве бромирующих агентов пентабромида фосфора и оксидбромида фосфора приводило к образованию 4,5-диамино-6-бромпиридазин-3(6*H*)-она **42** с выходами 10-15% (Таблица 7, опыты 1-2). Проведение реакций с POBr<sub>3</sub> в среде пиридина или ДМФА приводило лишь к уменьшению выхода продукта **42** (Таблица 7, опыты 3,4). Реализовать хлорирование диона **39** под действием оксихлорида фосфора, пентахлорида фосфора или тионилхлорида не удалось. В результате проведенных испытаний исходный дион **39** был выделен с выходами 70-75% (Таблица 7, опыты 5-7).

**Таблица 7.** Исследование реакций галогенирования 4,5-диаминопиридазин-3,6-диона **39**



| №        | Реагент                | Экв.     | Растворитель | Температура реакции (°C) | Время реакции (ч) | Выход (%) |           |
|----------|------------------------|----------|--------------|--------------------------|-------------------|-----------|-----------|
|          |                        |          |              |                          |                   | <b>42</b> | <b>39</b> |
| <b>1</b> | <b>PBr<sub>5</sub></b> | <b>4</b> | <b>-</b>     | <b>105</b>               | <b>8</b>          | <b>15</b> | <b>50</b> |

|   |                 |     |         |     |   |    |    |
|---|-----------------|-----|---------|-----|---|----|----|
| 2 | $\text{POBr}_3$ | 4   | -       | 105 | 8 | 10 | 60 |
| 3 | $\text{POBr}_3$ | 3   | ДМФА    | 130 | 7 | 5  | 65 |
| 4 | $\text{POBr}_3$ | 4   | Пиридин | 115 | 8 | 3  | 70 |
| 5 | $\text{POCl}_3$ | 4:2 | -       | 110 | 9 | -  | 70 |
| 6 | $\text{PCl}_5$  | 4   | -       | 105 | 9 | -  | 73 |
| 7 | $\text{SOCl}_2$ | 3   | ДМФА    | 75  | 9 | -  | 75 |

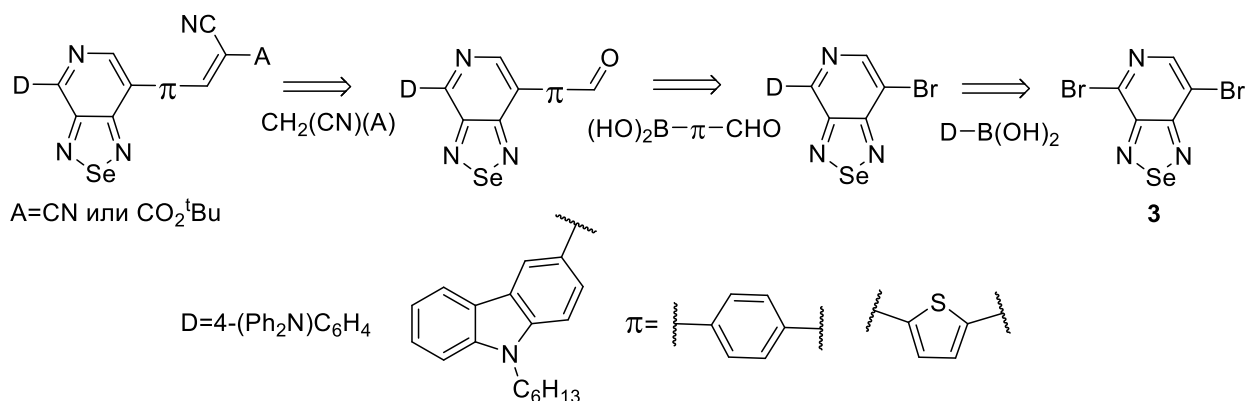
Таким образом, нами был осуществлен синтез неопisanного в литературе 5,6-дигидро[1,2,5]селенадиазола[3,4-*d*]пиридазин-4,7-диона **40**. Было показано, что реакции галогенирования не приводили к получению целевых дигалогенпроизводных **6a,b**.

## 2.2. Исследование реакционной способности 4,7-дибром[1,2,5]селенадиазола[3,4-*c*]пиридина **3** и 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазола[3,4-*d*]пиридазина **5b**

Среди 1,2,5-халькогенадиазолов, конденсированных с пиридиновым и пиридазиновым гетероциклами, ранее в литературе были исследованы химические свойства только 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазола[3,4-*c*]пиридина **1**. Поэтому для исследования возможности получения новых сенсibilизаторов нами были изучены реакции кросс-сочетания и нуклеофильного ароматического замещения 4,7-дибром[1,2,5]селенадиазола[3,4-*c*]пиридина **3** и 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазола[3,4-*d*]пиридазина **5b**.

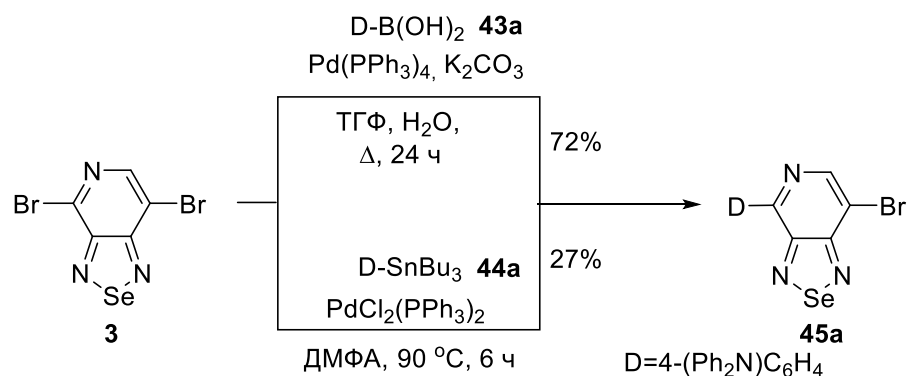
### 2.2.1. Изучение реакций кросс-сочетания 4,7-дибром[1,2,5]селенадиазола[3,4-*c*]пиридина **3** и синтез на его основе молекул типа D-A<sup>1</sup>-π-A<sup>2</sup>

На основе данных литературного обзора нами были намечены наиболее интересные красители типа D-A<sup>1</sup>-π-A<sup>2</sup>. Ретросинтетический анализ показал, что для синтеза такого рода красителей необходимо исследовать реакции кросс-сочетания Сузуки и Стилле 4,7-дибром[1,2,5]селенадиазола[3,4-*c*]пиридина **3**. Синтетическая стратегия получения целевых соединений показана на схема 21.



**Схема 21**

На первом этапе нами была исследована реакционная способность 4,7-дибром[1,2,5]селенадiazоло[3,4-с]пиридина **3** в реакциях кросс-сочетания с 4-(дифениламино)фенилбороновой кислотой **43a** и 4-(дифениламино)фенилтрибутилстаннилом **44a** в условиях, которые были ранее использованы в реакциях 4,7-дибром[1,2,5]тиадiazоло[3,4-с]пиридина.<sup>105</sup> Оказалось, что в обоих случаях происходило образование моноарильного продукта **45**, однако реакция Сузуки проходила с гораздо более высоким выходом (72%), чем реакция Стилле (27%) (Схема 22). Поэтому в дальнейших реакциях кросс-сочетания **3** было решено использовать только метод Сузуки. Следует особо отметить, что данная реакция протекает региоселективно: замещению подвергался атом брома в положении 4, ближайшем к атому азота пиридинового кольца (см. описание на странице 28, Схема 42 литературного обзора). Причем в реакционной смеси не наблюдалось даже следовых количеств продукта замещения по атому брома в положении 7, расположенному дальше от пиридинового атома азота. Данная особенность объясняется тем, что положение, ближайшее к атому азота пиридинового кольца, является наиболее электронодефицитным в силу акцепторного влияния атома азота. Во избежание образования продуктов дизамещения в реакциях кросс-сочетания 4,7-дибром[1,2,5]селенадiazоло[3,4-с]пиридин **3** и бороновые кислоты использовались в эквимольных соотношениях.



**Схема 22**

Исследование реакции 4,7-дибром[1,2,5]селенадиазола[3,4-с]пиридина **3** с одним эквивалентом 4-(формилфенил)бороновой кислоты **43b**, содержащей в положении 4 бензольного цикла электроноакцепторную формильную группу, показало, что в этом случае реакция проходила гораздо медленнее – при пятичасовом кипячении реакционной смеси конверсия достигала 54%, при этом продукт кросс-сочетания **46** образовывался с выходом 53% (98% в расчете на вступившее в реакцию исходное соединение **3**, Схема 23). При более длительном (24-часовом) кипячении накопления целевого продукта **46** не происходило и при увеличении конверсии до 70% выход соединения **46** в расчете на прореагировавший селенадиазол **3** уменьшался до 41%.

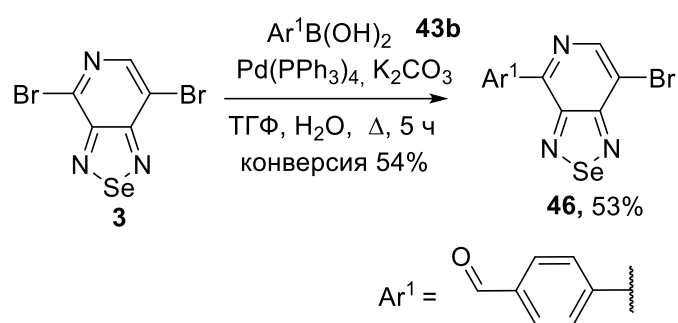


Схема 23

Синтезированные монобромпроизводные **45a** и **46** были введены в реакции кросс-сочетания с 4-формилбороновой **43b** и 4-(дифениламино)фенилбороновой **43a** кислотами, соответственно, в условиях, аналогичных кросс-сочетанию 4,7-дибром[1,2,5]селенадиазола[3,4-с]пиридина **3**. Оказалось, что в обоих случаях реакция заканчивалась при кипячении реакционной смеси в тетрагидрофуране в течение 24 ч; выходы продуктов бис-сочетания **47a** и **48** составляли 62 и 69%, соответственно (Схема 24).

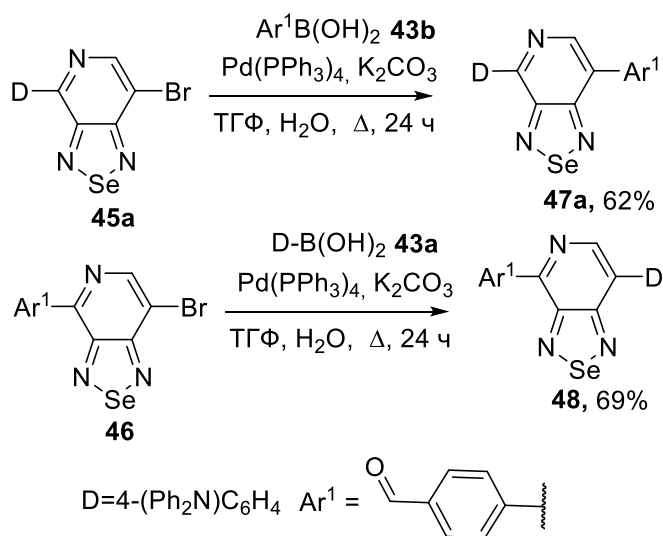
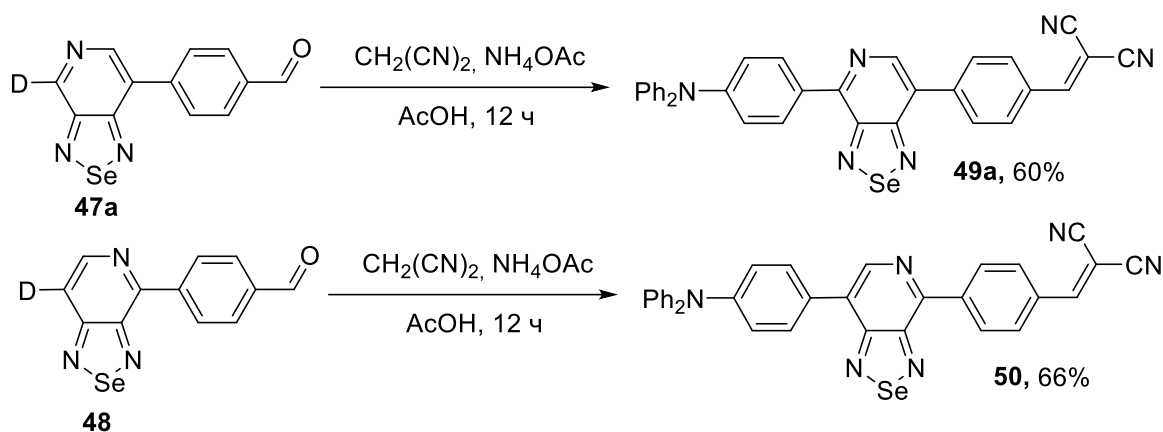


Схема 24

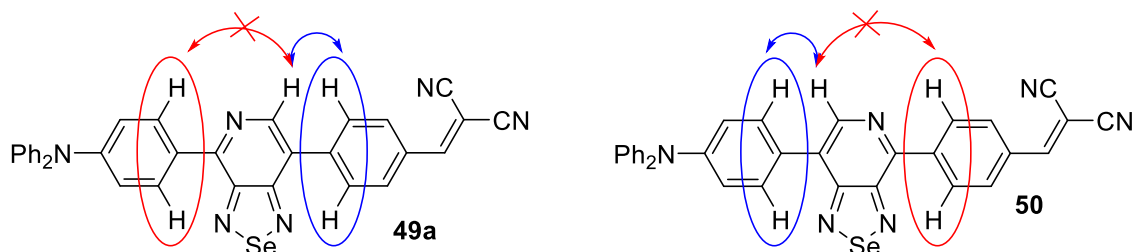
$$\begin{array}{c}
 \text{Br} \quad \text{N} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{C} \quad \text{C} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{N} \quad \text{Se} \quad \text{N} \\
 \text{3}
 \end{array}
 \xrightarrow[2) \text{D-B(OH)}_2 \text{ 43a}]{1) \text{Ar}^1\text{B(OH)}_2 \text{ 43b}}
 \begin{array}{c}
 \text{N} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{C} \quad \text{C} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{N} \quad \text{Se} \quad \text{N} \\
 \text{48, 39\%}
 \end{array}$$

$$\text{D} = 4\text{-(Ph}_2\text{N)C}_6\text{H}_4 \quad \text{Ar}^1 = \text{C}_6\text{H}_4\text{C(=O)Ph}$$

80



Селективное введение донорного фрагмента на первой стадии реакции кросс-сочетания было доказано при помощи двумерной ЯМР-спектроскопии. В двумерных спектрах протон-протонного взаимодействия (NOESY) соединения **49a** протон пиридинового кольца не имел кросс-пика с протонами донорного фрагмента, но взаимодействовал с протонами акцепторной части молекулы. В соединении **50**, напротив, наблюдался кросс-пик, соответствующий взаимодействию протона пиридинового кольца с протонами донорного фрагмента, и отсутствовал кросс-пик этого протона с протонами акцепторной компоненты. Некоторые ключевые NOE-взаимодействия, наблюдающиеся в спектрах полученных соединений, приведены на рисунке 2.



**Рис. 2** Ключевые NOE-взаимодействия в соединениях **49a** и **50**

Отработанные условия кросс-сочетания были использованы для получения новых красителей **49b,c** на основе [1,2,5]селена(тия)диазоло[3,4-с]пиридинов **1**, **3**, содержащих в качестве донорной компоненты 9-гексил-9H-карбазол, которые представляют интерес не только как материалы для солнечных ячеек с объемным гетеропереходом, но и как компоненты органических светодиодов. (9-Гексил-9H-карбазол-3-ил)бороновая кислота **43c** была синтезирована по описанным в литературе методикам из карбазола **51** в 3 стадии (Схема 27).<sup>281</sup>

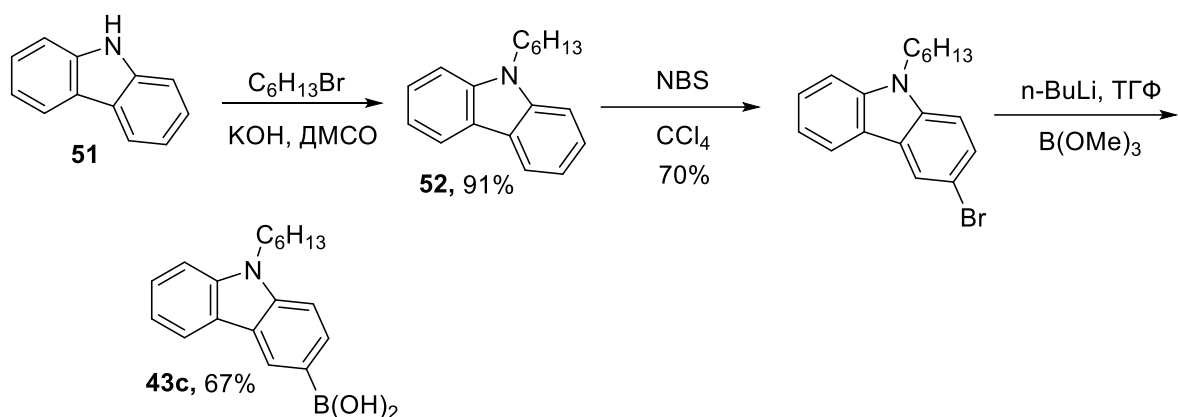


Схема 27

Дибромиды **1** и **3** были введены в реакции кросс-сочетания с (9-гексил-9H-карбазол-3-ил)бороновой кислотой **43c** в условиях, аналогичных кросс-сочетанию 4,7-дибром[1,2,5]селенадиазола[3,4-с]пиридина **3**. Было показано, что в обоих случаях реакция заканчивалась при кипячении реакционной смеси в тетрагидрофуране в течение 18 ч; выходы продуктов моно-сочетания **45b** и **45c** составляли 80% и 94%, соответственно. Полученные монобромпроизводные **45b** и **45c** вступали в реакцию Сузуки с (4-формилфенил)бороновой кислотой **43b** в присутствии  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  в ТГФ за 5 часов с образованием альдегидов **47b**, **47c** с высокими выходами. При проведении реакции Кневенагеля между альдегидами **47b** и **47c** с малондинитрилом в присутствии ацетата аммония нами были синтезированы целевые красители **49b**, **49c** с выходами 80% и 82%, соответственно (Схема 28).

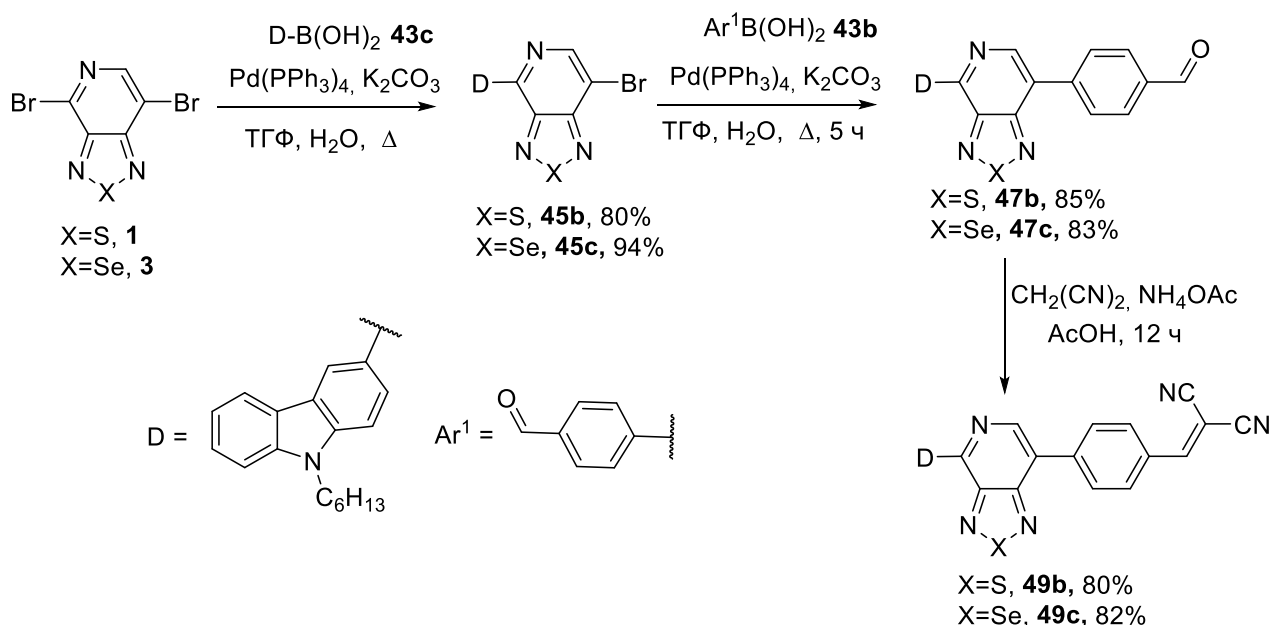


Схема 28

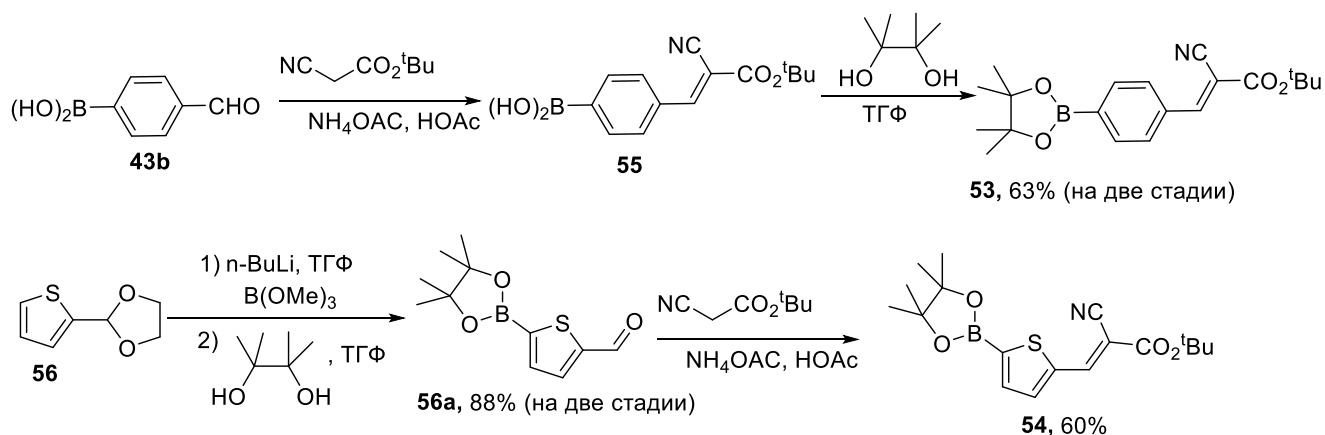
Для использования соединений в качестве компонентов сенсibilизированных красителем солнечных ячеек необходимо наличие концевой цианоакриловой кислотной группы. Для введения фрагмента цианакриловой кислоты в молекулы красителей нами были исследованы реакции Кневенагеля альдегида **47a** с *трет*-бутил-2-цианоацетатом. Однако оказалось, что

альдегид **47a** разлагался как в кислых условиях под действием ацетата аммония в уксусной кислоте в течение 6 часов, так и в основных условиях в присутствии пиперидина в ацетонитриле в течение 7 часов (Схема 29).



**Схема 29**

Мы предположили, что для введения цианоакрилового фрагмента необходимо использовать акцепторные билдинг-блоки **53** и **54**, изначально содержащие  $\pi$ -спейсерный и цианоакриловый фрагменты. Синтез *трет*-бутил-2-циано-3-(4-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)фенил)акрилата **53** и *трет*-бутил-2-циано-3-(4-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)тиофенил)акрилата **54** осуществляли по литературной методике из 4-(формилфенил)бороновой кислоты **43b** и 2-тиофенил-1,3-диоксола **56** (Схема 30).<sup>282</sup>



**Схема 30**

Исследования реакций кросс-сочетания монобромпроизводного **45a** с эфирами **53**, **54** показали, что для успешного протекания реакций необходимо кипячение в смеси тетрагидрофурана и толуола в течение 10 часов. В результате реакции нами были получены соединения **57a,b** с высокими выходами (Схема 31).

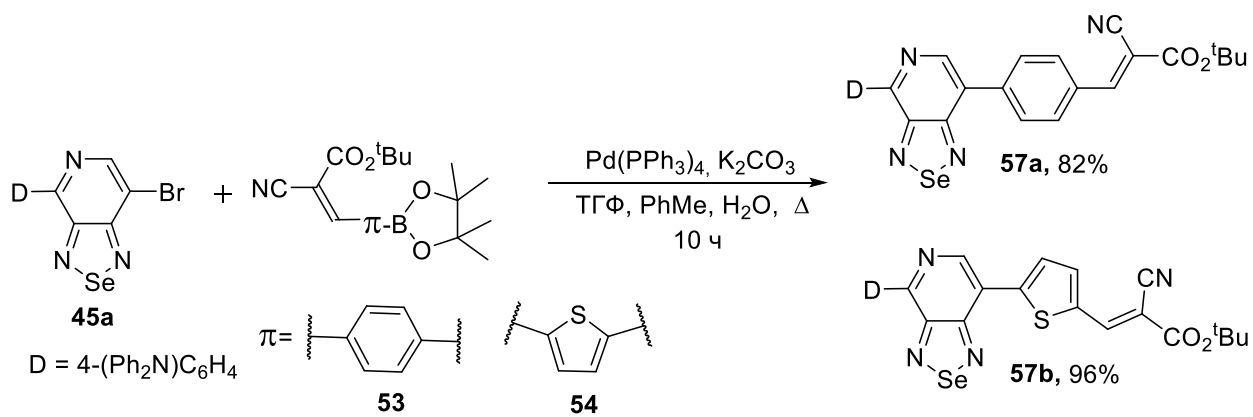


Схема 31

Для получения целевых сенсibilизаторов нами была исследована реакция омыления эфиров **57a,b** под действием трифторуксусной кислоты. При проведении реакции в хлороформе при комнатной температуре снятие защитной группы протекало крайне медленно. Увеличение температуры реакционной среды до температуры кипения хлороформа (61 °C) приводило к полной конверсии эфиров **57a,b** за 4 часа с образованием целевых кислот **58a,b**, строение которых было доказано с помощью данных ИК–спектроскопии, спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , а также с помощью MALDI масс-спектрометрии высокого разрешения (Схема 32).

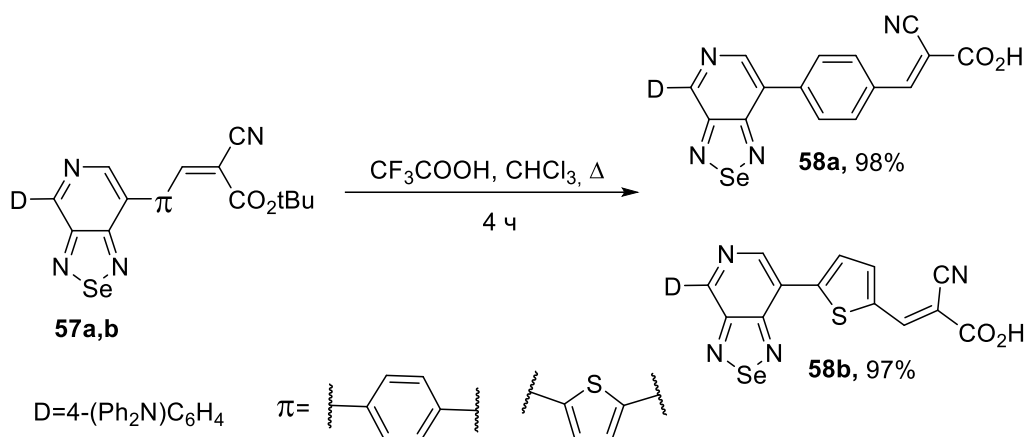


Схема 32

Чтобы сравнить фотовольтаическую эффективность красителей, содержащих трифениламинный донорный фрагмент, с данными для красителей, содержащих карбазольный фрагмент, нами был осуществлен синтез последних по методикам, разработанным нами выше. Кроме того, нами были синтезированы аналогичные соединения на основе пиридоадиазолов для сравнения последних с селенистыми аналогами. Разработанные нами условия синтеза цианакриловых кислот были использованы для синтеза целевых красителей **58a-f** при помощи двух последовательных реакций кросс-сочетания с последующим омылением образующихся эфиров трифторуксусной кислотой (Схема 33). Строение всех полученных соединений было подтверждено методами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{77}\text{Se}$ , ИК-спектроскопии, а также MALDI масс-спектрометрии высокого разрешения.

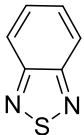
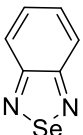
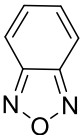
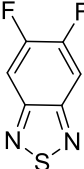
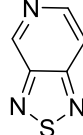
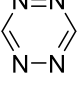
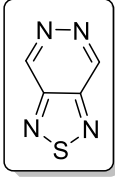
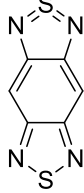
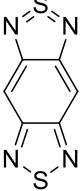
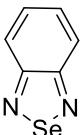
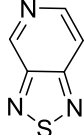
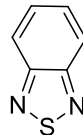
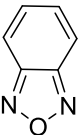
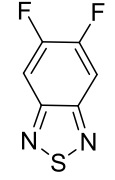
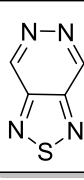


### 2.2.2. Исследование реакционной способности 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазола[3,4-*d*]пиридазина **5b**

Другим привлекательным центральным акцепторным блоком для получения новых сенситизаторов для органической фотовольтаики является [1,2,5]тиадиазола[3,4-*d*]пиридазин. Чтобы выявить электронную природу [1,2,5]тиадиазола[3,4-*d*]пиридазина, были рассчитаны\* значения энергий низшей вакантной молекулярной орбитали (НВМО), высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО), а также значения ширины запрещенной зоны  $E_g$  в первом возбужденном электронном состоянии в растворе хлороформа и сопоставлены со значениями энергий других акцепторных блоков. Тиадиазолопиридазин **59** обладал не только самым низким значением энергии НВМО, но и наиболее высокими электроноакцепторными свойствами среди всех соединений (кроме бензо[1,2-*c*;4,5-*c'*]бис[1,2,5]тиадиазола), показанных на рисунке 3. Это могло привести к необычным свойствам соединений ряда [1,2,5]тиадиазола[3,4-*d*]пиридазина. Значение  $E_g$  также является важной характеристикой молекул, применяемых в фотоэлектронных материалах. Обнаружено, что [1,2,5]тиадиазола[3,4-*d*]пиридазин имеет максимальную разницу между  $E_{ВЗМО}$  и  $E_{НВМО}$ , что должно обеспечить высокую стабильность молекул в возбужденном состоянии и, как результат, высокую электронную проводимость. Дигалоген- (чаще всего дибром-) производные электроноакцепторных гетероциклов, приведенные на рисунке 3, являются наиболее часто используемыми синтонами для различных фотовольтаических материалов.<sup>243</sup> Однако дибромпроизводные наиболее электроноакцепторных систем изучены слабо. Например, соединение с наиболее сильными электроноакцепторными свойствами – 3,7-дибромбензо[1,2-*c*;4,5-*c'*]бис[1,2,5]тиадиазол – изучался только в реакциях Стилле.<sup>283,284</sup> Химия 3,6-дибром-1,2,5,6-тетразина неизвестна вовсе<sup>285</sup>, а его 3,6-дихлорпроизводное было мало изучено.<sup>286</sup> Поэтому нами были систематически исследованы реакции замещения атомов галогена в 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазола[3,4-*d*]пиридазине **5b** с целью получения на его основе новых перспективных материалов.

---

\* Квантово-химические расчеты были выполнены в ИОХ им. Н. Д. Зелинского РАН м.н.с. Головановым И. С., за что автор выражает ему глубокую благодарность.

|                               |                                                                                   |                                                                                   |                                                                                   |                                                                                   |                                                                                    |                                                                                     |                                                                                     |                                                                                     |
|-------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
|                               |  |  |  |  |  |  |  |  |
| $E_{\text{HВМО}}, \text{ эВ}$ | - 2.680                                                                           | - 2.767                                                                           | - 2.800                                                                           | - 2.999                                                                           | - 3.140                                                                            | - 3.495                                                                             | - 3.591                                                                             | - 3.853                                                                             |
|                               |  |  |  |  |  |  |  |  |
| $E_g, \text{ эВ}$             | 2.134                                                                             | 2.255                                                                             | 3.307                                                                             | 3.563                                                                             | 3.573                                                                              | 3.636                                                                               | 3.690                                                                               | 4.106                                                                               |

**Рис. 3.** Рассчитанные значения энергии ширины запрещенной зоны НВМО и  $E_g$  для известных электроноакцепторных гетероциклических билдинг-блоков

### 2.2.2.1. Исследование реакций нуклеофильного ароматического замещения ( $S_NAr$ ) 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **5b**

Основной целью данного этапа работы явилась разработка оптимальных условий селективного получения продуктов моно- и бис-замещения атомов брома в 4,7-дибром[1,2,5]халькогенадиазоло[3,4-*d*]пиридазине **5b** в реакциях нуклеофильного ароматического замещения ( $S_NAr$ ) с использованием различных ароматических и алифатических *O*, *S*, *N*-нуклеофилов.

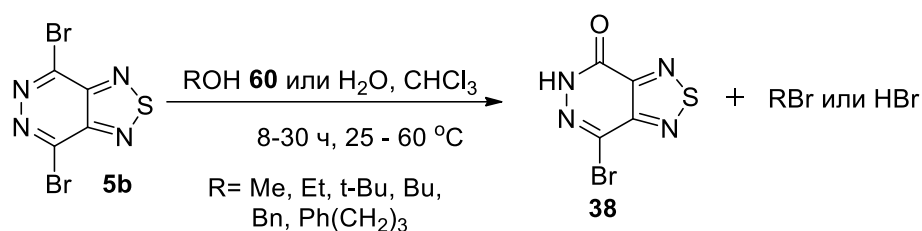
#### 2.2.2.1.1. Исследование реакций 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **5b** с *O*-нуклеофилами

Нами были исследованы реакции  $S_NAr$  с различными *O*-нуклеофилами, такими как вода, спирты и фенол. Было показано, что 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин **5b** легко гидролизовался водой с образованием 7-бром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4(5*H*)-она **38** (Таблица 8, опыты 1-5). Во влажном хлороформе реакция полностью протекала за 30 часов при комнатной температуре и за 20 часов при 60 °С (Таблица 8, опыты 2-5). Если дибромпроизводное **5b** хранилось под аргоном в герметичной ампуле при 4 °С, то оно на 50% превращалось в монобромпроизводное **38** за один месяц. Это означало, что для проведения таких химических превращений, как реакции нуклеофильного замещения и кросс-сочетания, необходимо было избегать даже следовых количеств воды.

Реакции с различными спиртами **60** (метанолом, этанолом, бутанолом, *трет*-бутанолом, бензиловым спиртом, фенилпропиловым спиртом) вместо образования алкоксипроизводного **61** неожиданно приводили к монобромпроизводному **38** с высокими выходами (Таблица 8, опыты

6-12). При использовании более слабого нуклеофила – фенола – дибромтиадазолопиридазин **5b** не вступал с ним в реакцию (Таблица 8, опыты 13, 14).

**Таблица 8.** Реакции 4,7-дибром[1,2,5]тиадазоло[3,4-*d*]пиридазина **5b** со спиртами и водой



| №  | Реагент (экв.)                                 | Растворитель                         | Температура реакции (°C) | Время реакции (ч) | Выход (%)      |
|----|------------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|-------------------|----------------|
| 1  | H <sub>2</sub> O (избыток)                     | H <sub>2</sub> O                     | 25                       | 30                | <b>38</b> , 75 |
| 2  | H <sub>2</sub> O (1)                           | CHCl <sub>3</sub>                    | 25                       | 30                | <b>38</b> , 80 |
| 3  | H <sub>2</sub> O (2)                           | CHCl <sub>3</sub>                    | 25                       | 30                | <b>38</b> , 82 |
| 4  | H <sub>2</sub> O (1)                           | CHCl <sub>3</sub>                    | 60                       | 20                | <b>38</b> , 75 |
| 5  | H <sub>2</sub> O (2)                           | CHCl <sub>3</sub>                    | 60                       | 20                | <b>38</b> , 77 |
| 6  | MeOH (избыток)                                 | MeOH                                 | 25                       | 16                | <b>38</b> , 78 |
| 7  | EtOH (избыток)                                 | EtOH                                 | 25                       | 8                 | <b>38</b> , 75 |
| 9  | BuOH (избыток)                                 | BuOH                                 | 25                       | 8                 | <b>38</b> , 73 |
| 10 | BnOH (избыток)                                 | BnOH                                 | 25                       | 8                 | <b>38</b> , 85 |
| 11 | tBuOH (избыток)                                | tBuOH                                | 25                       | 8                 | <b>38</b> , 77 |
| 12 | Ph(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH (избыток) | Ph(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH | 25                       | 8                 | <b>38</b> , 79 |
| 13 | PhOH (1)                                       | ТГФ                                  | 25                       | 8                 | <b>5b</b> , 80 |
| 14 | PhOH (1)                                       | ДМФА                                 | 25                       | 8                 | <b>5b</b> , 78 |

Мы предположили, что на первом этапе реакции со спиртами происходила нуклеофильная атака молекулы спирта по атому углерода в положение 4 пиридазинового кольца с образованием эфира **61** с последующим омылением под действием образующейся бромистоводородной кислоты до соединения **38** (Схема 34). Из литературных данных известно, что бромистоводородная кислота гидролизовала ряд простых эфиров пиридазинов производных до соответствующих амидов.<sup>287</sup> Для подтверждения данного предположения нами было проведено ЯМР-исследование реакции с бутанолом, в результате которого было зафиксировано образование бутилбромид и монобромпроизводного **38**.

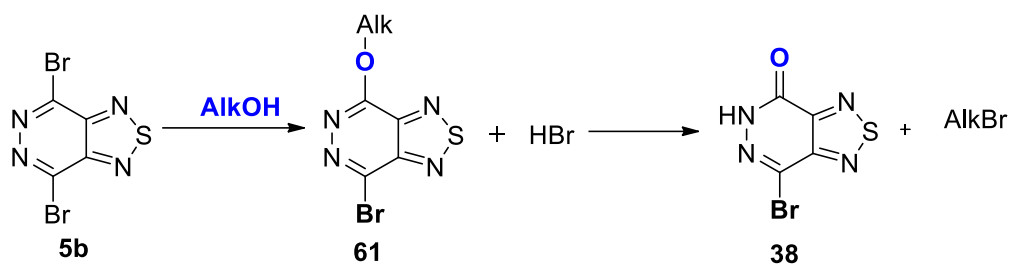


Схема 34

Предложенный механизм был подтвержден реакцией дибромида **5b** с абсолютным метанолом в присутствии триэтиламина. Добавление амина позволило связать образующийся  $\text{HBr}$  и подавить омыление образующегося эфира **61**. Проведение реакции с эквивалентным количеством метанола и триэтиламина при комнатной температуре приводило к образованию продукта моно-замещения **62a** с высоким выходом. Увеличение количества метанола и триэтиламина позволило нам получить при кипячении бис-замещенное производное **63a** с высоким выходом (Схема 35).

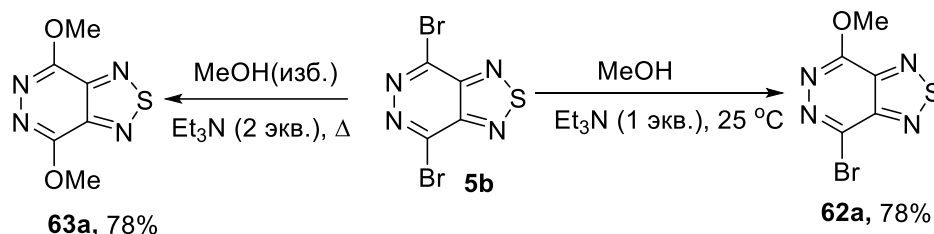


Схема 35

Нами было показано, что при повышении температуры реакции дибромида **5b** с метанолом и бутанолом до  $64$  и  $100^\circ\text{C}$ , соответственно, образуются 7-метокси(бутоксид)-[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4(5*H*)-оны **64a,b** с высокими выходами (Схема 36), т.е. образующееся на первом этапе монобромпроизводное **38** вступало в реакцию нуклеофильного ароматического замещения с молекулой спирта с образованием эфиров **64**. Стоит отметить, что эфирные фрагменты в соединениях **64a,b** были устойчивы к действию бромистоводородной кислоты, которая выделялась в результате данной реакции.

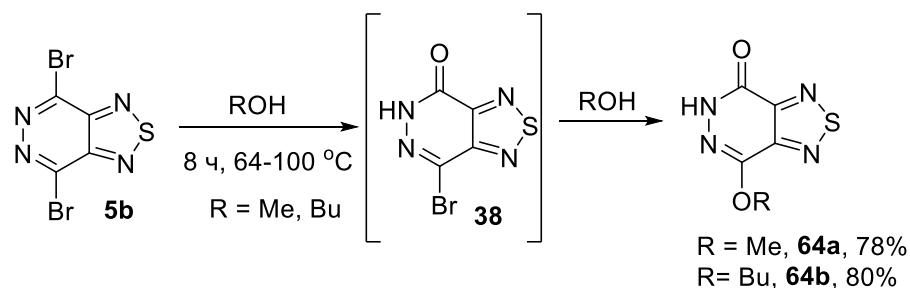
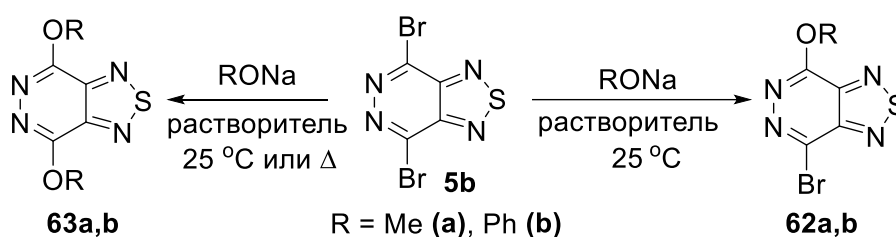


Схема 36

Далее нами были исследованы реакции дибромида **5b** с алкоголями натрия в различных растворителях. Так, оказалось, что обработка дибромида **5b** метилатом натрия в  $\text{MeOH}$

приводила к замещению одного или двух атомов брома в зависимости от количества используемого основания и температуры реакционной среды (Таблица 9, опыты 1-3). Реакции с феноксидом натрия в ТГФ или ДМФА при комнатной температуре или при кипячении в ТГФ вели к селективному образованию монозамещенного продукта **62b** с высокими выходами (Таблица 9, опыты 4-8). Для получения 4,7-дифенокси[1,2,5]тиадиазола[3,4-*d*]пиридазина **63b**, необходимо было использовать сильный апротонный диполярный растворитель – ДМФА – при повышенной температуре (90 °C) (Таблица 9, опыт 9). Следует отметить, что монобромпроизводные **62a** являются гидролитически стабильными соединениями и могут храниться при комнатной температуре в течение нескольких месяцев без заметных изменений.

**Таблица 9.** Реакции 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазола[3,4-*d*]пиридазина **5b** с *O*-нуклеофилами



| № | Реагент (экв.) | Растворитель | Температура реакции (°C) | Время реакции (ч) | Выход (%)       |
|---|----------------|--------------|--------------------------|-------------------|-----------------|
| 1 | MeONa (1)      | MeOH         | 25                       | 6                 | <b>62a</b> , 80 |
| 2 | MeONa (2)      | MeOH         | 25                       | 24                | <b>63a</b> , 82 |
| 3 | MeONa (2)      | MeOH         | 64                       | 6                 | <b>63a</b> , 70 |
| 4 | PhONa (1)      | ТГФ          | 25                       | 8                 | <b>62b</b> , 80 |
| 5 | PhONa (2)      | ТГФ          | 25                       | 8                 | <b>62b</b> , 78 |
| 6 | PhONa (2)      | ТГФ          | 60                       | 6                 | <b>62b</b> , 74 |
| 7 | PhONa (1)      | ДМФА         | 25                       | 8                 | <b>62b</b> , 70 |
| 8 | PhONa (2)      | ДМФА         | 25                       | 8                 | <b>62b</b> , 73 |
| 9 | PhONa (2)      | ДМФА         | 90                       | 6                 | <b>63b</b> , 69 |

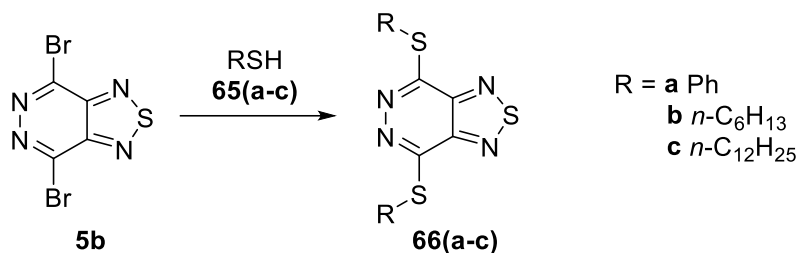
Таким образом, нами были разработаны селективные способы получения продуктов как моно-, так и бис-замещения с участием различных *O*-нуклеофилов.

#### 2.2.2.1.2. Исследование реакций 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазола[3,4-*d*]пиридазина **5b** с *S*-нуклеофилами

Нами были изучены реакции 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазола[3,4-*d*]пиридазина **5b** с такими *S*-нуклеофилами, как тиофенол **65a**, гексилтиол **65b** и додекантиол **65c**. Было показано, что при

обработке дибромид **5b** тиофенолом при комнатной температуре в различных органических растворителях ( $\text{CHCl}_3$ , ТГФ, MeCN и ДМФА) наблюдалось образование только димеркаптопроизводного **66a** даже при использовании менее чем двухкратного эквивалента тиола (Таблица 10, опыты 1-5). Использование одного эквивалента основания и тиола приводило к смеси дизамещенного производного **66a** и исходного дибромид **5b**. Реакция в апротонном диполярном растворителе (ДМФА) протекала намного быстрее, чем в менее полярном органическом растворителе – хлороформе. Образование монозамещенного тиола нам удалось зафиксировать с помощью ТСХ-мониторинга реакционных смесей в хлороформе. Наши попытки выделить продукт монозамещения оказались безуспешными, поскольку моноаддукт подвергался быстрому превращению в дитиол **66a**. Нами было показано, что применение тиолята натрия вело к повышению выхода бис(фенилтио)производного **66a** до 90% (Таблица 10, сравни опыт 3 и 6). Разработанные нами оптимальные условия получения **66a** (Таблица 10, опыт 6) были распространены для гексантиола **65b** и додеканотиола **65c**, в результате чего были получены бис-тиолы **66b,c** с высокими выходами.

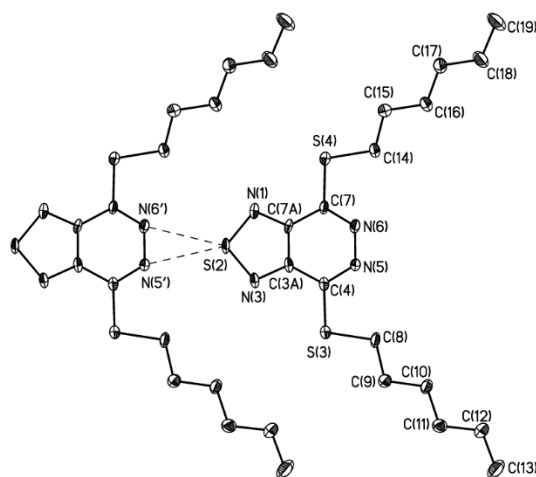
**Таблица 10.** Реакции нуклеофильного ароматического замещения 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **5b** с тиолами **66a-c**



| № | RSH (экв.)     | Растворитель    | Основание (экв.) | Время реакции (ч) | Выход (%)        |
|---|----------------|-----------------|------------------|-------------------|------------------|
| 1 | <b>65a</b> (1) | $\text{CHCl}_3$ | -                | 6                 | <b>66a</b> (45)* |
| 2 | <b>65a</b> (2) | $\text{CHCl}_3$ | -                | 7                 | <b>66a</b> (78)  |
| 3 | <b>65a</b> (2) | ТГФ             | -                | 4                 | <b>66a</b> (80)  |
| 4 | <b>65a</b> (2) | MeCN            | -                | 4                 | <b>66a</b> (76)  |
| 5 | <b>65a</b> (2) | ДМФА            | -                | 1                 | <b>66a</b> (77)  |
| 6 | <b>65a</b> (2) | ТГФ             | NaH (2)          | 3                 | <b>66a</b> (85)  |
| 7 | <b>65b</b> (2) | ТГФ             | NaH (2)          | 3                 | <b>66b</b> (90)  |
| 8 | <b>65c</b> (2) | ТГФ             | NaH (2)          | 4                 | <b>66c</b> (88)  |

\*Дибромид **5b** был выделен с выходом 51%

Структура **66b** была однозначно подтверждена методом рентгеноструктурного анализа\* (Рис. 4). Было показано, что в [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазине **66b** бициклическая система имеет плоское строение. Кроме того, было обнаружено, что в кристалле **66b** основными атомами, участвующими в самосборке молекул, являются атомы азота пиридазинового цикла, которые образуют редко встречающиеся симметричные взаимодействия  $S \dots \eta^2-(N=N) S$  ((S(2)...N(5) 2.992(2), S(2)...N(6) 3.015(2)Å, N(5)...S(2)N(1) 142.3(3), N(6)...S(2)N(3) 143.4(3)°)), связывающие молекулы в почти плоские цепи (Рис. 4). В кристалле **66b** имеются две независимые молекулы (А, В), каждая из которых образует отдельные почти идентичные А ... А ... А и В ... В ... В плоские цепи. S-алкильные заместители в **66b** обладают выраженной *транс*-конформацией, причем данная гидрофобная оболочка связывает цепи в трехмерную структуру путем слабых С-Н...π и С-Н...Н-С взаимодействий. Таким образом, можно ожидать, что благодаря образованию цепочек  $S \dots \eta^2-(N=N)$  наличие различных заместителей типа S-Alk в молекуле пиридазина будет положительно сказываться на стабильности соединений, может приводить к возникновению жидкокристаллических свойств.



**Рис 4.** Фрагмент  $S \dots \eta^2-(N=N)$  связанных цепей в кристалле **66b** в представлении атомов тепловыми эллипсоидами ( $p = 50\%$ )

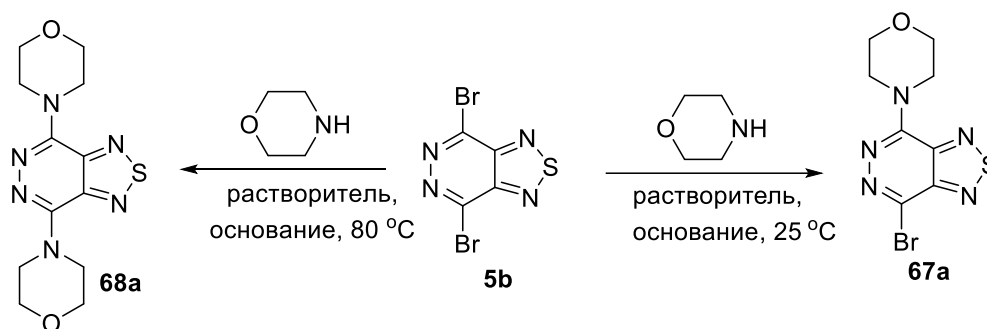
### 2.2.2.1.3. Исследование реакций 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **5b** с *N*-нуклеофилами

Нами были исследованы реакции замещения атомов брома в пиридазиновом кольце на аминогруппы с целью получения продуктов как моно-, так и бис-замещения. Было показано, что при проведении реакции 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **5b** с двумя эквивалентами морфолина в MeCN при комнатной температуре в течение 3-х часов селективно происходило образование моно-аминопроизводного **67a** с хорошим выходом. Для повышения

\* Рентгеноструктурный анализ соединения **66b** выполнен в ИНЭОС им. А. Н. Несмеянова РАН д. х. н., вед. н.с. Лысенко К. А., за что автор выражает ему глубокую благодарность.

выхода соединения **67a** нами были исследованы различные условия проведения данного химического превращения. Было обнаружено, что характер растворителя существенно не влиял на выход конечного продукта, изменяя только скорость реакции. При помощи анализа методом ТСХ нами было показано, что морфолин реагировал с дибромпроизводным **5b** гораздо медленнее в MeOH при комнатной температуре (завершение реакции через 6 ч, Таблица 11, опыт 1), чем в ДМФА (0.5 ч, Таблица 11, опыт 9), образуя продукт моно-замещения **67a** с выходами 79 и 84% соответственно. Продукт бис-замещения **68a** не был обнаружен даже при использовании избытка морфолина (Таблица 11, опыты 2, 4, 7, 10). При нагревании реакционных смесей до 80 °С в ДМФА или при кипячении в MeCN с двумя эквивалентами морфолина в присутствии двух эквивалентов триэтиламина образовывался продукт бис-замещения **68a**. Для завершения реакции в MeCN потребовалось кипячение в течение 30 ч, тогда как в ДМФА полная конверсия достигалась за 20 ч (Таблица 11, опыты 13, 14). Оптимальные условия синтеза несимметричного соединения **67a** заключались в обработке дибромпроизводного **5b** одним эквивалентом морфолина и Et<sub>3</sub>N в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при комнатной температуре (Таблица 11, опыт 5), а для дизамещенного производного **68a** – кипячение с двумя эквивалентами морфолина и Et<sub>3</sub>N в MeCN (таблица 11, опыт 13).

**Таблица 11.** Реакции нуклеофильного ароматического замещения 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **5b** с морфолином



| № | Морф.<br>(экв.) | Раств.                          | Основ.<br>(экв.)      | Темп.<br>реакции<br>(°C) | Время<br>реакции<br>(ч) | Выходы (%) |            |
|---|-----------------|---------------------------------|-----------------------|--------------------------|-------------------------|------------|------------|
|   |                 |                                 |                       |                          |                         | <b>67a</b> | <b>68a</b> |
| 1 | 2               | MeOH                            | -                     | 25                       | 6                       | 79         | 0          |
| 2 | 4               | MeOH                            | -                     | 25                       | 12                      | 78         | 0          |
| 3 | 2               | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | -                     | 25                       | 4                       | 82         | 0          |
| 4 | 4               | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | -                     | 25                       | 10                      | 83         | 0          |
| 5 | 1               | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | Et <sub>3</sub> N (1) | 25                       | 4                       | 86         | 0          |

|    |   |                   |                       |    |     |    |    |
|----|---|-------------------|-----------------------|----|-----|----|----|
| 6  | 2 | MeCN              | -                     | 25 | 3   | 80 | 0  |
| 7  | 4 | MeCN              | -                     | 25 | 6   | 82 | 0  |
| 8  | 1 | MeCN              | Et <sub>3</sub> N (1) | 25 | 3   | 81 | 0  |
| 9  | 2 | ДМФА              | -                     | 25 | 0.5 | 84 | 0  |
| 10 | 4 | ДМФА              | -                     | 25 | 2   | 84 | 0  |
| 11 | 1 | ДМФА              | Et <sub>3</sub> N (1) | 25 | 0.5 | 82 | 0  |
| 12 | 2 | CHCl <sub>3</sub> | Et <sub>3</sub> N (2) | 61 | 50  | 0  | 70 |
| 13 | 2 | MeCN              | Et <sub>3</sub> N (2) | 80 | 30  | 0  | 87 |
| 14 | 2 | ДМФА              | Et <sub>3</sub> N (2) | 80 | 20  | 0  | 82 |

Мы применили оптимизированные условия реакций нуклеофильного замещения к другим первичным и вторичным аминам\* и получили с высокими выходами продукты как моно- **67a-j**, так и бис-замещения **68a,g,i,j** (Схема 37).

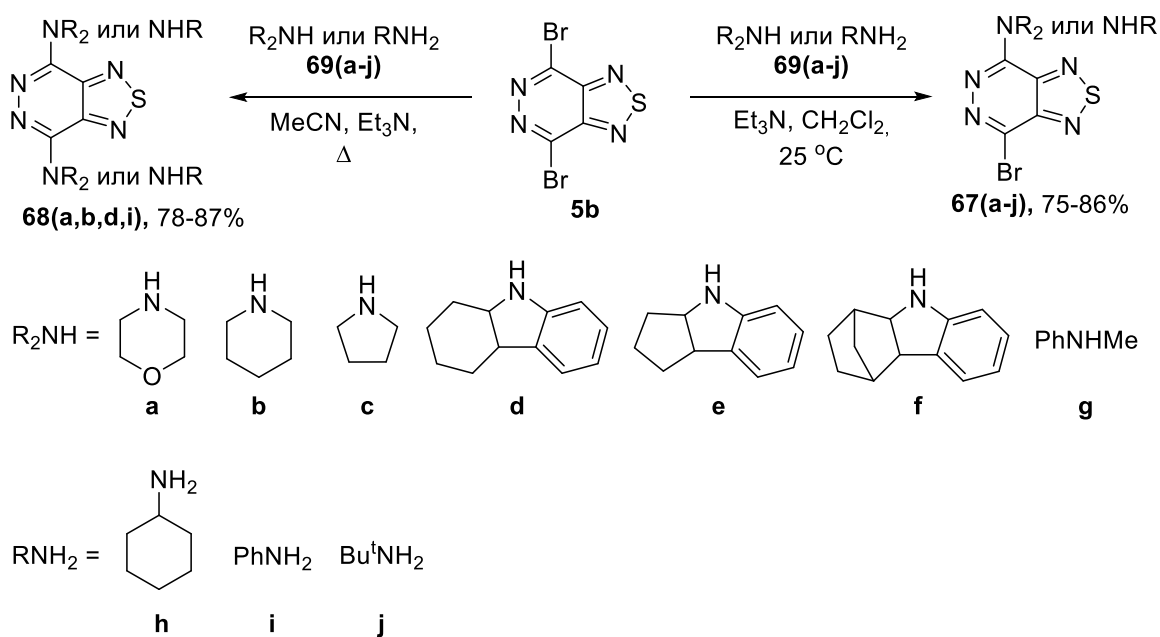


Схема 37

Нами было показано, что карбазол и дифениламин не реагировали с 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазином **5b** в исследованных условиях. Наши попытки осуществить реакции с использованием натриевых солей данных аминов (полученных *in situ* из карбазола или дифениламина и NaH) также оказались безуспешными – дибромтиадиазолопиридазин **5b** разлагался при проведении реакции с карбазолятом натрия или

\* Амин **69d** был предоставлен сотрудником лаборатории № 31 ИОХ РАН к.х.н. Михайловым М.С., за что автор выражает ему глубокую благодарность.

дифениламином натрия в ТГФ или ДМФА в течение 3-х часов при нагревании при температуре 60 °С.

Для получения несимметрично замещенных [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазинов нами были проведены реакции нуклеофильного ароматического замещения в молекуле 4-(7-бром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазине-4-ил)морфолина **67a**. Было обнаружено, что присутствие морфолинового заместителя не влияло на реакционную способность второго атома брома, который легко замещался амином **69c** или тиофенолом **65a** практически в тех же условиях, что и для дибромпроизводного **5b**. Несимметричные производные **70**, **71** были получены с высоким выходом (Схема 38).

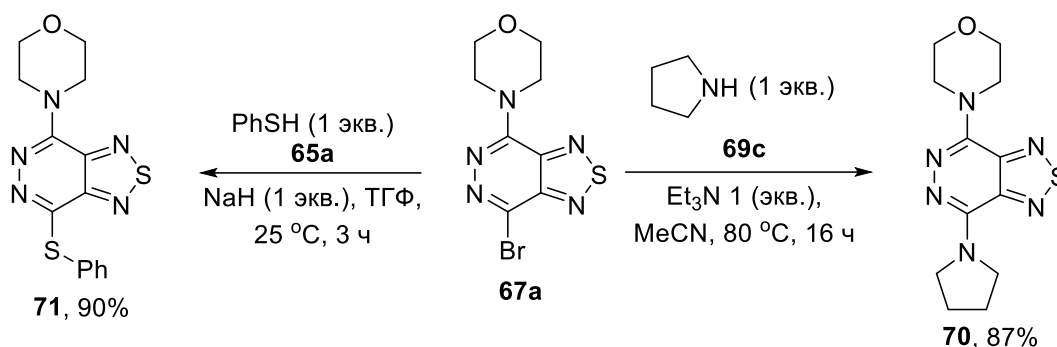


Схема 38

Таким образом, нами были успешно разработаны эффективные методы введения ароматических и алифатических аминов в молекулу 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **5b** с селективным образованием продуктов моно- и бис-замещения. Кроме того, нами были синтезированы несимметричные 4,7-дизамещенные [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазины на основе 4-(7-бром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазине-4-ил)морфолина **67a**.

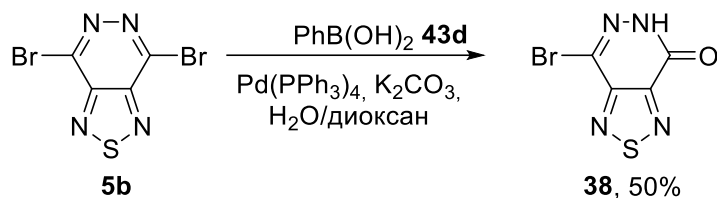
#### 2.2.2.2. Исследование реакций кросс-сочетания 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **5b**

Нами было исследовано поведение 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **5b** в реакциях кросс-сочетания по Сузуки-Мияура и Стилле, катализируемых комплексами палладия, с целью получения продуктов моно- и бис-арил(гетарил)тиадиазолопиридазинов. Трудности данной части исследования заключались в том, что реакции кросс-сочетания для 3,6-дибром-1,2-пиридазинов описаны для ограниченного числа примеров: 4,7-дибромпиридазина и 4,7-дибромфалазина,<sup>288,289</sup> а для 4,7-дибромпиридазинов, конденсированных с электроноакцепторными гетероциклами, не исследованы совсем.

##### 2.2.2.2.1. Исследование реакции Сузуки 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **5b**

Было показано, что обработка дибромтиадиазолопиридазина **5b** фенилбороновой кислотой **43d** в диоксане в присутствии Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> и водного раствора K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> приводила к

гидролизу дибромида **5b** с образованием 7-бром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4(5H)-она **38**, который, очевидно, идет значительно быстрее, чем реакция кросс-сочетания. Поэтому для его предотвращения нами были исследованы безводные условия проведения реакций кросс-сочетания, которые, например, были использованы авторами работы<sup>290</sup> для 3,5-дихлоризотиазол-4-карбонитрила.

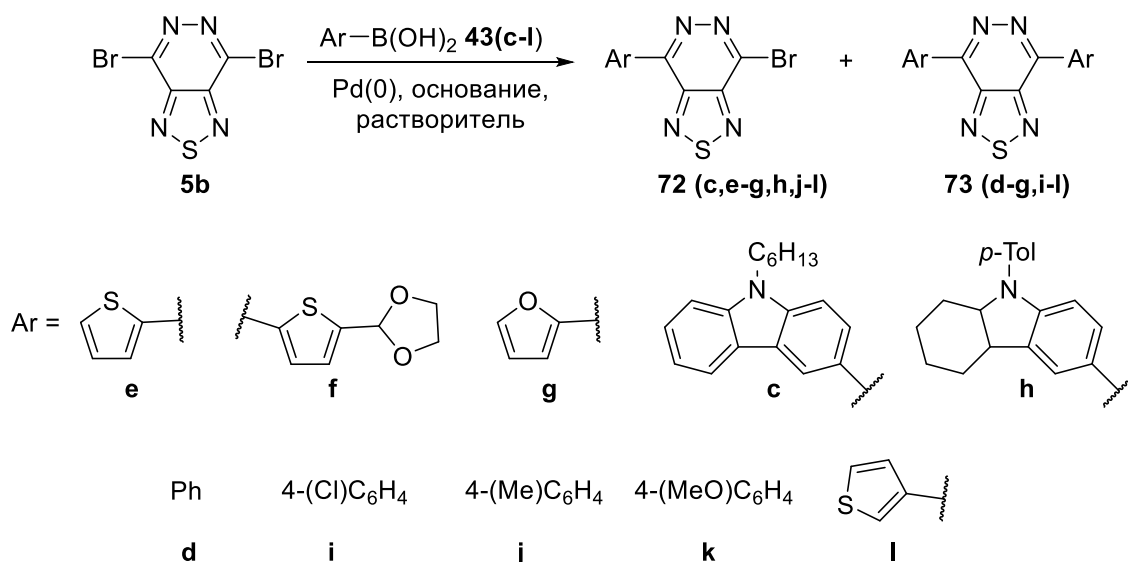


**Схема 39**

Исследование условий проведения реакции Сузуки для 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **5b** с тиенилбороновой кислотой **43e** в безводных условиях включало варьирование природы основания, растворителя и температуры реакционной среды. Было обнаружено, что карбонат калия менее эффективен в этих реакциях, чем карбонат цезия, вероятно, ввиду его меньшей растворимости в органических растворителях (см. Таблицу 12, опыты 1-3, 7). Использование в качестве палладиевых катализаторов трис(дибензилиденацетон)дипалладия (0) ( $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ) или ацетата палладия ( $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ) приводило к частичному или полному разложению исходного дибромида **5b** с образованием арилированного продукта **72e** с выходами от низких до умеренных (Таблица 12, опыты 11-15). Из исследованных растворителей реакции в толуоле давали более высокие выходы арилированного продукта **72e** по сравнению с диоксаном или ТГФ (Таблица 12, опыты 4,5). Использование двух эквивалентов тиенил-2-бороновой кислоты **43e** приводило к следовым количествам бис-тиенилпроизводного **73e**, тогда как выход моно-тиенилированного производного **72e** повышался до 60% (Таблица 12, опыт 10). Увеличение времени кипячения или количества бороновой кислоты не приводило к росту выхода продукта бис-сочетания **73e**, а вело к разложению моно-производного **72e**. Очевидно, что соединение **72e** являлось менее реакционноспособным в реакции кросс-сочетания, чем исходный дибромид **5b**, и быстрее разлагалось, чем образовывало продукт бис-сочетания **73e**. Таким образом, наилучшие результаты были получены при использовании двух эквивалентов бороновой кислоты,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (15 моль %) и карбоната цезия (0.4 моль) в кипящем толуоле (Таблица 12, опыт 10). Найденные нами оптимальные условия были использованы для кросс-сочетания других гетарилбороновых кислот **43(c,f-h)** и 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **5b**; при этом образовывались продукты моно-сочетания с умеренными выходами (Таблица 12, опыты

17, 19, 21, 23). В отличие от этих результатов арилбороновые кислоты **43(d,i-k)** и тиенил-3-бороновая кислота **43l** давали бис-арилированные продукты **73(d-k,l)** с умеренными и низкими выходами. Моноарилированные соединения были обнаружены в реакциях только в следовых количествах (Таблица 12, опыты 25, 27, 29, 31, 33). Поскольку условия, найденные для получения моно-замещенных продуктов, на примере тиенил-2-бороновой кислоты **43e**, приводили к бис-замещенным производным, в случае арилбороновых кислот **43(d,i-k)**, то для селективного введения одного арилированного заместителя в молекулу 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **5b** нами была проведена дополнительная оптимизация условий. Оказалось, что при использовании одного эквивалента бороновых кислот и понижении температуры реакции со 110 °С до 60 °С образовывались монозамещенные производные **72(j,k,l)** с умеренными выходами.

**Таблица 12.** Исследование реакций Сузуки 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **5b**



| № | ArB(OH) <sub>2</sub><br>(экв.) | Раств.  | Катал.                             | Основ.                          | Темп.<br>реакц<br>(°С) | Время<br>реакц.<br>(ч.) | Выходы (%) |    |    |
|---|--------------------------------|---------|------------------------------------|---------------------------------|------------------------|-------------------------|------------|----|----|
|   |                                |         |                                    |                                 |                        |                         | 72         | 73 | 5b |
| 1 | <b>45e</b> (1)                 | ТГФ     | Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  | 66                     | 8                       | 0          | 0  | 60 |
| 2 | <b>45e</b> (1)                 | Диоксан | Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  | 101                    | 8                       | 15         | 0  | 40 |
| 3 | <b>45e</b> (1)                 | Толуол  | Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  | 110                    | 8                       | 20         | 0  | 30 |
| 4 | <b>45e</b> (1)                 | ТГФ     | Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 66                     | 8                       | 20         | 0  | 34 |
| 5 | <b>45e</b> (1)                 | Диоксан | Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 101                    | 8                       | 36         | 0  | 17 |
| 6 | <b>45e</b> (1)                 | Толуол  | Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 110                    | 6                       | 50         | 0  | 15 |
| 7 | <b>45e</b> (1)                 | Толуол  | Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  | 110*                   | 0.17                    | 5          | 0  | 8  |
| 8 | <b>45e</b> (1)                 | Толуол  | Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 60                     | 18                      | 30         | 0  | 0  |
| 9 | <b>45e</b> (1)                 | Толуол  | Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 110                    | 12                      | 0          | 0  | 0  |

|    |         |        |                                              |                                 |     |    |    |    |    |
|----|---------|--------|----------------------------------------------|---------------------------------|-----|----|----|----|----|
| 10 | 45e (2) | Толуол | Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>           | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 110 | 8  | 60 | 8  | 0  |
| 11 | 45e (2) | Толуол | Pd(OAc) <sub>2</sub>                         | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 110 | 8  | 15 | 0  | 8  |
| 12 | 45e (2) | Толуол | Pd(OAc) <sub>2</sub> ,<br>BINAP              | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 110 | 8  | 35 | 0  | 0  |
| 13 | 45e (2) | Толуол | Pd(OAc) <sub>2</sub> ,<br>dppf               | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 110 | 8  | 45 | 0  | 0  |
| 14 | 45e (2) | Толуол | Pd(OAc) <sub>2</sub> ,<br>P(Cy) <sub>3</sub> | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 110 | 8  | 0  | 0  | 0  |
| 15 | 45e (2) | Толуол | Pd(OAc) <sub>2</sub> ,<br>XPhos              | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 110 | 8  | 5  | 0  | 0  |
| 16 | 45f (1) | Толуол | Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>           | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 110 | 6  | 34 | -  | 30 |
| 17 | 45f (2) | Толуол | Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>           | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 110 | 8  | 58 | 4  | 0  |
| 18 | 45g (1) | Толуол | Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>           | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 110 | 6  | 29 | -  | 25 |
| 19 | 45g (2) | Толуол | Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>           | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 110 | 9  | 53 | -  | 0  |
| 20 | 45c (1) | Толуол | Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>           | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 110 | 6  | 23 | -  | 28 |
| 21 | 45c (2) | Толуол | Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>           | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 110 | 8  | 45 | -  | 0  |
| 22 | 45h (1) | Толуол | Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>           | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 110 | 12 | 40 | -  | 0  |
| 23 | 45h (2) | Толуол | Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>           | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 110 | 8  | 60 | -  | 0  |
| 24 | 45d (1) | Толуол | Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>           | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 110 | 12 | 0  | 18 | 32 |
| 25 | 45d (2) | Толуол | Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>           | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 110 | 18 | 2  | 35 | 0  |
| 26 | 45i (1) | Толуол | Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>           | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 60  | 12 | 0  | 0  | 30 |
| 27 | 45i (2) | Толуол | Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>           | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 110 | 12 | 3  | 20 | 0  |
| 28 | 45j (1) | Толуол | Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>           | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 60  | 48 | 41 | 4  | 0  |
| 29 | 45j (2) | Толуол | Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>           | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 110 | 14 | 2  | 50 | 0  |
| 30 | 45k (1) | Толуол | Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>           | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 60  | 24 | 49 | 3  | 0  |
| 31 | 45k (2) | Толуол | Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>           | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 110 | 8  | 3  | 65 | 0  |
| 32 | 45l (1) | Толуол | Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>           | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 60  | 4  | 54 | 9  | 0  |
| 33 | 45l (2) | Толуол | Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>           | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 110 | 8  | 2  | 35 | 0  |

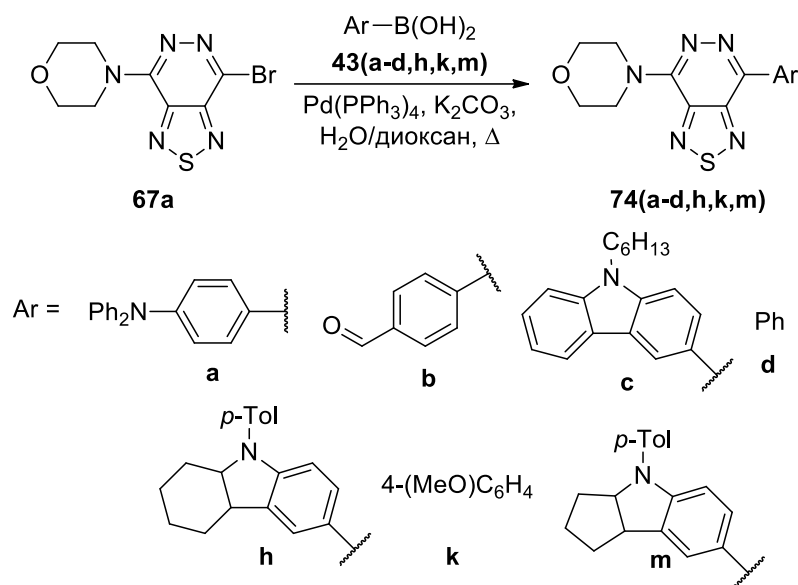
\*Микроволновое облучение при 150 W

Таким образом, нами было показано, что при проведении реакции Сузуки между 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазином **5b** и арил(гетарил)бороновыми кислотами необходимо применять безводные условия. Установлено, что для большинства исследованных нами бороновых кислот образовывались преимущественно продукты моно-сочетания **72**.

Для исследования возможности получения несимметричных дизамещенных производных **74** мы исследовали реакцию 4-(7-бром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4-ил)морфолина **67a** с различными арилбороновыми кислотами. Присутствие морфолиновой группы в молекуле [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина приводило к существенному уменьшению гидролитической

способности тиадиазолопиридазинового цикла **67a**. Нами было обнаружено, что использование стандартных условий реакции Сузуки с участием монобромпроизводного **67a** и арил(гетарил)бороновых кислот **43(a-d,h,k,m)**,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в системе вода-диоксан приводили к образованию арилированных производных **74(a-d,h,k,m)** с высокими выходами (таблица 13).

**Таблица 13.** Исследование реакций Сузуки 4-(7-бром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4-ил)морфолина **67a**



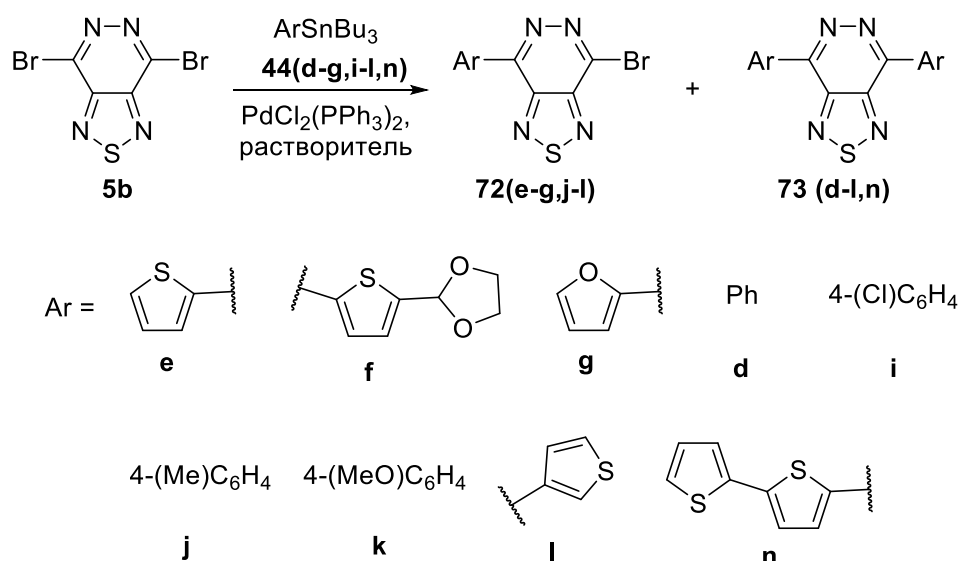
| № | $\text{ArB(OH)}_2$ | Время<br>реакции<br>(ч) | Выход (%)       |
|---|--------------------|-------------------------|-----------------|
| 1 | <b>43a</b>         | 16                      | <b>82a</b> (85) |
| 2 | <b>43b</b>         | 12                      | <b>82b</b> (60) |
| 3 | <b>43c</b>         | 15                      | <b>82c</b> (78) |
| 4 | <b>43d</b>         | 18                      | <b>82d</b> (70) |
| 5 | <b>43h</b>         | 9                       | <b>82h</b> (80) |
| 6 | <b>43k</b>         | 18                      | <b>82k</b> (80) |
| 7 | <b>43m</b>         | 8                       | <b>82m</b> (80) |

#### 2.2.2.2.2. Исследование реакции Стилле 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **5b**

Нами также была исследована возможность присоединения ароматических и гетероароматических станильных производных к дибромиду **5b** в условиях реакции Стилле с целью селективного получения продуктов моно- **72** и бис-сочетания **73**. Отработка оптимальных условий проведения химических превращений была проведена на примере

реакции с тиенилтрибутилстаннатом **44e** в присутствии  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  в качестве наиболее широко применяемого катализатора в этих превращениях. Было показано, что в зависимости от используемых условий могут быть получены как моно- **72a**, так и бис-арильные **73a** производные, причем избыток станната, характер растворителя и температура проведения реакции существенно влияли на результаты химических превращений (Таблица 14). При кипячении в диоксане реакцию не удавалось остановить на стадии образования моноарильного производного **72e**, даже при использовании одного эквивалента станната **44e** (Таблица 14, опыт 1). При введении двух эквивалентов станната **44e** дитиенилтиадиазолопиридазин **73e** был выделен с умеренным выходом (Таблица 14, опыт 2). При замене диоксана на толуол нам удалось повысить выход продукта бис-сочетания **73a** до 80% (Таблица 14, опыт 5). Тщательный контроль температуры и использование ТГФ в качестве растворителя позволили нам найти наилучшие условия для синтеза моно-арильного производного **72e** путем нагревания реакционной смеси при 55 °С в течение 8 ч (Таблица 14, опыт 7). Увеличение температуры реакции до 65 °С приводило к снижению селективности образования продукта моно-сочетания **72a**, а уменьшение реакции до 45 °С – к уменьшению выхода продукта **72a**. Разработанные условия были применены для других арильных(гетарильных) станнатов. В результате химических превращений нами был получен ряд продуктов моно- **72f,g,j-l** и бис-замещения **73f-n** с выходами от умеренных до высоких. Впервые нами было показано, что 4,7-дибром[1,2,5]тиадиаоло[3,4-*d*]пиридазин **5b** быстрее реагировал со станильными производными с электронодонорными заместителями, чем в случае станнатов с электроноакцепторными фрагментами (Таблица 14, опыты 10-24).

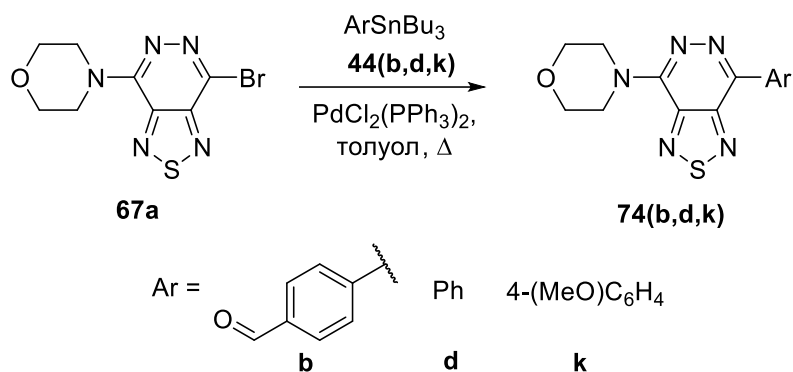
**Таблица 14.** Исследование реакций Стилла 4,7-дибром[1,2,5]тиадиаоло[3,4-*d*]пиридазина **5b**



| №  | ArSnBu <sub>3</sub><br>(экв.) | Раств.        | Темп.<br>реакции<br>(°C) | Время<br>реакции<br>(ч) | Выход (%) |           |           |
|----|-------------------------------|---------------|--------------------------|-------------------------|-----------|-----------|-----------|
|    |                               |               |                          |                         | 5b        | 72        | 73        |
| 1  | <b>44e</b> (1)                | Диоксан       | 101                      | 9                       | 35        | 0         | 25        |
| 2  | <b>44e</b> (2)                | Диоксан       | 101                      | 9                       | 0         | 0         | 45        |
| 3  | <b>44e</b> (1)                | Толуол        | 55                       | 8                       | 18        | 40        | 8         |
| 4  | <b>44e</b> (1)                | Толуол        | 110                      | 9                       | 40        | 0         | 40        |
| 5  | <b>44e</b> (2)                | <b>Толуол</b> | <b>110</b>               | <b>9</b>                | <b>0</b>  | <b>0</b>  | <b>80</b> |
| 6  | <b>44e</b> (1)                | ТГФ           | 65                       | 8                       | 0         | 50        | 30        |
| 7  | <b>44e</b> (1)                | <b>ТГФ</b>    | <b>55</b>                | <b>8</b>                | <b>0</b>  | <b>75</b> | <b>10</b> |
| 8  | <b>44e</b> (1)                | ТГФ           | 45                       | 8                       | 20        | 30        | 8         |
| 9  | <b>44e</b> (1)                | ТГФ           | 45                       | 12                      | 0         | 40        | 12        |
| 10 | <b>44f</b> (1)                | ТГФ           | 55                       | 8                       | 0         | 70        | 8         |
| 11 | <b>44f</b> (2)                | Толуол        | 110                      | 10                      | 0         | 0         | 74        |
| 12 | <b>44g</b> (1)                | ТГФ           | 55                       | 8                       | 0         | 64        | 0         |
| 13 | <b>44g</b> (2)                | Толуол        | 110                      | 8                       | 0         | 0         | 57        |
| 14 | <b>44d</b> (1)                | ТГФ           | 55                       | 9                       | 36        | 0         | 0         |
| 15 | <b>44d</b> (2)                | Толуол        | 110                      | 16                      | 0         | 0         | 32        |
| 16 | <b>44i</b> (1)                | ТГФ           | 55                       | 18                      | 28        | 0         | 0         |
| 17 | <b>44i</b> (2)                | Толуол        | 110                      | 12                      | 0         | 0         | 24        |
| 18 | <b>44j</b> (1)                | ТГФ           | 55                       | 18                      | 0         | 40        | 0         |
| 19 | <b>44j</b> (2)                | Толуол        | 110                      | 12                      | 0         | 0         | 55        |
| 20 | <b>44k</b> (1)                | ТГФ           | 55                       | 18                      | 0         | 52        | 0         |
| 21 | <b>44k</b> (2)                | Толуол        | 110                      | 12                      | 0         | 0         | 67        |
| 22 | <b>44l</b> (1)                | ТГФ           | 55                       | 8                       | 0         | 68        | 12        |
| 23 | <b>44l</b> (2)                | Толуол        | 110                      | 9                       | 0         | 0         | 76        |
| 24 | <b>44n</b> (2)                | Толуол        | 110                      | 8                       | 0         | 0         | 65        |

Кипячение гидролитически стабильного 4-(7-бром-[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4-ил)морфолина **67a** с одним эквивалентом трибутилстаннанов **44b,d,k** в толуоле в присутствии PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> приводило к образованию арилированных продуктов **74b,d,k** с высокими выходами (Таблица 15).

**Таблица 15.** Исследование реакций Стилле 4-(7-бром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4-ил)морфолина **67a**



| № | $\text{ArSnBu}_3$ | Время<br>реакции<br>(ч) | Выход (%)       |
|---|-------------------|-------------------------|-----------------|
| 1 | <b>46b</b>        | 10                      | <b>74b</b> (55) |
| 2 | <b>46d</b>        | 10                      | <b>74d</b> (83) |
| 3 | <b>46k</b>        | 10                      | <b>74k</b> (85) |

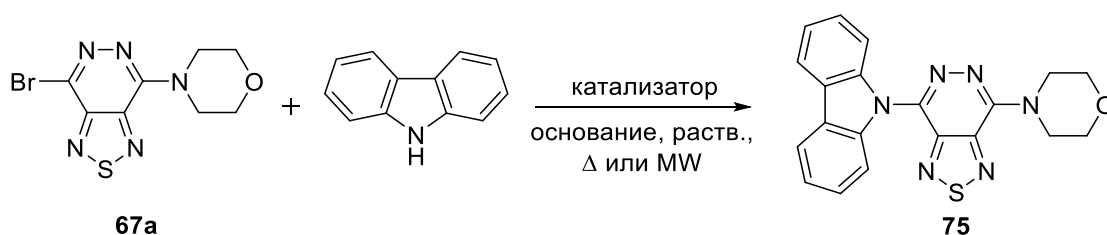
Таким образом, нами было показано, что реакции Стилле, по сравнению с реакциями Сузуки, проходили более селективно с образованием продуктов как моно-, так и бис-сочетания.

#### 2.2.2.2.3. Исследование реакций Бухвальда-Хартвига и Ульмана 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **5b** и 4-(7-бром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4-ил)морфолина **67a**

При исследовании реакций нуклеофильного ароматического замещения с *N*-нуклеофилами нами было обнаружено, что слабоосновные амины, такие как карбазол и дифениламин, не реагировали с 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазином **5b**. Между тем, из литературных данных известно, что эти два аминоарильных фрагмента часто вводились в молекулы 2,1,3-бензотиадиазолов, обеспечивая высокие фотовольтаические свойства.<sup>217</sup> Для введения таких ароматических аминов в гетероциклические кольца могут быть использованы реакции Бухвальда-Хартвига<sup>218</sup> или Ульмана.<sup>226</sup> Нами было исследовано поведение 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **5b** и 4-(7-бром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4-ил)морфолина **67a** в этих реакциях кросс-сочетания. Было обнаружено, что 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин **5b** не вступал в химические реакции ни с дифениламином, ни с карбазолом при нагревании от 110 °C до 140 °C в присутствии катализаторов  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  или  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ , различных лигандов (dppf, BINAP, XPhos или  $\text{Bu}^t_3\text{P}$ ) и  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  в толуоле или ДМФА. Длительное нагревание реакционной смеси (12 - 48 ч) приводило к частичному разложению исходного соединения **5b**.

4-(7-Бром-[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4-ил)морфолин **67a** оказался более активным в реакциях Бухвальда-Хартвига и Ульмана. Нами были исследованы различные каталитические системы в этих превращениях. Было показано, что 4-(7-бром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4-ил)морфолин **67a** не вступал в реакцию кросс-сочетания с карбазолом в присутствии ацетата палладия в толуоле как при кипячении, так и при микроволновом облучении. Использование в качестве лиганда 2-дициклогексилфосфин-2',4',6'-триизопропилбифенила (XPhos) в реакции Бухвальда-Хартвига приводило к образованию несимметричного 4-(7-(9H-карбазол-9-ил)-[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4-ил)морфолина **75** с умеренным выходом (Таблица 16, опыт 6). При проведении реакции Ульмана с использованием иодида меди (I) и 1,2-диметилэтилендиамина нами также был синтезирован продукт **75** с выходом 37% (Таблица 16, опыт 8). В обоих случаях микроволновое облучение давало лучшие результаты, чем длительное нагревание в соответствующем растворителе (Таблица 16, опыты 4,7). Нами также было обнаружено, что дифениламин не реагировал с 4-(7-бром-[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4-ил)морфолином **67a** при использовании ни одних из вышеперечисленных условий реакций Бухвальда-Хартвига и Ульмана.

**Таблица 16.** Исследование реакций Бухвальда-Хартвига и Ульмана 4-(7-бром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4-ил)морфолина **67a** с карбазолом



| №        | Катализ.<br>(ммоль%)                       | Лиганд<br>(ммоль%)   | Раств.                           | Темп.<br>реакции<br>(°C) | Время<br>реакции<br>(ч) | 75, выход<br>(%) |
|----------|--------------------------------------------|----------------------|----------------------------------|--------------------------|-------------------------|------------------|
| 1        | Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub><br>(10) | -                    | Толуол                           | 111                      | 12                      | разложен.        |
| 2        | Pd(OAc) <sub>2</sub><br>(10)               | -                    | Толуол                           | 111*                     | 0.25                    | разложен.        |
| 3        | Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub><br>(10) | XPhos<br>(5)         | Толуол                           | 111                      | 12                      | 5                |
| 4        | Pd(OAc) <sub>2</sub><br>(10)               | XPhos<br>(5)         | Толуол                           | 111                      | 12                      | 8                |
| 5        | Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub><br>(10) | XPhos<br>(5)         | Толуол                           | 111*                     | 0.5                     | 20               |
| <b>6</b> | <b>Pd(OAc)<sub>2</sub><br/>(10)</b>        | <b>XPhos<br/>(5)</b> | <b>Толуол</b>                    | <b>111*</b>              | <b>0.5</b>              | <b>40</b>        |
| 7        | CuI<br>(10)                                | DMEDA<br>(5)         | диоксан/<br>H <sub>2</sub> O 3:1 | 100                      | 5                       | 30               |
| 8        | CuI                                        | DMEDA                | диоксан/                         | 100*                     | 0.17                    | 37               |

|  |      |     |                      |  |  |  |
|--|------|-----|----------------------|--|--|--|
|  | (10) | (5) | H <sub>2</sub> O 3:1 |  |  |  |
|--|------|-----|----------------------|--|--|--|

\*Микроволновое облучение при 300 W

Таким образом, для 4-(7-бром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4-ил)морфолина **67a** нами были найдены условия введения молекулы карбазола как при помощи реакции Бухвальда-Хартвига, так и при помощи реакции Ульмана с умеренными выходами.

### 2.2.2.3. Синтез цианоакриловых красителей на основе [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина

Целью настоящей части работы являлось изучение реакций кросс-сочетания 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **5b** и синтез на его основе молекул с конфигурацией D-A<sup>1</sup>-π-A<sup>2</sup>, которые могли бы представлять интерес в качестве компонентов солнечных ячеек. В литературном обзоре мы детально рассмотрели влияние различных донорных заместителей на фотовольтаические свойства красителей. Оказалось, что сенсibilизаторы с индолиновым донорным фрагментом (См. лит. обзор стр. 49, Таблица 1, № 3,4) обладали наиболее высокими фотовольтаическими характеристиками. Поэтому нам представлялось важным синтезировать новые красители на основе [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина с индолиновыми и гексагидрокарбазольными фрагментами, присоединенными к тиадиазолопиридазиновому кольцу как атомом азота, так и атомом углерода и сравнить их фотовольтаические свойства. Для осуществления данных задач нами были исследованы реакции кросс-сочетания по Сузуки полученных выше монобромпроизводных **67d,e** и **72h** с *трет*-бутил-2-циано-3-(4-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)тиофенил)акрилатом **54**, который был ранее использован в реакциях с 4,7-дибром[1,2,5]тиа(селена)диазоло[3,4-*c*]пиридинами **1**, **3**. Однако неожиданно оказалось, что при кипячении как в толуоле, так и в ТГФ в присутствии Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> и водного раствора карбоната калия происходило разложение исходных бромидов **67d,e** и **72h** с образованием смеси неидентифицируемых соединений (Схема 40).

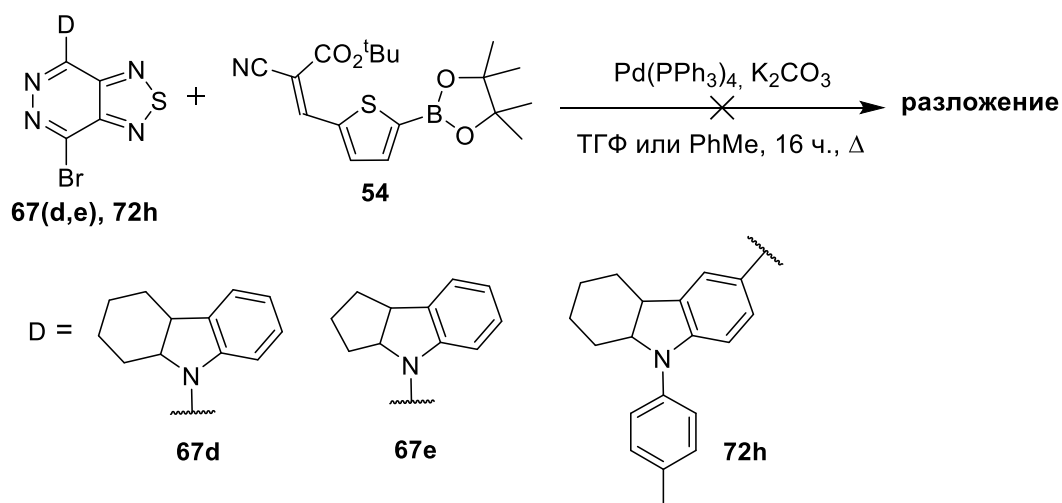
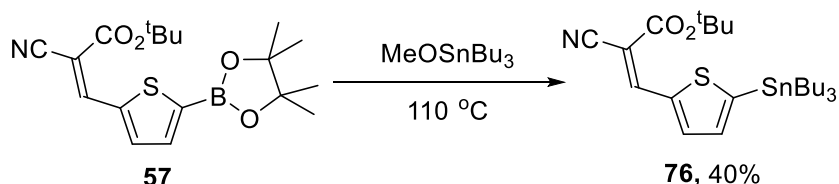


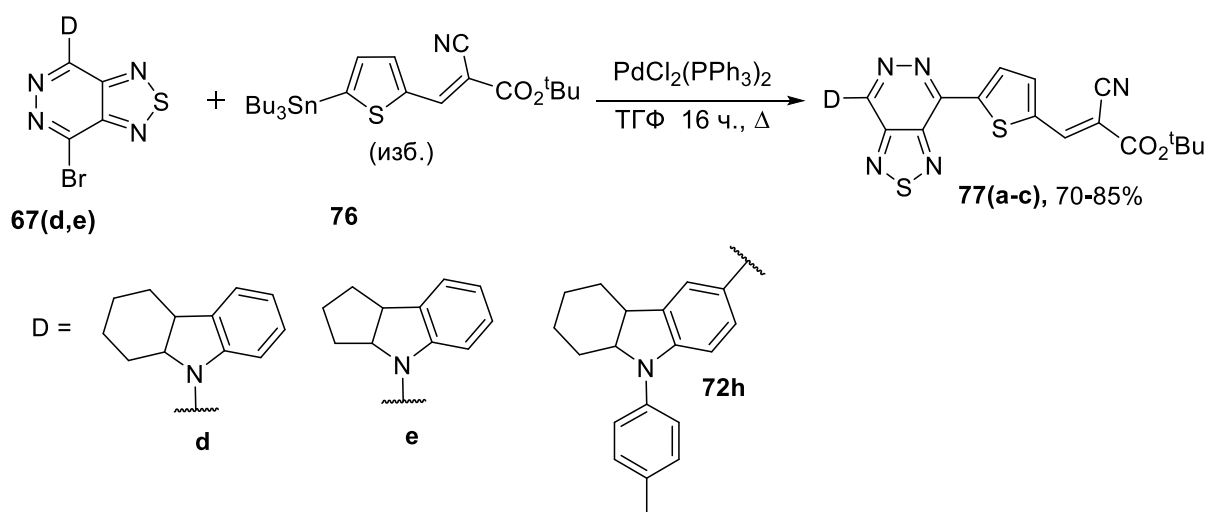
Схема 40

Поскольку реакции Сузуки не привели к желаемым результатам, то мы решили исследовать реакции Стилле монобромпроизводных **67d,e** и **72h** с тиофенстанильным производным **76**. Однако оказалось, что данное соединение не описано в литературе, поэтому нами была изучена возможность его синтеза из *трет*-бутил-2-циано-3-(4-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)тиофенил)акрилата **54**. В литературе известна реакция замены фрагмента бороновой кислоты на трибутилстанильный заместитель под действием метокситрибутилстанната.<sup>291</sup> Однако подобная реакция ранее не применялась для эфиров бороновых кислот. Оказалось, что нагревание **54** и метокситрибутилстанната при 110 °С в течение 10 часов приводило к образованию целевого продукта **76** с умеренным выходом. Строение соединения **76** было доказано с помощью данных ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, а также с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения (Схема 41). Таким образом, нами впервые был синтезирован новый акцепторный билдинг-блок для введения тиофенцианакриловой группировки в целевые молекулы.



**Схема 41**

Нами была исследована реакция Стилле монобромпроизводных **67d,e** и **72h** с *трет*-бутил-2-циано-3-(5-(трибутилстанил)тиофен-2-ил)акрилатом **76**. Было показано, что для завершения реакций кросс-сочетания необходимо применение 2-х кратного избытка станильного производного **76** и кипячение в тетрагидрофуране в течение 16 ч в присутствии катализатора PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Схема 42).



**Схема 42**

Полученные эфиры **77(a-c)** легко гидролизовались под действием трифторуксусной кислоты при кипячении в хлороформе в течение 8 часов с образованием целевых кислот **78(a-c)** с высокими выходами. Строение полученных кислот было доказано с помощью данных ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , а также масс-спектрометрии высокого разрешения (Схема 43).

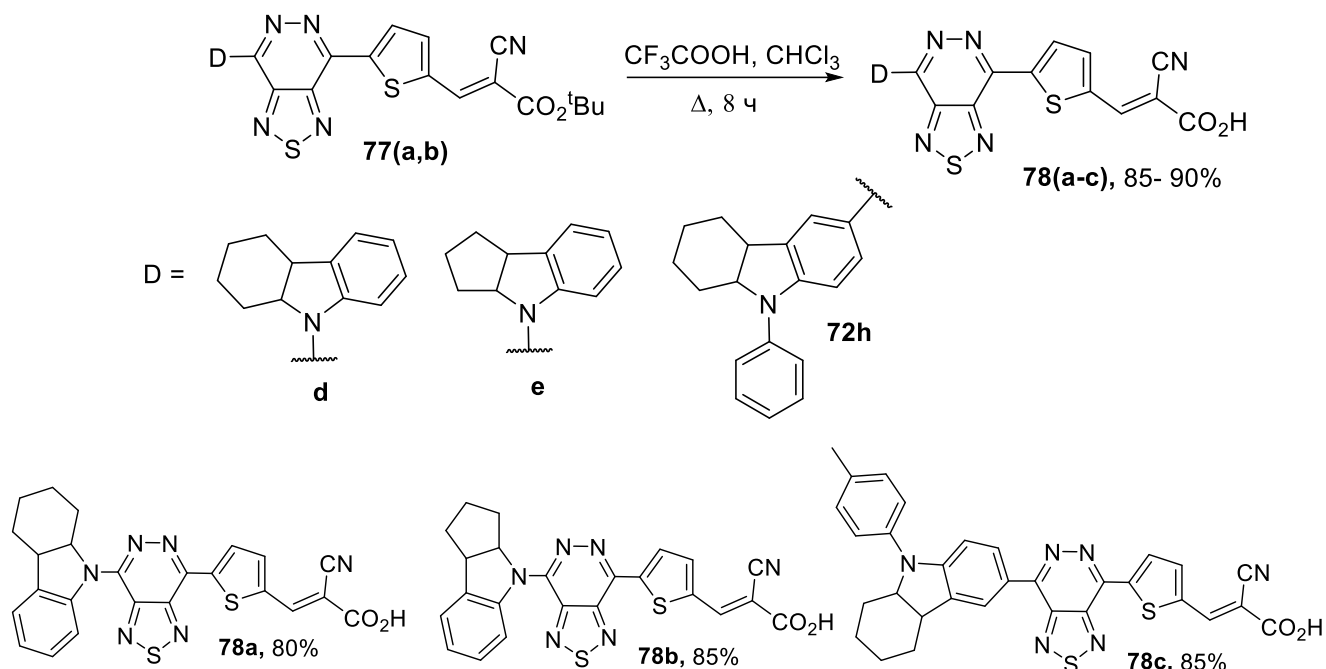


Схема 43

Таким образом, нами впервые были получены красители типа  $\text{D-A}^1\text{-}\pi\text{-A}^2$  с [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазином, выступающим в качестве центрального акцепторного блока (A), для сенсibilизированных красителем солнечных батарей (DSSCs). Целевые соединения были наработаны и переданы на испытания в Университет города Эдинбург для измерения фотовольтаических свойств этих красителей и конструирования модельных солнечных ячеек.

#### 2.2.2.4. Синтез 4,7-ди(9*H*-карбазол-9-ил)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **80** как нового перспективного компонента органических светодиодов

Недавно было обнаружено, что 4,7-ди(9*H*-карбазол-9-ил)бензо[*c*][1,2,5]тиадиазол **79** может рассматриваться в качестве соединения, обладающего термически активированной запаздывающей флуоресценцией (TADF), для получения высокоэффективных органических светоизлучающих диодов (OLED)<sup>270</sup>, поскольку данное соединение обладает небольшой энергетической щелью и вместе с тем высокой скоростью флуоресценции. 4,7-Ди(9*H*-карбазол-9-ил)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин **80** также может являться подходящим кандидатом для получения высокоэффективных органических светодиодов. Нами были исследованы

возможные способы его получения из 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазола[3,4-*d*]пиридазина **5b**. Ранее было показано, что дибромид **5b** не реагировал с молекулой карбазола ни в реакциях нуклеофильного ароматического замещения, ни при использовании реакций Бухвальда-Хартвига или Ульмана. Мы обнаружили, что это соединение может быть успешно синтезировано из бис(гексагидрокарбазолил)производного **67d** путем дегидрирования кипячением в толуоле с 4,5-дихлор-3,6-диоксоциклогекса-1,4-диен-1,2-дикарбонитрилом (DDQ) с образованием целевого продукта **80** с высоким выходом (Схема 44). В настоящее время флуоресцентные и фотофизические свойства данного соединения изучаются в Физическом Институте им. П.Н. Лебедева РАН в группе д.х.н. Тайдакова И.В.

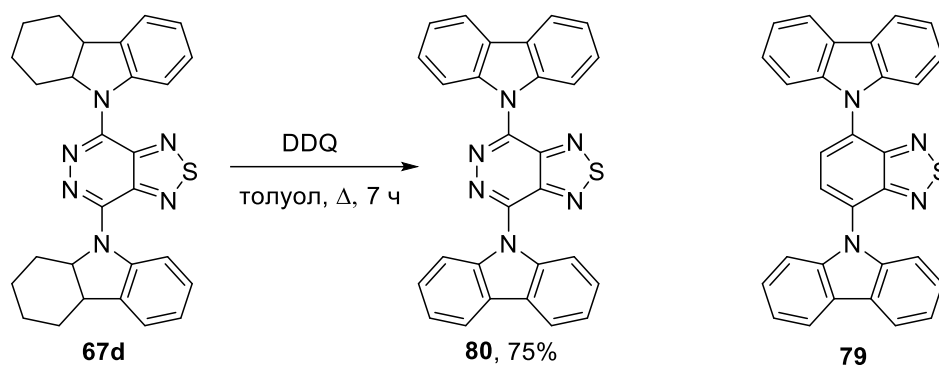
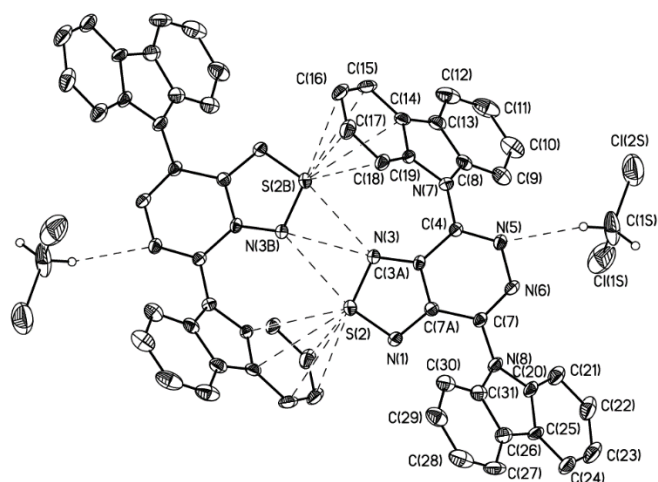


Схема 44

Структура соединения **80** была однозначно подтверждена методом рентгеноструктурного анализа\* (Рис. 5). Было показано, что в соединении **80** бициклический фрагмент изгибается под двугранным углом  $\sim 9,5^\circ$  между кольцами тиадиазола и пиридазина. Такая конформация **80** может быть результатом действия кристаллической упаковки. Каждая из независимых молекул (A, B) в кристалле **80** участвует в образовании почти идентичных centrosymmetric димеров A ... A и B ... B, в которых молекулы собираются укороченными S(2)...N(3) (S...N 3.203(2) Å, N(3)...S(2)-N(1) 164.0(1)°) и N(3)...N(3) (N...N 2.963(3), N(3)...N(3)-C(3A) 165.7(3)°) взаимодействиями, а также довольно редким S...π взаимодействием η<sup>6</sup>-типа (S...C 3.336(3)-3.455(3) Å, S...C<sub>centroid</sub> 3.087(2)3) с 6-членным карбазольным кольцом (Рис. 5). В свою очередь, эти димеры A ... A и A ... B собраны в цепи типа (A ... A) ... (B ... B) за счет взаимодействий между пиридазиновым (межплоскостное расстояние 3,1 Å) и карбазольными кольцами (3,2 и 3,4 Å). Было также показано, что один из атомов азота пиридазина участвует в слабом взаимодействии (H...N 2.32 Å, CHN 148 °) с молекулой сольвата CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

\* Рентгеноструктурный анализ соединения **80** выполнен в ИНЭОС им. А. Н. Несмеянова РАН д. х. н., вед. н. с. Лысенко К. А., за что автор выражает ему глубокую благодарность.



**Рис. 5.** Димеры в кристалле **80** в представлении атомов тепловыми эллипсоидами ( $p = 50\%$ )

Таким образом, в ходе выполнения этой части диссертационной работы нами были разработаны методы синтеза различных моно- и бис-замещенных производных в реакциях нуклеофильного ароматического замещения и в катализируемых палладием реакциях кросс-сочетания 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **5b** и 4-(7-бром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4-ил)морфолина **67a**.

## 2.3. Оптические и электрохимические исследования синтезированных красителей, получение светодиодов и органических солнечных ячеек на их основе

### 2.3.1. Исследование УФ-спектров и ЦВА дициановых красителей **49a-c**, **50**

Полученные нами дициановые красители **49a-c**, **50** потенциально могут быть использованы в качестве сенсibilizаторов в органических солнечных ячейках с объемным гетеропереходом и в органических светодиодах. Нами была проведена регистрация УФ-спектров для оценки области поглощения света веществами, а также получены данные циклической вольтамперометрии для расчета энергий граничных молекулярных орбиталей ( $E_{ВЗМО}$  и  $E_{НВМО}$ ) и ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ) для этих соединений. Считается, что для достижения высоких значений плотности тока короткого замыкания необходимо, чтобы краситель поглощал свет в диапазоне 570-670 нм, где интенсивность излучаемого солнцем света максимальна. Кроме того, для получения высокоэффективных материалов необходимо наличие узкой ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ), причем в оптимальном варианте уменьшение ширины запрещенной зоны  $E_g$  красителя должно происходить за счет понижения его энергии  $E_{НВМО}$  при небольшом изменении  $E_{ВЗМО}$ .<sup>236</sup>

Нами была произведена регистрация спектров поглощения красителей **49a** ( $1.72 \cdot 10^{-5}$  M), **50** ( $1.72 \cdot 10^{-5}$  M), **49b** ( $3.3 \cdot 10^{-4}$  M), **49c** ( $2.7 \cdot 10^{-4}$  M) в растворах в ацетонитриле. Оказалось, что все четыре красителя поглощали свет в области от 300 до 550 нм. Коротковолновые полосы поглощения с максимумом 300-350 нм относились к  $\pi$ - $\pi^*$  переходам сопряженной системы,

длинноволновые – 466-550 нм – к внутримолекулярному переносу заряда между триариламинной донорной частью и дициановинильной акцепторной частью молекулы. Было показано, что для красителей **49a** и **50** положение донорной и акцепторной частей молекулы относительно атома азота пиридинового кольца практически не оказывало влияния на оптические свойства этих соединений (фиолетовая стрелка). При анализе УФ-спектров красителей **49a** и **49b** было замечено, что наличие трифениламинного донорного фрагмента в соединении **49a** приводило к батохромному сдвигу максимума поглощения, отвечающего внутримолекулярному переносу заряда, в более длинноволновую область спектра на 40 нм, по сравнению с соединением **49b**, содержащим карбазольный донорный фрагмент (синяя стрелка). При замене атома серы в соединении **49b** на селен (**49c**) происходило также смещение в красную область спектра второго максимума поглощения на 18 нм (оранжевая стрелка). Это позволяет нам сделать предположение, что исходя из данных УФ-спектров, сенсibilизаторы **49a** и **50** по сравнению с красителями **49b,c** являются более перспективными сенсibilизаторами для органических солнечных ячеек (Рис. 6).

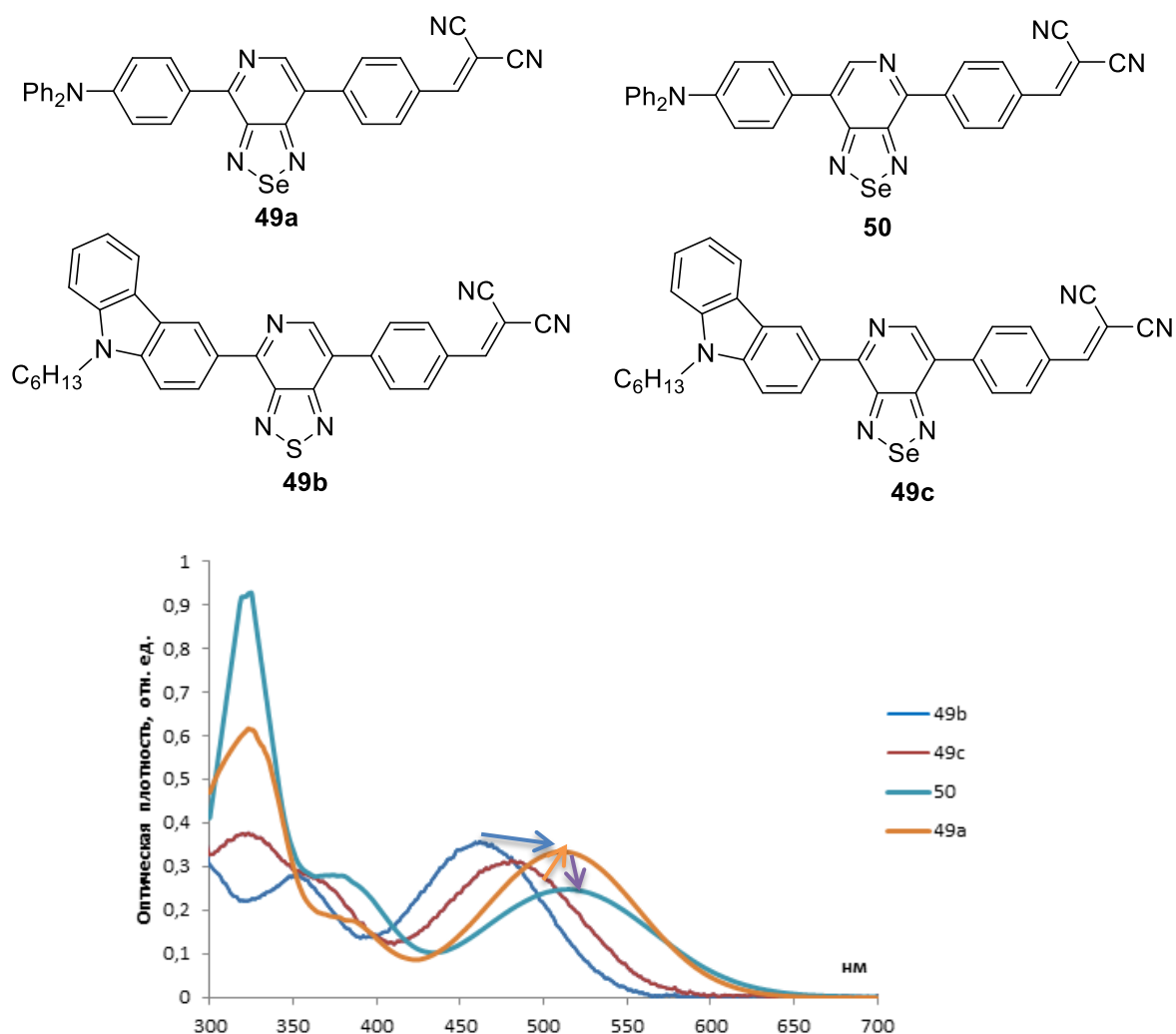


Рис. 6. УФ-спектры соединений **49a-c**, **50**, полученные в MeCN

Для оценки энергий граничных орбиталей и расчета энергий ширины запрещенной зоны для красителей были получены данные ЦВА\*.

**Таблица 17.** Данные ЦВА соединений **49a-c** и **50** растворах в ДМФА

| Соед.      | $E^{\text{red}}$<br>(Fc/Fc <sup>+</sup> ), В | $E^{\text{ox}}$<br>(Fc/Fc <sup>+</sup> ), В | $E_{\text{HВМО}}$ (эВ) | $E_{\text{ВЗМО}}$ (эВ) | $E_g$ (эВ) |
|------------|----------------------------------------------|---------------------------------------------|------------------------|------------------------|------------|
| <b>49a</b> | -1.22                                        | 0.60                                        | -3.58                  | -5.40                  | 1.82       |
| <b>50</b>  | -1.14                                        | 0.57                                        | -3.96                  | -5.67                  | 1.71       |
| <b>49b</b> | -1.18                                        | 0.72                                        | -3.92                  | -5.82                  | 1.90       |
| <b>49c</b> | -1.19                                        | 0.73                                        | -3.91                  | -5.83                  | 1.92       |

Полученные значения  $E_{\text{ВЗМО}}$  и  $E_{\text{HВМО}}$  сопоставимы с приведенными в литературе<sup>292</sup> для перспективных соединений аналогичного строения. Эффективными материалами для создания солнечных батарей могут являться соединения, характеризующиеся узкой шириной запрещенной зоны  $E_g$  менее 2 эВ.<sup>236</sup> Для соединений **49a** и **50** рассчитанные значения  $E_g$  составили 1.82 и 1.71 эВ, соответственно, для красителей **49b,c** значения составляли 1.90 и 1.92 эВ, соответственно. Эти показатели удовлетворяют необходимым требованиям, которые предъявляются для конструирования солнечных ячеек.<sup>236</sup>

Таким образом, полученные спектральные и электрохимические параметры соединений **49(a-c)**, **50** вполне удовлетворяли требованиям, предъявляемым к материалам, использующимся в качестве фотосенсибилизаторов. В настоящее время данные соединения исследуются нашими коллегами в качестве компонентов органических солнечных батарей с объемным гетеропереходом\*\*.

Нами было показано, что соединения, содержащие карбазольный донорный фрагмент **49b,c**, обладали выраженной флуоресценцией. Причем краситель на основе [1,2,5]тиадиазоло[3,4-с]пиридина **49b** имел самое высокое значение интенсивности флуоресценции по сравнению с другими красителями **49a,c**, **50** (Рис. 7).

\* Съемка ЦВА и расчет энергий НВМО и ВЗМО соединений **49(a-c)** и **50** были выполнены в ИОХ РАН с.н.с., к.х.н. Л.В. Михальченко, за что автор выражает ей глубокую благодарность.

\*\* Конструирование солнечных ячеек на основе красителей **49(a-c)**, **50** выполняется нашими коллегами из Университета города Эдинбург (Великобритания) под руководством профессора Н. Робинсона.

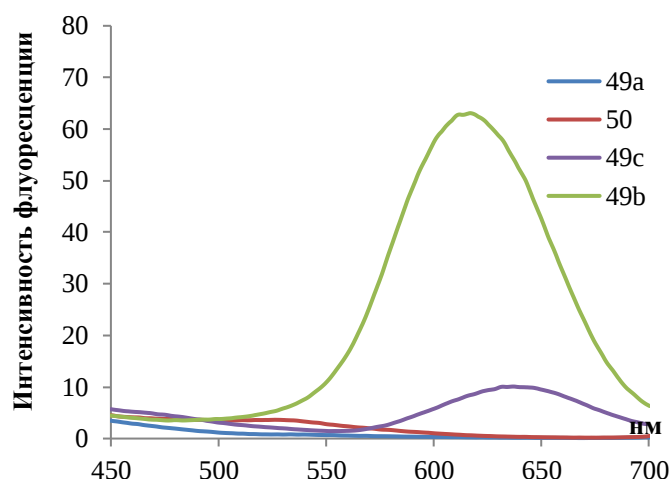


Рис. 7. Спектры флуоресценции **49(а-с)**, **50** в ацетонитриле

В группе д.х.н. И.В. Тайдакова (Физический Институт им. П.Н. Лебедева РАН) изучены электролюминесцентные свойства красителей **49b** и **49c**, а также получены органические светодиоды (см. Рис. 10) на их основе. Проведенные исследования электролюминесцентных свойств светодиодов на основе [1,2,5]тиадиазоло[3,4-с]пиридина **49b** и [1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридина **49c** показали, что при малых напряжениях (5-6 В) наблюдалось оранжевое свечение и желтое свечение, соответственно (См. Рис. 8 и 9). Повышение напряжения приводило к небольшому сдвигу цвета в коротковолновую область и при 10 В проявлялось свечение желтого цвета. Минимальное напряжение зажигания составляло 4.3 В и 4.8 В, соответственно. Средняя яркость устройств оказалась равной 490 кд/м<sup>2</sup> при 15 В, максимальная яркость составила 4800 кд/м<sup>2</sup> при 42 В и 870 кд/м<sup>2</sup> при 15 В для соединения **49b** и 4620 кд/м<sup>2</sup> при 18 В для производного [1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридина **49c**.

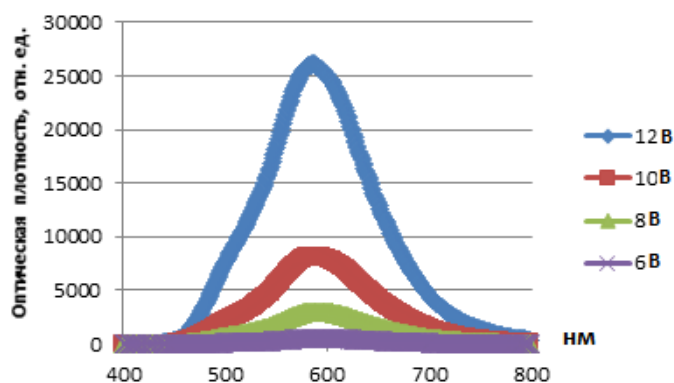


Рис. 8. Спектры электролюминесценции для структуры светодиода (OLED) **49b**

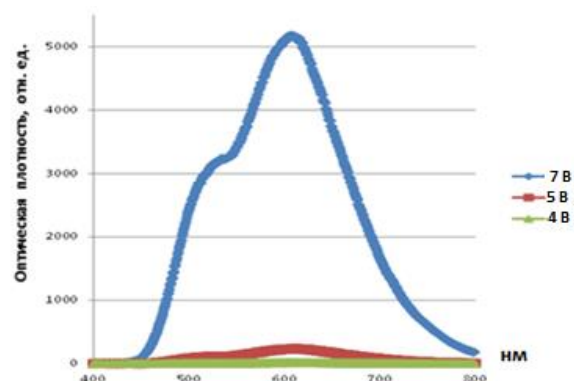
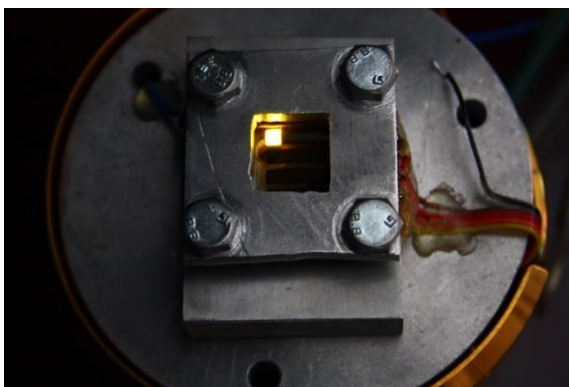


Рис. 9. Спектры электролюминесценции для структуры светодиода (OLED) **49c**



**Рис. 10.** Вид работающего электролюминесцентного светодиода на основе **49b**

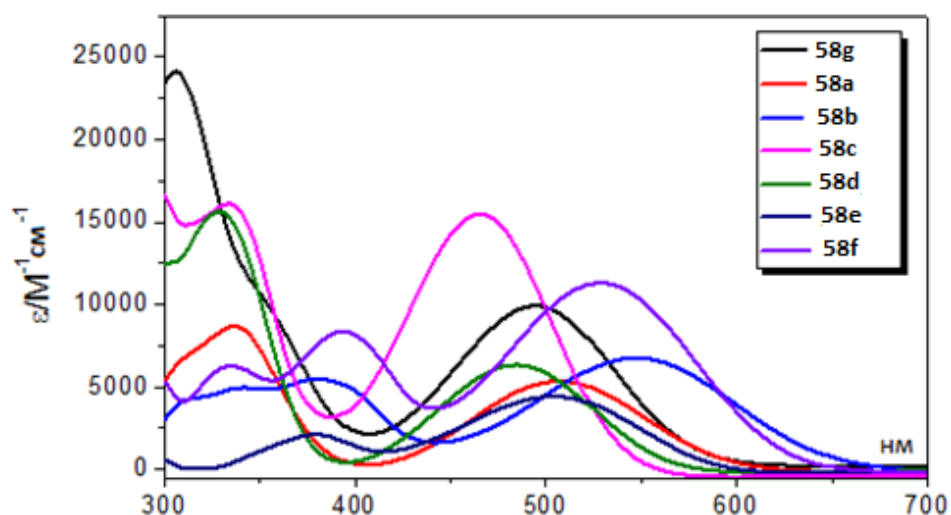
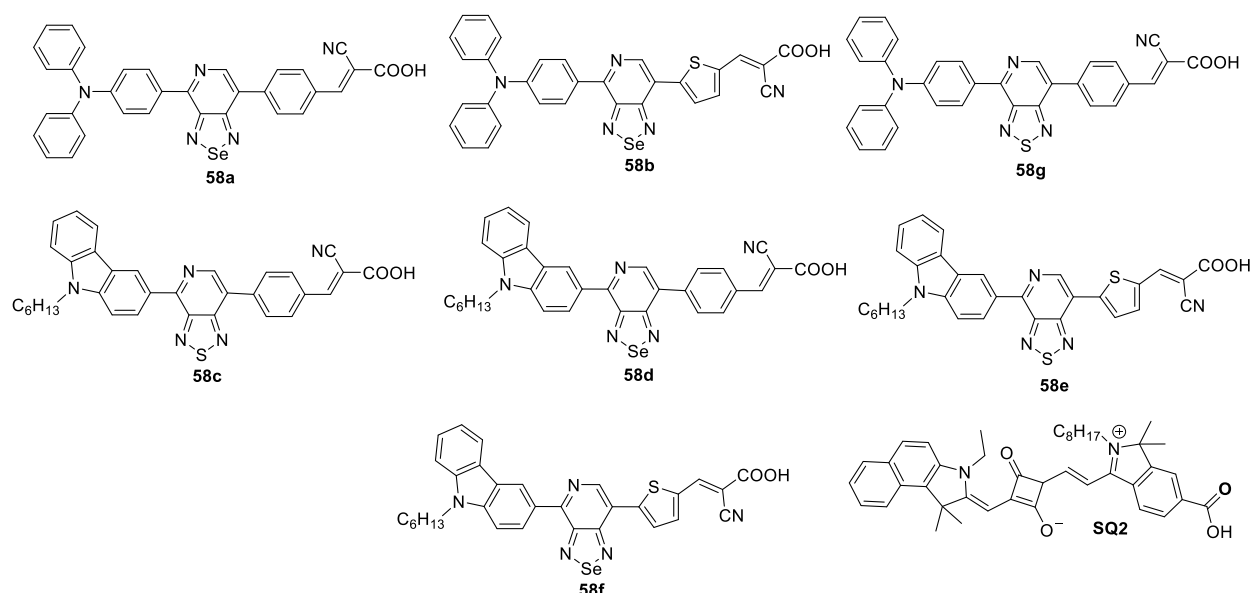
Таким образом, исследованы фотолюминесцентные и электролюминесцентные свойства красителей **49b,c** и установлено, что органический светодиод на основе тиадиазольного производного **49b** обладал более высокими как флуоресцентными, так и электролюминесцентными характеристиками.

### **2.3.2. Исследование УФ-спектров и ЦВА цианакриловых кислот 58a-g и 78a-c**

Нашими коллегами\* были зарегистрированы УФ-спектры растворов в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /ДМФА и получены данные ЦВА кислот **58a-g**. Как и для ячеек с объемным гетеропереходом, для сенсibilизированных красителем солнечных ячеек желательно, чтобы красители поглощали свет в более длинноволновой области спектра, а также обладали узкой щелью запрещенной зоны. Причем батохромный сдвиг максимума поглощения, относящегося к внутримолекулярному переносу заряда, в более длинноволновую область спектра должен приводить к увеличению плотности тока короткого замыкания и тем самым способствовать увеличению фотовольтаической эффективности.

---

\* УФ-спектры и данные ЦВА цианакриловых кислот **58(a-g)** были получены нашими коллегами из Университета города Эдинбург под руководством профессора Н. Робинсона, за что автор выражает им глубокую благодарность.



**Рис. 11.** УФ-спектры соединений **58a-g**, полученные в растворах в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{ДМФА}$

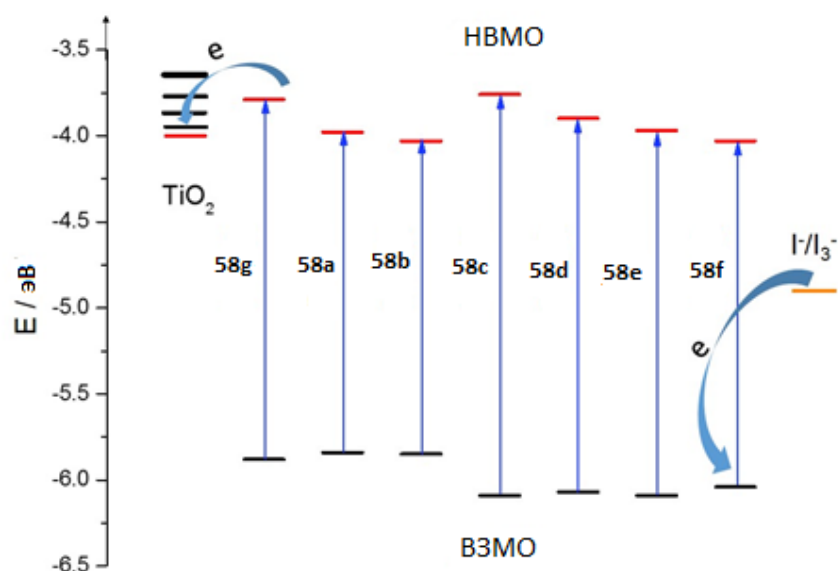
Как показано на рисунке 11, все красители **58a-g** имели в УФ-спектре две характерные области поглощения: между 300-350 нм ( $\pi\text{-}\pi^*$  электронные переходы) и между 450-550 нм (внутримолекулярный перенос заряда между донорной и акцепторной частями молекул). Причем красители, содержащие тиенильный  $\pi$ -спейсер и селенадiazольный акцепторный блок **58b,f** поглощали свет в более длинноволновой области спектра на 58 и 44 нм по сравнению с красителями **58c,g**, содержащими фенильный  $\pi$ -спейсер и тиадiazольный внутренний акцепторный блок.

Для цианакриловых кислот **58a-g** были получены значения граничных молекулярных орбиталей и рассчитаны значения  $E_g$  с использованием ЦВА (см. таблицу 18).

**Таблица 18.** Данные ЦВА соединений **58a-g** в растворах в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ДМФА (3:7)

| Соед.      | E <sup>red</sup> (В)<br>(Fc/Fc <sup>+</sup> ), В | E <sup>ox</sup> (В)<br>(Fc/Fc <sup>+</sup> ), В | E <sub>ВЗМО</sub> (эВ) | E <sub>НВМО</sub> (эВ) | E <sub>g</sub> (эВ) |
|------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------|------------------------|---------------------|
| <b>58g</b> | -1.09                                            | 1.00                                            | -5.88                  | -3.79                  | 2.10                |
| <b>58a</b> | -0.90                                            | 0.96                                            | -5.84                  | -3.98                  | 1.86                |
| <b>58b</b> | -0.85                                            | 0.97                                            | -5.85                  | -4.03                  | 1.82                |
| <b>58c</b> | -1.12                                            | 1.21                                            | -6.09                  | -3.76                  | 2.33                |
| <b>58d</b> | -0.98                                            | 1.19                                            | -6.07                  | -3.90                  | 2.17                |
| <b>58e</b> | -0.91                                            | 1.21                                            | -6.09                  | -3.97                  | 2.12                |
| <b>58f</b> | -0.85                                            | 1.16                                            | -6.04                  | -4.03                  | 2.01                |

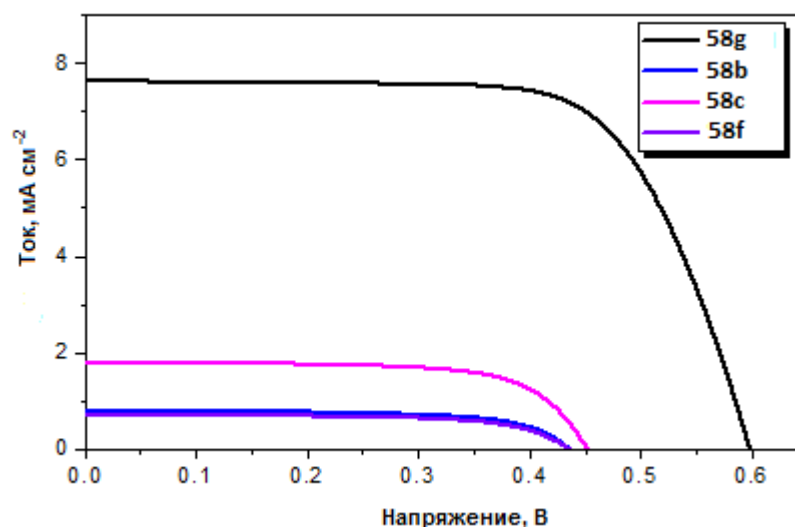
Как известно, на фотовольтаическую эффективность солнечных ячеек влияют значения энергий E<sub>ВЗМО</sub> и E<sub>НВМО</sub> красителей. В оптимальном варианте уменьшение ширины запрещенной зоны E<sub>g</sub> красителя должно происходить за счет понижения его энергии E<sub>НВМО</sub> при небольшом изменении E<sub>ВЗМО</sub>. В этой связи крайне остро стояла задача разработки синтетических подходов, позволяющих получать соединения с пониженным значением энергии НВМО, не затрагивая уровень ВЗМО. Сравнение значений граничных молекулярных орбиталей сера- и селеносодержащих красителей показало, что соединения на основе [1,2,5]селенадиазоло[3,4-*c*]пиридинов **58a**, **58b**, **58d**, **58f** имеют немного более низкие значения E<sub>НВМО</sub> (E<sub>НВМО</sub> = -3.90–(-4.03) эВ), чем в случае [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*c*]пиридиновых аналогов **58c**, **58e**, **58g** (E<sub>НВМО</sub> = -3.76–(-3.97) эВ). При этом значения E<sub>ВЗМО</sub> для селена- и серасодержащих соединений с одинаковыми заместителями оставались практически одинаковыми. Стоит отметить, что значения E<sub>НВМО</sub> всех цианакриловых кислот **58(a-g)** оказались выше по энергии, чем значение зоны проводимости нанокристаллического TiO<sub>2</sub> (-4,2 эВ),<sup>293</sup> что необходимо для успешного перехода электронов из возбужденного состояния в зону проводимости TiO<sub>2</sub> (см. рис 12). Кроме того, значения E<sub>ВЗМО</sub> красителей **58(a-g)** были ниже значения энергии редокс-пары I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub> (-5.2 эВ), что в свою очередь необходимо для успешной регенерации красителя.



**Рис. 12.** Схематическая диаграмма энергетических уровней VBMO и HBMO соединений **58a-g**, TiO<sub>2</sub>, и I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>

Впервые были получены фотовольтаические характеристики красителей на основе [1,2,5]селенадиазола[3,4-с]пиридина. Кроме того, было проведено сравнение этих характеристик с характеристиками красителей на основе [1,2,5]тиадиазола[3,4-с]пиридина. Среди семи соединений **58a-g**, красители **58b**, **58f**, поглощающие свет в более длинноволновой области спектра, были выбраны для конструирования солнечных ячеек. Соединения **58g** и **58c** были исследованы для сравнения полученных фотовольтаических характеристик со значениями, измеренными для красителей **58b** и **58f**. Для финальных солнечных элементов были зарегистрированы вольтамперные кривые, из которых можно сделать следующие выводы: при замене трифениламинного донорного фрагмента в красителе **58g** на карбазольный (соединение **58c**) наблюдалось резкое падение как плотности тока короткого замыкания, так и напряжения холостого хода, что приводило к уменьшению фактора заполнения (FF) и эффективности преобразования солнечного света в электричество (PCE) с 3.1% (**58g**) до 0.56% (**58c**); наличие селенадиазольного цикла в молекулах красителей **58b**, **58f** также приводило к резкому снижению фотовольтаических характеристик, причем между собой соединения **58b** (PCE = 0.24%) и **58f** (PCE = 0.21%) показывали практически одинаковые показатели. Наилучший результат был получен для соединения **58g**, содержащего трифениламинный донорный фрагмент и пиридо-тиадиазольный центральный акцепторный блок (PCE = 3.1%). Нами было показано, что использование сосенсибилизации в виде “коктейля красителей” **SQ2** и **54g** позволяло ощутимо расширить область поглощения света с 600 до 730 нм, что, в свою очередь, приводило к увеличению плотности тока короткого замыкания с 7.39 до 9.71 мА·см<sup>-2</sup>,

что способствовало к повышению фотовольтаической эффективности с 3.10 до 4.02 % (см. таблицу 19).



**Рис. 13.** Вольтамперные кривые красителей **58g**, **58b**, **58c** и **58f**

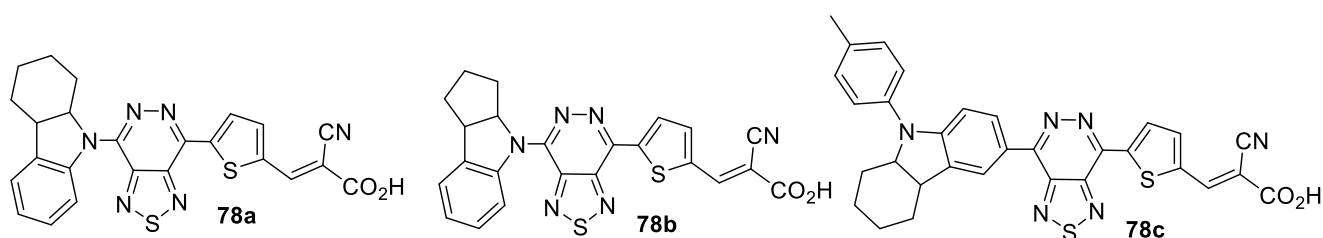
**Таблица 19.** Фотовольтаические характеристики солнечных элементов, полученных на основе красителей **58g**, **58b**, **58c** и **58f**

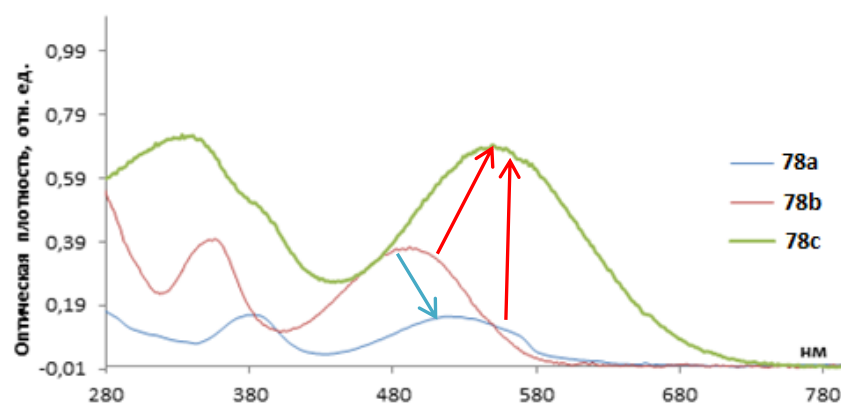
| Соед.          | $V_{oc}$ (В) | $J_{sc}$ ( $mA \cdot cm^{-2}$ ) | FF   | PCE (%)     |
|----------------|--------------|---------------------------------|------|-------------|
| <b>58g</b>     | 0.60         | 7.39                            | 0.70 | <b>3.10</b> |
| <b>58b</b>     | 0.44         | 0.79                            | 0.68 | 0.24        |
| <b>58c</b>     | 0.45         | 1.77                            | 0.70 | 0.56        |
| <b>58f</b>     | 0.44         | 0.71                            | 0.68 | 0.21        |
| <b>58g+SQ2</b> | 0.61         | 9.71                            | 0.68 | <b>4.02</b> |

Существуют два основных фактора, которые приводят к изменению напряжения холостого хода ( $V_{oc}$ ) в DSSCs. Первый – сдвиг уровня квази-Ферми, второй – рекомбинация инжектированных электронов окисленным сенсibilизатором или электролитом.<sup>294</sup> Так как четыре красителя имеют похожие структуры, то подавление электронной рекомбинации, вероятно, будет одинаковым в каждом случае. Поэтому основной причиной уменьшения напряжения холостого хода является сдвиг уровня квази-Ферми из-за введения различного количества электронов из возбужденных красителей с различными уровнями  $E_{HOMO}$  в зону проводимости  $TiO_2$ . Чрезвычайно низкие значения тока короткого замыкания для красителей

**58b** и **58f** были связаны с близким расположением уровней  $E_{\text{HOMO}}$  красителей с зоной проводимости  $\text{TiO}_2$ . Нами было показано, что замена трифениламиноного донорного фрагмента на карбазольный приводила также к снижению фотовольтаических характеристик. Таким образом, оказалось, что поглощение молекулами красителей света в более длинноволновой области спектра и наличие узкой ширины запрещенной зоны ( $< 2$  Эв) являются необходимыми, но не достаточными условиями достижения высоких фотовольтаических характеристик. Это, в свою очередь, позволяет сделать вывод о том, что фотовольтаическую эффективность невозможно ни рассчитать, ни предугадать даже при наличии хороших оптических и электрохимических характеристик у красителей. Во многом она зависит от морфологии активного слоя (толщины, способа нанесения красителя), электролита, скорости рекомбинации электронов и т.д.

В предыдущем разделе нами были получены новые красители на основе наиболее перспективных индолиновых донорных фрагментов и [1,2,5]тиадиазола[3,4-*d*]пиридазина. Большой интерес представляло исследование влияния индолиновых фрагментов, соединенных атомом азота или атомом углерода с пиридазиновым циклом, на оптические и электрохимические свойства цианакриловых кислот. Кроме того, необходимо было изучить влияние пиридазинового цикла на вышеперечисленные свойства по сравнению с характеристиками похожих по строению литературно описанных красителей на основе бензо-**81** и пиродотиадиазола **82** (см. лит. обзор, Таблица 1, стр. 49, № 4 и Таблица 3, стр. 59, № 13). Для соединений **78a-c** (**78a** =  $1.58 \cdot 10^{-5}$  М, **78b** =  $3 \cdot 10^{-5}$  М, **78c** =  $3.47 \cdot 10^{-5}$  М) нами были получены УФ-спектры и данные ЦВА в растворах в ДМФА, которые приведены на рисунке 14 и в таблице 20.





**Рис. 14.** УФ-спектры соединений **78(a-c)** в растворах в ДМФА

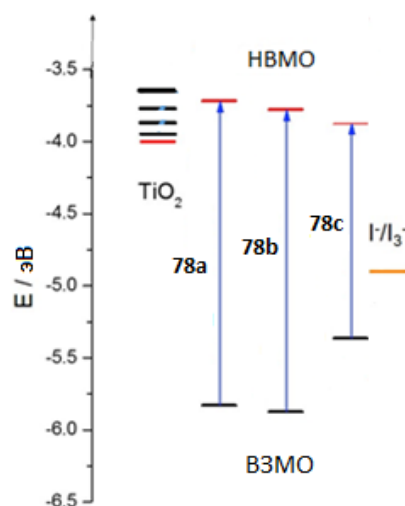
При сравнении оптических свойств соединений **78a** и **78b** выяснилось, что при переходе от цикlopентильного к циклогексильному индолиновому производному в их УФ-спектрах происходил bathochromic сдвиг обоих максимумов поглощения на 24 и 25 нм, соответственно (синяя стрелка). Интересный результат также был получен для соединения **78c**, в УФ-спектре которого возникал значительный bathochromic сдвиг второго максимума поглощения на 33 и 58 нм по сравнению с УФ-спектрами соединений **78a** и **78b**, соответственно (красные стрелки), что может быть объяснено общим увеличением количества сопряженных двойных связей в молекуле **78c**.

Для оценки энергий граничных молекулярных орбиталей  $E_{\text{ВЗМО}}$  и  $E_{\text{НВМО}}$  были получены данные ЦВА\*. Из таблицы 20 видно, что значения энергий ширины запрещенной зоны для красителей **78a** и **78b** ( $E_g = 2.11$  эВ для обоих красителей) сопоставимы с пиридосодержащими цианакриловыми кислотами **59g**, **59d**, **59e** ( $E_g = 2.10$ - $2.17$  эВ). Однако в случае красителя **78c**, у которого индолиновый фрагмент соединен атомом углерода с пиридазиновым циклом, мы наблюдали резкое уменьшение ширины запрещенной зоны на 0.5 эВ ( $E_g = 1.56$  эВ), что должно привести к улучшению фотовольтаических характеристик солнечных ячеек (Рис. 15).

**Таблица 20.** Данные ЦВА соединений **78 a-c** в растворах ДМФА

| Соед.      | $E^{\text{red}}(\text{В})$<br>(Fc/Fc <sup>+</sup> ), В | $E^{\text{ox}}(\text{В})$<br>(Fc/Fc <sup>+</sup> ), В | $E_{\text{НВМО}}$ (эВ) | $E_{\text{ВЗМО}}$ (эВ) | $E_g$ (эВ) |
|------------|--------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------|------------------------|------------|
| <b>78a</b> | -1.39                                                  | 0.72                                                  | -3.70                  | -5.82                  | 2.11       |
| <b>78b</b> | -1.36                                                  | 0.75                                                  | -3.73                  | -5.85                  | 2.11       |
| <b>78c</b> | -1.19                                                  | 0.37                                                  | -3.91                  | -5.47                  | 1.56       |

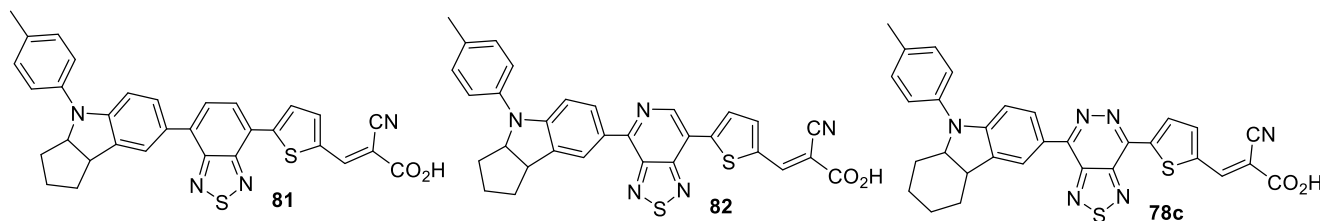
\* Съемка ЦВА и расчет энергий НВМО и ВЗМО соединений **78a-c** были выполнены в ИОХ РАН с.н.с., к.х.н. Л.В. Михальченко, за что автор выражает ей глубокую благодарность.



**Рис 15.** Схематическая диаграмма энергетических уровней ВЗМО и НВМО соединений **78a-c**

Нами было проведено сравнение оптических и электрохимических свойств красителя **79c** с похожими по строению литературно описанными сенсбилизаторами **81** и **82**. Было выявлено, что наибольший сдвиг максимума поглощения, отвечающего за внутримолекулярный перенос заряда, по сравнению с сенсбилизаторами на основе бензо- **81** (546 нм)<sup>242</sup> и пиридазинотиадиазолов (549 нм) наблюдался у соединения **82** на основе пиридоотиадиазольного акцепторного блока (576 нм)<sup>295</sup> (см. таблицу 21). Кроме того, при переходе в ряду от соединения **81** к **78c** наблюдалось снижение ширины запрещенной зоны от 2 эВ до 1.56 эВ. Однако несмотря на хорошие оптические и электрохимические показатели, соединение **82** демонстрировало более низкое значение PCE (%) по сравнению с красителем **81**, у которого эти свойства были хуже. Такая закономерность лишний раз говорит о том, что поглощение света в более широком диапазоне частот и наличие узкой ширины запрещенной зоны не всегда приводит к увеличению фотовольтаической эффективности солнечных ячеек. Поэтому крайне интересно будет получить фотовольтаические характеристики соединения **78c**.

**Таблица 21.** Оптические и электрохимические данные соединений **81**, **82** и **78c**



| Соед.      | $\lambda^2_{\text{макс}}$ (нм) | $E_g$ (эВ) | PCE (%) |
|------------|--------------------------------|------------|---------|
| <b>81</b>  | 546                            | 2.00       | 5.4     |
| <b>82</b>  | 576                            | 1.82       | 2.1     |
| <b>78c</b> | 549                            | 1.56       | ?       |

Таким образом, проведенные исследования показали, что соединения на основе [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина могут быть использованы в качестве сенситизаторов в солнечных ячейках. Полученные спектральные и электрохимические параметры соединений **78a-c** вполне удовлетворяют требованиям, предъявляемым к материалам, использующимся в качестве фотосенситизаторов. В настоящее время красители **78a-c** исследуются в Университете города Эдинбург на фотовольтаическую активность.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$  и  $^{77}\text{Se}$  регистрировали на приборах Bruker AM-300 (300 МГц, 75 МГц, 22 МГц, и 57 МГц соответственно) в  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , ацетоне- $\text{d}_6$  или  $\text{DMSO}-\text{d}_6$ . Температуры плавления определяли на столике Кофлера со скоростью нагревания в точке плавления 4 °С в минуту. ИК-спектры регистрировали на спектрометре Bruker “Alpha-T”. Масс-спектры регистрировали на приборе Finnigan MAT INCOS 50 с прямым вводом образца в ионный источник при энергии ионизации электронов 70 ЭВ. Масс спектры высокого разрешения были зарегистрированы на приборе Bruker micrOTOF II методом электрораспылительной ионизации (ESI). Измерения выполнены на положительных (напряжение на капилляре – 4500 V) или отрицательных (напряжение на капилляре 3200 V) ионах. Диапазон сканирования масс –  $m/z$  50 – 3000 Д, калибровка – внешняя или внутренняя (Electrospray Calibrant Solution, Fluka). Использовался шприцевой ввод вещества для растворов в ацетонитриле, метаноле или воде, скорость потока – 3 мкл/мин. Газ-распылитель – азот (4 л/мин), температура интерфейса – 180°C. Элементный анализ на С, Н, N проводили на приборе Perkin-Elmer C,H,N-Analyser. Контроль за ходом процессов и индивидуальностью синтезированных соединений осуществляли с помощью тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинках Merck TLC Silicagel 60 F<sub>254</sub> 10×15, в качестве элюента использовали петролейный эфир, хлористый метилен, этилацетат и их смеси. Полученные в работе соединения выделяли методом препаративной хроматографии на колонке с использованием силикагеля Merck 60.

#### Рентгеноструктурное исследование

Рентгеноструктурные исследования соединений **66b** и **80** были проведены в ИНЭОС им. А. Н. Несмеянова РАН д. х. н., вед. н. с. Лысенко К. А.

#### Циклическая вольтамперометрия и УФ- спектроскопия

Исследование электрохимических свойств соединений **49a-c**, **50**, **78a-c** проведено в ИОХ им. Н. Д. Зелинского РАН к. х. н., с. н. с. Михальченко Л. В., исследование электрохимических и оптических свойств соединений **58a-f** было проведено в Университете г. Эдинбург в группе профессора Н. Робинсона.

#### Конструирование сенсibilизированных красителем солнечных ячеек (DSSCs) и органических светодиодов (OLED)

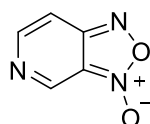
Получение солнечных ячеек проводилось на основе красителей **58g**, **58b**, **58c** и **58f** было проведено в Университете г. Эдинбург в группе профессора Н. Робинсона. Получение органически диодов на основе красителей **49b,c** проводилось в Физическом институте им. П.Н. Лебедева РАН в группе д.х.н. Тайдакова И. В.

## Получение исходных соединений

Исходные 4-аминопиридин **7**, диметилглиоксим **14**, янтарный ангидрид **15**, цитраконовый ангидрид **21**, ДМАД **29**, 2,3-диаминомалеонитрил **35**, бороновые кислоты **43(a,b,d,e,g,i-l)**, станнаты **44(d,e,g,i-l)**, карбазол **51**, 4-бромбензальдегид **55**, 2-тиофенкарбальдегид **56** являются коммерчески доступными соединениями. 4-Амино-3-нитропиридин **8**,<sup>266</sup> 2,5-дибром-3,4-диаминопиридин **11**,<sup>101</sup> 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-с]пиридин **1**,<sup>101</sup> дикарбогидразид 1,2,5-оксадиазол-3,4-дикарбоновая кислота **13**,<sup>268-270</sup> 4-амино-3,6-дигалоген-5-нитропиридазин **20a**,<sup>271,272</sup> 3,6-дибром-4-метилпиридазин **23b**,<sup>271,273</sup> 5,6-дигидро[1,2,5]тиадиазоло[3,4-d]пиридазин-4,7-дион **28**,<sup>275,279</sup> 1,2,5-тиадиазоло-3,4-дикарбонитрил **37**,<sup>280</sup> 5,5-диаминопиридазин-3,6-дион **39**,<sup>279</sup> бороновые кислоты **43c**,<sup>281</sup> **43f**,<sup>294</sup> **43m**,<sup>297</sup> эфиры бороновых кислот **53**, **54**,<sup>282</sup> станнаты **44f**,<sup>298</sup> **44n**,<sup>299</sup> **44l**,<sup>300</sup> **44j**,<sup>291</sup> **44k**,<sup>291</sup> были получены по литературным методикам.

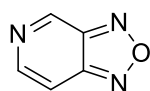
### 3.1. Синтез [1,2,5]оксадиазоло[3,4-с]пиридина **10**

#### 3-Оксид [1,2,5]оксадиазоло[3,4-с]пиридин **9**



Раствор 4-амино-3-нитропиридина **8** (0.40 г, 2.88 ммоль) и фенилиодозоацетата (1.02 г, 3.16 ммоль) в бензоле (17 мл) кипятили при перемешивании в течение 4 ч, затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, растворитель упаривали при пониженном давлении. К остатку добавляли 15 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, органический слой промывали насыщенным раствором NaHCO<sub>3</sub> до pH 8 и сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Растворитель упаривали при пониженном давлении. Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: петролейный эфир/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1:1, затем CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Выход 290 мг (74%), желтые кристаллы, т. пл. 27 °С, лит. данные: т. пл. 25 °С.<sup>265</sup> R<sub>f</sub> = 0.26 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ, м. д., J, Гц): 7.45 (1H, д, CH, J = 6.5); 8.29 (1H, д, CH, J = 6.5); 9.16 (1H, с, CH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ, м. д.): 109.3 (CH); 142.8; 145.3 (2 четвертичных C); 145.6 (CH); 146.0 (CH). Спектр ЯМР <sup>14</sup>N (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ, м. д.): -13.7 (N→O, Δν<sub>1/2</sub> = 367 Гц); -58.0 (N-5). ИК спектр (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): 1607, 1535, 1483, 1387, 1176, 1018, 890, 736, 577. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ), m/z (I<sub>отн</sub>, %): 137 [M]<sup>+</sup> (50), 127 (3), 107 (11), 70 (70), 50 (100). Масс-спектр высокого разрешения, найдено: m/z 138.0301. Вычислено: C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup> 138.0298.

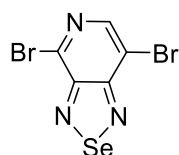
#### [1,2,5]Оксадиазоло[3,4-с]пиридин **10**



К раствору 3-оксида [1,2,5]оксадиазола[3,4-с]пиридина **9** (290 мг, 2.11 ммоль) в 17 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  добавляли раствор  $\text{Ph}_3\text{P}$  (719 мг, 2.74 ммоль) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 4 ч при 35 °С, растворитель упаривали при пониженном давлении. Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: петролейный эфир/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1:1, затем  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Выход 200 мг (78%), оранжевые кристаллы, т. пл. 28 °С.  $R_f$  = 0.28 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Найдено (%): С 49.83; Н 2.62; N 34.48.  $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_3\text{O}$ . Вычислено (%): С 49.59; Н 2.50; N 34.70. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$ , м. д.,  $J$ , Гц): 7.75 (1H, д, CH,  $J$  = 6.6); 8.45 (1H, д, CH,  $J$  = 6.6); 9.65 (1H, с, CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$ , м. д.): 108.4 (CH); 144.9 (CH); 145.5 (четвертичный C); 146.3 (CH); 148.7 (четвертичный C). Спектр ЯМР  $^{14}\text{N}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$ , м. д.): 47.6 (N-1,3); -48.0 (N-5). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1607, 1584, 1483, 1366, 1283, 1021, 883, 773. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 121  $[\text{M}]^+$  (100), 97 (6), 94 (40), 64 (70), 91 (3). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  122.0354. Вычислено:  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_3\text{O}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  122.0349.

### 3.2. Синтез 4,7-дибром[1,2,5]селенадиазола[3,4-с]пиридина **3**

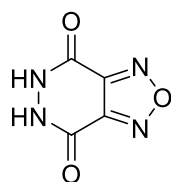
#### 4,7-Дибром[1,2,5]селенадиазола[3,4-с]пиридин **3**



Смесь 2,5-дибром-3,4-диаминопиридина **11** (532 мг, 2.0 ммоль) и  $\text{SeO}_2$  (244 мг, 2.2 ммоль) в EtOH (8.0 мл) кипятили при перемешивании в течение 30 мин, охлаждали до комнатной температуры, выпавший осадок отфильтровывали, промывали EtOH и высушивали. Выход 573 мг (84%), желтые кристаллы, т. пл. > 300 °С. Спектральные характеристики соответствуют описанным в литературе.<sup>107</sup>

### 3.3. Синтез 4,7-дигалоген[1,2,5]оксадиазола[3,4-*d*]пиридазинов **4a**, **4b**

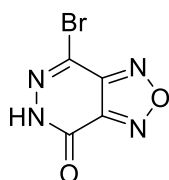
#### 5,6-Дигидро[1,2,5]оксадиазол[3,4-*d*]пиридазин-4,7-дион **12**



В трехгорлую колбу объемом 100 мл вносили 1,2,5-оксадиазол-3,4-дикарбогидразид **13** (100 мг, 0.53 ммоль),  $\text{H}_2\text{O}$  (20 мл). Смесь нагревали до 75 °С и добавляли  $\text{HCl}_{\text{конц}}$  до pH = 1. Смесь перемешивали в течение 1 часа. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, добавляли 10 мл воды, экстрагировали EtOAc (3 × 20 мл), органический слой сушили над  $\text{MgSO}_4$ , растворитель упаривали при пониженном давлении. Остаток разделяли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: хлористый метилен/этанол = 10:1). Выход 33 мг (41%), желтые кристаллы, т. пл. 240-243 °С.  $R_f$  = 0.1 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Спектр ЯМР

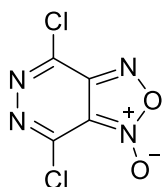
$^1\text{H}$  (ацетон- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.): 10.1 (2H, с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ацетон- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.): 146.3 (2 четвертичных C); 148.9 (2 четвертичных C). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3109, 3038, 2931, 2850, 1725, 1679, 1324, 1120, 1023, 828, 722, 641, 511. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 154 ( $[\text{M}]^+$ , 40), 70 (20), 30 (100). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  155.0203. Вычислено:  $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  155.0200. Выход бисгидразида **13** 20 мг (20%), оранжевые кристаллы,  $R_f = 0.1$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH} = 10:1$ ).

### 7-Бром[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4(5*H*)-он **19**



5,4-Дигидро[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4,7-дион **12** (100 мг, 0.65 ммоль) добавляли к смеси трехбромистого фосфора (0.36 мл, 3.9 ммоль) и брома (0.2 мл, 3.9 ммоль) при 0 °С. Реакционную смесь перемешивали в течение 7 ч при 105 °С. Затем смесь охлаждали до комнатной температуры, выливали на лед, промывали четыреххлористым углеродом, экстрагировали хлороформом (3 × 40 мл) и сушили над сульфатом магния. Хлороформ упаривали при пониженном давлении. Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: хлористый метилен/этилацетат, 1:1). Выход 11 мг (8%), желтые кристаллы, т. пл. 157 – 159 °С.  $R_f = 0.2$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$ , м. д.): 10.45 (1H, с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$ , м. д.): 145.7; 149.3; 149.6; 153.0 (4 четвертичных C). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3209, 3132, 2956, 2925, 1712, 1485, 1413, 1306, 1220, 1180, 1015, 974, 953, 715, 557. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 219 ( $[\text{M}+2]^+$ , 5), 218 ( $[\text{M}+1]^+$ , 4), 217 ( $[\text{M}]^+$ , 6), 216 ( $[\text{M}-1]^+$ , 3), 138 (8), 43 (10), 30 (100). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  216.9356. Вычислено:  $\text{C}_4\text{H}_2^{79}\text{BrN}_4\text{O}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  216.9360.

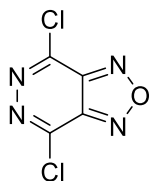
### 1-Оксид 4,7-дихлор[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **27a**



К раствору 4-амино-3,6-дихлор-5-нитропиридазина **20a** (300 мг, 1.3 ммоль) в бензоле (20 мл) добавляли при кипячении (диацетоксиiodозо)бензол (469 мг, 1.4 ммоль). Смесь перемешивали при кипячении в течение 2 часов. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, растворитель отгоняли при пониженном давлении. К остатку добавляли 15 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , органический слой промывали насыщенным раствором  $\text{NaHCO}_3$  до pH 8 и сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Растворитель упаривали при пониженном давлении. Остаток разделяли с помощью

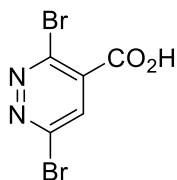
колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: петролейный эфир/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1:1, затем  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Выход 174 мг (65%), желтые кристаллы, т. пл. 115 – 118 °С.  $R_f = 0.7$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Найдено (%): С, 23.15; N, 27.28%.  $\text{C}_4\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2$ . Вычислено: (%): С 23.21; N 27.07. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$ , м.д.):  $\delta$  106.9; 142.5; 143.8; 148.2 (4 четвертичных С). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1640, 1508, 1442, 1396, 1367, 1345, 1236, 987, 956, 708, 628. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 210 ( $[\text{M} + 4]^+$ , 3), 208 ( $[\text{M} + 2]^+$ , 16), 206 ( $[\text{M}]^+$ , 28), 192 (10), 190 (21), 176 (10), 162 (11), 160 (25), 117 (100), 99 (30), 47(25). Выход амина **20a** 3 мг (10%), желтые кристаллы,  $R_f = 0.1$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

#### 4,7-Дихлор[1,2,5]оксадиазоло[3,4-d]пиридазин 4a



К раствору 1-оксида 4,7-дихлор[1,2,5]оксадиазоло[3,4-d]пиридазина **27a** (290 мг, 1.4 ммоль) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (17 мл) добавляли раствор  $\text{Ph}_3\text{P}$  (480 мг, 1.83 ммоль) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 4 ч при 35 °С, растворитель упаривали при пониженном давлении. Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: петролейный эфир/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1:1, затем  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Выход 26 мг (10%), желтые кристаллы.  $R_f = 0.5$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$ , м.д.):  $\delta$  144.7 (2 четвертичных С); 147.0 (2 четвертичных С). Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 193 ( $[\text{M} + 4]^+$ , 5), 191 ( $[\text{M} + 2]^+$ , 60), 190 ( $[\text{M}]^+$ , 4), 189 ( $[\text{M}-1]^+$ , 80), 159 (100), 99 (90), 47 (30).

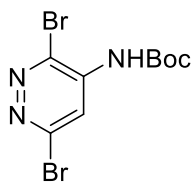
#### 3,6-Дибромпиридазин-4-карбоновая кислота 24b



Раствор 3,6-дибром-4-метилпиридазина **23b** (300 мг, 1.19 ммоль) и дихромата натрия (578 мг, 3.57 ммоль) в  $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}$  (12 мл) перемешивали при 40 °С в течение 2 часов. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, вылили на лед, экстрагировали EtOAc (3×30 мл), органический слой сушили над  $\text{MgSO}_4$ . Растворитель упаривали при пониженном давлении. Выход 204 мг (61%), белые кристаллы, т. пл. 148 – 150 °С.  $R_f = 0.1$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ ,  $\delta$ , м. д.): 8.31 (1H, с, CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ ,  $\delta$ , м. д.): 132.0 (CH); 136.4; 144.2; 148.0 (3 четвертичных С); 163.6 (COOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3136, 3084, 2924, 2868, 1732, 1356, 1284, 1248, 1128, 1084, 780, 724, 664, 520. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 283 ( $[\text{M}+2]^+$ , 20), 282 ( $[\text{M}+1]^+$ , 45), 281( $[\text{M}]^+$ , 10), 280 ( $[\text{M}-1]^+$ , 18), 238 (15), 149 (19), 77 (35), 59 (60),

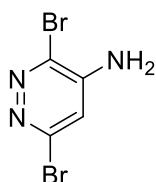
43 (100). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  282.8524. Вычислено:  $C_5H_3^{79}Br_2N_2O_2$   $[M+H]^+$  282.8535.

#### ***трет*-Бутил-(3,6-дибромпиридазин-4-ил)карбамат 25b**



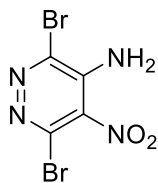
Триэтиламин (48.5 мг, 0.48 ммоль), дифенилфосфорилазид (132 мг, 0.48 ммоль) и *трет*-бутанол (1.1 мл) добавляли к суспензии 3,6-дибромпиридазин-4-карбоновой кислоты **24b** в диоксане (5 мл). Смесь нагревали при 101 °С в течение 5 часов. После завершения химической реакции смесь охлаждали до комнатной температуры, растворитель отгоняли при пониженном давлении. Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: петролейный эфир/EtOAc, 1:4, затем  $CH_2Cl_2$ ). Выход 130 мг (76%), белые кристаллы, т. пл. 130 – 133 °С.  $R_f$  = 0.3 ( $CH_2Cl_2$ ). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 1.56 (9H, с, 3  $CH_3$ ); 7.24 (1H, с, NH); 8.43 (1H, с, CH). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 28.0 ( $CH_3$ ); 84.1 (четвертичный C); 117.6 (CH); 138.4; 139.0; 147.7; 150.8 (4 четвертичных C). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3206, 3133, 3003, 2982, 1736, 1543, 1483, 1367, 1328, 1239, 1154, 1097, 855, 757, 547. Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  373.9104. Вычислено:  $C_9H_{11}^{79}Br_2N_3O_2Na$   $[M+Na]^+$  373.9110.

#### **4-Амино-3,6-дибром-5-нитропиридазин 26b**



Трифторуксусную кислоту (2.5 мл) добавляли к раствору *трет*-бутил-(3,6-дибромпиридазин-4-ил)карбамата **25b** (500 мг, 1.4 ммоль) в  $CH_2Cl_2$  (10 мл). Перемешивали при комнатной температуре в течение 18-ти часов. Растворитель упаривали при пониженном давлении. Неочищенную реакционную смесь разбавляли водой, экстрагировали EtOAc (3 × 50 мл). Органическую фазу промывали водным раствором соли и сушили над  $Na_2SO_4$ . Растворитель упаривали при пониженном давлении. Выход 292 мг (83%), белые кристаллы, т. пл. 223-225 °С, лит. данные: т. пл. 225-226 °С.<sup>303</sup>  $R_f$  = 0.1 ( $CH_2Cl_2$ ). Спектр ЯМР  $^1H$  (ацетон- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.): 6.47 (2H, с,  $NH_2$ ); 7.06 (1H, с, CH). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (ацетон- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.): 112.0 (CH); 137.7; 146.8; 147.2 (3 четвертичных C). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3034, 1640, 1550, 1380, 1228, 1111, 1036, 893, 711, 501. Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  251.8760. Вычислено:  $C_4H_4^{79}Br_2N_3$   $[M+H]^+$  251.8766.

#### 4-Амино-3,6-дибром-5-нитропиридазин 20b



4-Амино-3,6-дибромпиридазин **26b** (100 мг, 0.39 ммоль) добавляли к раствору дымящей  $\text{HNO}_3$  (0.1 мл, 1.19 ммоль) в  $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}$  (2 мл) при 0 °С. Смесь перемешивали при 60 °С в течение 3 часов. Реакционную смесь выливали в измельченный лед, нейтрализовали до pH 7 водным раствором NaOH. Раствор экстрагировали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $3 \times 50$  мл), сушили над  $\text{MgSO}_4$ . Растворитель упаривали при пониженном давлении. Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: петролейный эфир/EtOAc, 1:4, затем  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Выход 69 мг (60%), желтые кристаллы,  $R_f = 0.1$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$ , м. д.): 6.65 (2H, с,  $\text{NH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$ , м. д.): 138.5; 140.6; 147.0; 147.2 (4 четвертичных C). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3290, 1607, 1556, 1497, 1320, 1252, 1055, 878, 597. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 296 ( $[\text{M}-2]^+$ , 5), 298 ( $\text{M}^+$ , 10), 230 ( $[\text{M}+1]^+$ , 5), 252 (15), 208 (20), 143 (50), 99 (100), 30 (40). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  296.8608. Вычислено:  $\text{C}_4^{79}\text{Br}_2\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  296.8617.

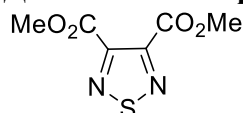
#### 3.4. Получение 5,6-дигидро[1,2,5]тиадиазола[3,4-*d*]пиридазин-4,7-диона **28** из диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты **33**

##### Тритиазилтрихлорид **30**

##### (NSCl)<sub>3</sub>

Тетранитрид тетрасеры **31** (3.0 г, 16 ммоль) и избыток  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  (9.0 мл, 111 ммоль) перемешивали в атмосфере аргона в течение 24 ч при комнатной температуре. После завершения химической реакции сульфурилхлорид отгоняли при пониженном давлении. Образующийся осадок промывали четыреххлористым углеродом и сушили при пониженном давлении. Выход 1.9 г (49%), бледно-желтые кристаллы. Спектральные характеристики соответствуют описанным в литературе.<sup>276</sup>

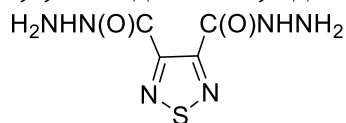
##### Диметилловый эфир 1,2,5-тиадиазол-3,4-дикарбоновой кислоты **33**



К диметилловому эфиру ацетилендикарбоновой кислоты **29** (142 мг, 1 ммоль) в бензоле (0.7 мл) добавляли при перемешивании при комнатной температуре тритиазилтрихлорид **30** (244 мг, 1 ммоль) в атмосфере аргона. После перемешивания при комнатной температуре в течение 17 ч реакционную смесь кипятили в течение 3 часов. Растворитель упаривали при пониженном давлении. Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле

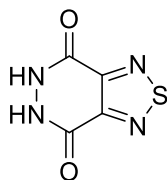
(элюент: петролейный эфир/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1:2). Полученный красный раствор упаривали при пониженном давлении, остаток разделяли на силикагеле. Выход 169.5 мг (84%), бесцветное масло. Спектральные характеристики соответствуют описанным в литературе.<sup>277</sup>

### 1,2,5-Тиадиазол-3,4-дикарбогидразид **34**



К диметиловому эфиру 1,2,5-тиадиазол-3,4-дикарбоновой кислоты **33** (1.207 г, 0.005 моль) в изопропиловом спирте (20 мл) добавляли по каплям при комнатной температуре 1.42 мл гидразин гидрата. Смесь перемешивали в течение 9 часов при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отфильтровывали, сушили на воздухе. Выход 0.98 г (98%), оранжевые кристаллы.  $R_f = 0.1$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Спектральные характеристики соответствуют описанным в литературе.<sup>278</sup>

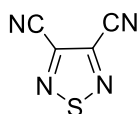
### 5,6-Дигидро[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4,7-дион **28**



К раствору 3.3 мл концентрированной соляной кислоты в воде (110 мл) добавляли небольшими порциями 1,2,5-тиадиазол-3,4-дикарбогидразид **34** (2.2 г, 0.01 моль). После растворения всего 1,2,5-тиадиазол-3,4-дикарбогидразида **34** смесь перемешивали при кипячении в течение 8 часов. После завершения кипячения реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, осадок отфильтровывали, сушили под вакуумом. Выход 1.53 г (90%), белые кристаллы, т. пл.  $> 300$  °C, лит. данные<sup>279</sup>: т. пл.  $> 350$  °C.  $R_f = 0.1$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ ,  $\delta$ , м. д.): 12.04 (2H, с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ ,  $\delta$ , м. д.): 150.2 (2 четвертичных C); 151.5 (2 четвертичных C). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3381, 3283, 1670, 1630, 1440, 1389, 1270, 1107, 860, 522. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 170 ( $\text{M}^+$ , 64), 140 (6), 84 (23), 58 (34), 29 (100). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  170.9976. Вычислено:  $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  170.9971.

#### 3.4.1. Получение 5,6-дигидро[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4,7-диона **28** из диаминамалеонитрила **35**

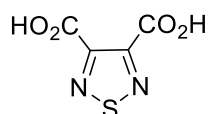
##### 1,2,5-Тиадиазол-3,4-дикарбонитрил **37**



К диаминамалеонитрилу **35** (1 г, 0.01 моль) в ацетонитриле (10 мл) и пиридине (2.2 мл) при перемешивании при 0 °C добавляли по каплям раствор (1.2 г, 0.01 моль) тионилхлорида в

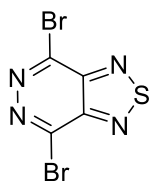
ацетонитриле (3 мл), следя за тем, чтобы температура реакционной среды не превышала 5 °С. После прибавления всего тионилхлорида температуру реакционной среды довели до 25 °С и перемешивали еще 3 часа. Затем растворитель отогнали при пониженном давлении при 35-40 °С на ротормном испарителе. Полученное темное масло растворили в 25 мл хлористого метилена и хорошо промыли (3 × 20 мл) 1.5 N раствором соляной кислоты, затем раствором NaCl, органический слой сушили над сульфатом магния. Растворитель упарили при пониженном давлении. Выход 1 г (79%), желтые кристаллы, т. пл. 48-50, лит. данные: т. пл. 50-51 °С.  $R_f = 0.4$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Спектральные характеристики соответствуют описанным в литературе.<sup>280</sup>

### 1,2,5-Тиадiazол-3,4-дикарбоновая кислота 36



К 1,2,5-тиадiazол-3,4-дикарбонитрилу **37** (2.5 г, 0.018 моль) добавили 6N соляную кислоту (27 мл). Смесь кипятили в течение 24 часов. После охлаждения до комнатной температуры осадок отфильтровали, а водный слой экстрагировали горячим этилацетатом (5 × 30 мл). Органический слой сушили над сульфатом магния. Отфильтрованный осадок сушили при пониженном давлении. Растворитель упарили при пониженном давлении. В результате получили белое вещество, которое объединили с отфильтрованным осадком. Выход 2.8 г (90%), белые кристаллы.  $R_f = 0.2$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc} = 1:1$ ). Спектральные характеристики соответствуют описанным в литературе.<sup>280</sup>

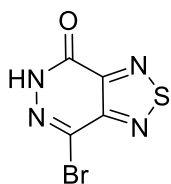
### 4,7-Дибром[1,2,5]тиадiazоло[3,4-d]пиридазин 5b



5,6-Дигидро[1,2,5]тиадiazоло[3,4-d]пиридазин-4,7-дион **28** (0.65 г, 3.82 ммоль) добавляли к пятибромистому фосфору, который был получен путем добавления брома (1.18 мл, 23 ммоль) к трехбромистому фосфору (2.16 мл, 23 ммоль) при 0 °С. Реакционную смесь перемешивали в течение 9 ч при 105 °С. Затем смесь охлаждали до комнатной температуры, выливали на лед, раствор промывали четыреххлористым углеродом, экстрагировали хлороформом (3 × 40 мл) и сушили над сульфатом магния. Объединенные хлороформные экстракты упаривали при пониженном давлении. Остаток разделяли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – хлористый метилен). Выход **5b** 845 мг (75%), желтые кристаллы, т. пл. 199 – 200 °С.  $R_f = 0.5$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Найдено (%): C, 16.37; N, 19.05.  $\text{C}_4\text{Br}_2\text{N}_4\text{S}$ . Вычислено: C, 16.23; N, 18.93. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 142.5 (2 четвертичных C); 149.6 (2 четвертичных C). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1369, 1361, 1343, 1257, 959, 863, 504. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$

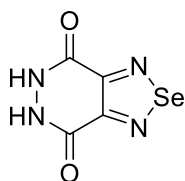
( $I_{\text{отн}}$ , %): 298 ( $[M+2]^+$ , 22), 296 ( $M^+$ , 49), 294 ( $[M-2]^+$ , 28), 217 (27), 215 (28), 136 (52), 84 (67), 32 (100). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  296.8269. Вычислено:  $C_4^{81}Br_2HN_4S$   $[M+H]^+$  296.8262. Выход **38** 71 мг (8%), желтые кристаллы,  $R_f = 0.1$  ( $CH_2Cl_2$ ).

### 7-Бром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4(5*H*)-он **38**



5,6-Дигидро[1,2,5]тиадиаоло[3,4-*d*]пиридазин-4,7-дион **28** (50 мг, 0.29 ммоль) добавляли к оксидбромиду фосфора (332 мг, 1.16 ммоль) в ДМФА (4 мл). Смесь перемешивали в течение 6 часов при 80 °С. Затем смесь охлаждали до комнатной температуры, выливали на лед. Осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили на воздухе; выход диона **28** 9 мг (20%). Маточный раствор промывали четыреххлористым углеродом, экстрагировали EtOAc (3 × 40 мл) и сушили над сульфатом магния. Растворитель упарили при пониженном давлении. Остаток разделяли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: хлористый метилен). Выход **5b** 25 мг (30%), желтые кристаллы,  $R_f = 0.5$  ( $CH_2Cl_2$ ). Выход **38** 27 мг (40%), желтые кристаллы, т. пл. 222 – 224 °С.  $R_f = 0.1$  ( $CH_2Cl_2$ ). Спектр ЯМР  $^1H$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.): 13.22 (1H, с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.): 123.6; 150.5; 153.8; 156.8 (4 четвертичных C). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3189, 3147, 3073, 3030, 1691, 1669, 1450, 1419, 1289, 1157, 975, 859, 844, 675, 614, 508. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 235 ( $[M+2]^+$ , 4), 234 ( $[M+1]^+$ , 100), 233 ( $M^+$ , 3), 232 ( $[M-1]^+$ , 96), 177 (15), 125 (8), 46 (40). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  254.8939. Вычислено:  $C_4H^{79}BrN_4OSNa$   $[M + Na]^+$  254.8947.

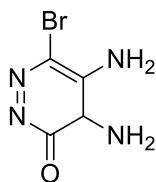
### 3.5. Синтез 5,6-дигидро[1,2,5]селенадиаоло[3,4-*d*]пиридазин-4,7-диона **40**



Смесь 4,5-диаминопиридазин-3,6-диона **39** (532 мг, 3.8 ммоль) и  $SeO_2$  (459 мг, 4.18 ммоль) в  $H_2O$  (10 мл) кипятили при перемешивании в течение 30 мин, охлаждали до комнатной температуры. Растворитель упаривали при пониженном давлении, остаток промывали EtOH и сушили. Выход 577 мг (70%), белые кристаллы, т. пл. > 350 °С.  $R_f = 0.1$  ( $CH_2Cl_2$ ). Спектр ЯМР  $^1H$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.): 11.70 (1H, с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.): 153.2 (2 четвертичных C); 153.6 (2 четвертичных C). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3408, 3213, 3059, 1655, 1625, 1411, 1364, 1300, 1121, 817, 446. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 219 ( $[M+2]^+$ , 4),

218 ( $[M+1]^+$ , 12), 217 ( $M^+$ , 6), 80 (50), 53 (51), 29 (100). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  240.9243. Вычислено:  $C_4H_2N_4O_2SeNa$   $[M + Na]^+$  240.9235.

#### 4,5-Диамино-6-бромпиридазин-3(6H)-он **42**



4,5-Диаминопиридазин-3,6-дион **39** (200 мг, 1.42 ммоль) добавляли к пятибромистому фосфору, который был получен путем добавления брома (0.01 мл, 0.22 ммоль) к трехбромистому фосфору (0.02 мл, 0.22 ммоль) при 0 °С. Реакционную смесь перемешивали в течение 8 ч при 105 °С. Затем смесь охлаждали до комнатной температуры, выливали на лед. Осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили на воздухе; выход диона **39** 100 мг (50%),  $R_f = 0.1$  (EtOAc). Маточный раствор промывали четыреххлористым углеродом, экстрагировали EtOAc (3 × 40 мл) и сушили над сульфатом магния. Растворитель упаривали при пониженном давлении. Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: EtOAc). Выход 44 мг (15%), белые кристаллы, т. пл. > 250 °С.  $R_f = 0.2$  ( $CH_2Cl_2$ ). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $DMCO-d_6$ ,  $\delta$ , м. д.): 5.05 (2H, с,  $NH_2$ ); 5.40 (2H, с,  $NH_2$ ); 12.44 (1H, с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 123.9; 124.8; 125.0; 156.3 (4 четвертичных C). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3396, 3368, 3308, 3210, 1664 (C=O), 1606, 1528, 1384, 1300, 1248, 867, 640. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{отн.}$ , %): 206 ( $[M+1]^+$ , 100), 205 ( $M^+$ , 7), 204 ( $[M-1]^+$ , 98), 149 (15), 98 (10), 82 (12), 67 (9), 28 (25). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  204.9723. Вычислено:  $C_4^{79}H_6BrN_4O$   $[M+H]^+$  204.9719.

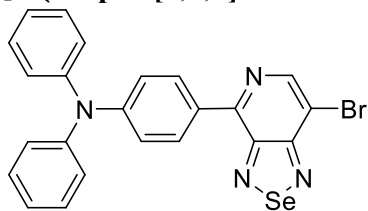
### 3.6. Синтез дициановых красителей **49a-c**, **50**

#### Реакции кросс-сочетания Сузуки

##### Общая методика

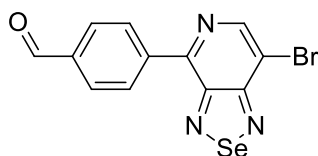
Смесь 4,7-дибром[1,2,5]тиа- или селенадиазоло[3,4-с]пиридинов **1**, **3** (1.0 ммоль), или 4-арил-7-бром[1,2,5]тиа- или селенадиазоло[3,4-с]пиридинов **45a-c**, **46**, (1.0 ммоль), арилбороновой кислоты (1.1 ммоль),  $Pd(PPh_3)_4$  (58 мг, 0.05 ммоль),  $K_2CO_3$  (552 мг, 4.0 ммоль),  $H_2O$  (4 мл) и ТГФ (5 мл) кипятили при перемешивании в атмосфере аргона. Растворитель упаривали при пониженном давлении, остаток хроматографировали на колонке с силикагелем (элюент: петролейный эфир/ $CH_2Cl_2$ , 1:1, затем  $CH_2Cl_2$ ).

**[4-(7-Бром[1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридин-4-ил)фенил]дифениламин 45a**



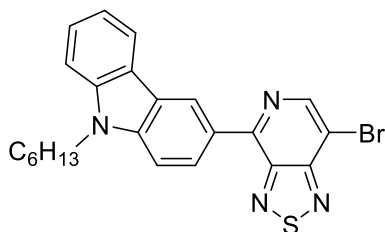
Выход 364 мг (72%), фиолетовые кристаллы, т. пл. 149–150 °С.  $R_f = 0.35$  (гексан/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1:1). Найдено (%): С 54.83; Н 3.16; N 10.88.  $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{BrN}_4\text{Se}$ . Вычислено (%): С 54.57; Н 2.99; N 11.07. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.,  $J$ , Гц): 7.07–7.35 (12H, м, 12CH); 8.42 (2H, д, 2CH,  $J = 11.0$ ); 8.62 (1H, с, CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 111.1 (четвертичный C); 121.3 (2 CH); 124.4 (2 CH); 125.8 (4 CH); 129.2 (четвертичный C); 129.6 (4 CH); 131.8 (2 CH); 145.0 (2 четвертичных C); 146.9 (CH); 150.6 (четвертичный C); 153.7 (четвертичный C); 155.1 (четвертичный C); 160.5 (четвертичный C). Спектр ЯМР  $^{77}\text{Se}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 1516. ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3058, 3035, 2920 (C–H), 1588 (C=N), 1535, 1489, 1327, 1274, 1193, 754, 696. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 508 ( $[\text{M}+2]^+$ , 75), 506 ( $\text{M}^+$ , 100), 504 ( $[\text{M}-2]^+$ , 45). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  506.9708. Вычислено:  $\text{C}_{23}\text{H}_{16}^{79}\text{BrN}_4\text{Se}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  506.9716.

**4-(7-Бром[1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридин-4-ил)бензальдегид 46**



Выход 200 мг (53%), оранжевые кристаллы, т. пл. 255–257 °С.  $R_f = 0.55$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Найдено (%): С 39.54; Н 1.76; N 11.25.  $\text{C}_{12}\text{H}_6^{79}\text{BrN}_3\text{OSe}$ . Вычислено (%): С 39.27; Н 1.65; N 11.45. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.,  $J$ , Гц): 8.07 (2H, д, 2CH,  $J = 8.1$ ); 8.67 (2H, д, 2CH,  $J = 8.1$ ); 8.76 (1H, с, CH); 10.16 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 122.6 (четвертичный C); 129.7 (2 CH); 131.1 (2 CH); 131.5; 137.9; 142.0; 143.8; 144.3 (5 четвертичных C); 145.1 (CH); 191.9 (CHO). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3076, 2923, 2852 (C–H), 1698 (C=O), 1560 (C=N), 1469, 1442, 1270, 1212, 942, 926, 747. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 369 ( $[\text{M}+2]^+$ , 15), 367 ( $\text{M}^+$ , 28), 365 ( $[\text{M}-2]^+$ , 8).

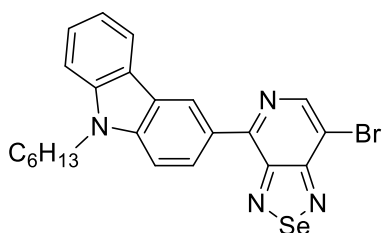
**7-Бром-4-(9-гексил-9H-карбазол-2-ил)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-с]пиридин 45b**



Выход 481 мг (80%), красные кристаллы, т. пл. 91–93 °С.  $R_f = 0.4$  (гексан/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1:2). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.,  $J$ , Гц): 0.87 – 0.92 (3H, м,  $\text{CH}_3$ ); 1.28 – 1.46 (6H, м,  $3\text{CH}_2$ ); 1.89 –

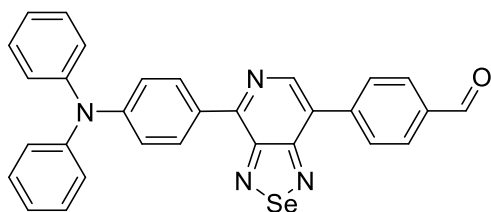
1.99 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 4.38 (2H, т, CH<sub>2</sub>,  $J = 7.2$ ); 7.28 (1H, дд, CH,  $J = 8.7, J = 5.9$ ); 7.46 – 7.58 (3H, м, 3CH); 8.26 (1H, д, CH,  $J = 7.7$ ); 8.80 (1H, дд, CH,  $J = 8.8, J = 1.8$ ); 8.83 (1H, с, CH); 9.46 (1H, д, CH,  $J = 1.4$ ). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 14.0 (CH<sub>3</sub>); 22.5; 27.0; 29.0; 31.6; 43.3 (5 CH<sub>2</sub>); 107.9 (четвертичный C); 108.8; 109.1; 119.7; 120.8; 123.0 (5 CH); 123.2 (четвертичный C); 123.3; 126.2 (2 CH); 126.9 (четвертичный C); 127.7 (CH); 141.0; 142.0 (2 четвертичных C); 145.6 (CH); 149.5; 153.1; 156.7 (3 четвертичных C). ИК спектр (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): 2928, 2852, 1596, 1469, 1444, 1361, 1326, 1265, 1119, 744, 727, 560. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ), m/z (I<sub>отн</sub>, %): 466 (M<sup>+</sup>, 75), 464 ([M-2]<sup>+</sup>, 74), 395 (98), 393 (100). Масс-спектр высокого разрешения, найдено: m/z 465.0731. Вычислено: C<sub>23</sub>H<sub>22</sub><sup>79</sup>BrN<sub>4</sub>S [M+H]<sup>+</sup> 465.0743

#### 7-Бром-4-(9-гексил-9H-карбазол-2-ил)[1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридин 45с



Выход 481 мг (94%), красные кристаллы, т. пл. 181–183 °С. R<sub>f</sub> = 0.4 (гексан/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1:2). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д., J, Гц): 0.87 – 0.91 (3H, м, CH<sub>3</sub>); 1.28 – 1.40 (6H, м, 3CH<sub>2</sub>); 1.83 – 1.97 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 4.35 (2H, т, CH<sub>2</sub>,  $J = 7.2$ ); 7.32 (1H, дд, CH,  $J = 8.7, J = 5.9$ ); 7.44 – 7.54 (3H, м, 3CH); 8.23 (1H, д, CH,  $J = 7.7$ ); 8.65 (1H, с, CH); 8.67 (1H, с, CH); 9.33 (1H, д, CH,  $J = 1.4$ ). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 14.0 (CH<sub>3</sub>); 22.5; 26.9; 29.0; 31.6; 43.4 (5 CH<sub>2</sub>); 108.8 (четвертичный C); 109.1; 110.9; 119.7; 120.8 (4 CH); 123.2 (четвертичный C); 123.3; 123.6 (2 CH); 126.1 (четвертичный C); 127.5; 128.3 (2 CH); 141.0; 142.1 (2 четвертичных C); 145.1 (CH); 155.0; 155.2; 160.5 (3 четвертичных C). Спектр ЯМР <sup>77</sup>Se (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 1516. ИК спектр (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): 2924, 2852, 1596, 1442, 1364, 1330, 1255, 1116, 908, 790, 745, 534. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ), m/z (I<sub>отн</sub>, %): 512 (M<sup>+</sup>, 95), 514 ([M+2]<sup>+</sup>, 74), 510 ([M-2]<sup>+</sup>, 48), 443 (75), 441 (100), 439 (47). Масс-спектр высокого разрешения, найдено: m/z 513.0185. Вычислено: C<sub>23</sub>H<sub>22</sub><sup>79</sup>BrN<sub>4</sub>Se [M+H]<sup>+</sup> 513.0186.

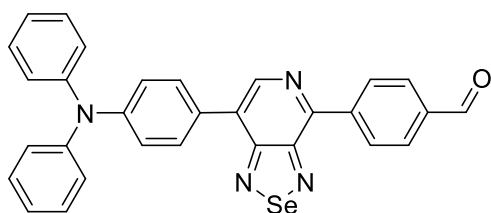
#### 4-{4-[4-(Дифениламино)фенил][1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридин-7-ил}бензальдегид 47а



Выход 332 мг (62%), фиолетовые кристаллы, т. пл. 187–189 °С. R<sub>f</sub> = 0.55 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Найдено (%): С 67.98; Н 3.95; N 10.41. С<sub>30</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>OSe. Вычислено (%): С 67.80; Н 3.79; N 10.54. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д., J, Гц): 7.13–7.24 (8H, м, 8CH); 7.32–7.37 (4H, м, 4CH); 8.07 (2H,

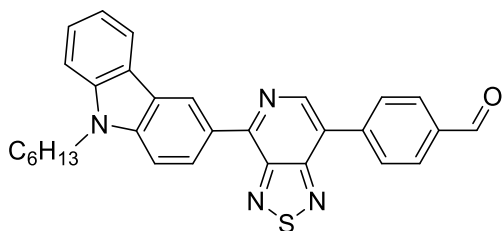
д, 2CH,  $J = 8.1$ ); 8.15 (2H, д, 2CH,  $J = 8.1$ ); 8.53 (2H, д, 2CH,  $J = 8.1$ ); 8.65 (1H, с, CH); 10.13 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 121.4 (2 CH); 124.2 (2 CH); 125.7 (4 CH); 126.5 (четвертичный C); 129.6 (4 CH); 130.0 (2 CH); 130.1 (2 CH); 130.2 (четвертичный C); 131.7 (2 CH); 136.0 (четвертичный C); 141.5 (2 четвертичных C); 143.4 (CH); 147.0; 150.4; 154.7; 155.6; 161.0 (5 четвертичных C); 191.9 (CHO). Спектр ЯМР  $^{77}\text{Se}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 1521. ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3052, 3012, 2860, 1696, 1588, 1488, 1440, 1332, 1284, 756, 696. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 534 ( $[\text{M}+2]^+$ , 8), 532 ( $\text{M}^+$ , 10), 530 ( $[\text{M}-2]^+$ , 4). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  533.0865. Вычислено:  $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{OSe} [\text{M}+\text{H}]^+$  533.0877.

**4-{7-[4-(Дифениламино)фенил][1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридин-4-ил]бензальдегид 48**



Выход 370 мг (69%), фиолетовые кристаллы, т. пл. 223–225 °С.  $R_f = 0.55$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Найдено, %: С 67.92; Н 3.88; N 10.32.  $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{OSe}$ . Вычислено, %: С 67.80; Н 3.79; N 10.54. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.,  $J$ , Гц): 7.08 – 7.12 (2H, м, 2CH); 7.20 – 7.35 (10H, м, 10CH); 7.86 (2H, д, 2CH,  $J = 8.1$ ); 8.07 (2H, д, 2CH,  $J = 8.1$ ); 8.64 (1H, с, CH); 8.70 (2H, д, 2CH,  $J = 8.1$ ); 10.14 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 122.5 (2 CH); 123.8 (2 CH); 125.3 (4 CH); 127.9 (C четвертичный); 129.4 (C четвертичный); 129.5 (4 CH); 129.7 (2 CH); 130.4 (2 CH); 130.9 (2 CH); 136.9 (четвертичный C); 141.6 (2 четвертичных C); 142.9 (CH); 147.3 (2 четвертичных C); 148.8; 151.8; 155.6; 161.2 (4 четвертичных C); 192.2 (CHO). Спектр ЯМР  $^{77}\text{Se}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 1523. ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3058, 3033, 2925, 2855, 1697, 1591, 1486, 1327, 1274, 1209, 836, 751, 699. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 534 ( $[\text{M}+2]^+$ , 15), 532 ( $\text{M}^+$ , 100), 530 ( $[\text{M}-2]^+$ , 32). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  533.0862. Вычислено:  $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{OSe} [\text{M}+\text{H}]^+$  533.0877.

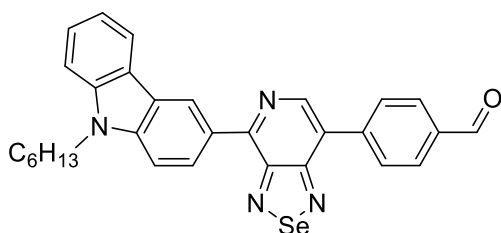
**4-{4-[9-Гексил-9H-карбазол-2-ил][1,2,5]тиадиазоло[3,4-с]пиридин-7-ил]бензальдегид 47b**



Выход 416 мг (85%), красные кристаллы, т. пл. 185–187 °С.  $R_f = 0.2$  (гексан/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1:2). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.,  $J$ , Гц): 0.85 – 0.98 (3H, м,  $\text{CH}_3$ ); 1.29 – 1.45 (6H, м,  $3\text{CH}_2$ ); 1.94 – 1.97 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ); 4.39 (2H, т,  $\text{CH}_2$ ,  $J = 7.2$ ); 7.34 (1H, дд, CH,  $J = 8.7$ ,  $J = 6.1$ ); 7.47 – 7.62 (3H, м,  $3\text{CH}$ ); 8.09 – 8.39 (5H, м,  $5\text{CH}$ ); 8.90 (1H, дд, CH,  $J = 8.8$ ,  $J = 1.8$ ); 8.93 (1H, с, CH); 9.56 (1H, с,

CH); 10.15 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 14.0 ( $\text{CH}_3$ ); 22.5; 26.9; 28.9; 31.5; 43.3 (5  $\text{CH}_2$ ); 108.7; 109.1; 119.6 (3 CH); 120.8; 123.1; 123.3; 123.35 (4 четвертичных C); 124.04 (CH); 126.1 (четвертичный C); 127.4; 127.9 (2 CH); 129.4 (2 CH); 130.0 (2 CH); 135.8; 140.0; 140.7; 142.1 (4 четвертичных C); 143.3 (CH); 149.7; 153.8; 156.5 (3 четвертичных C); 191.7 (CHO). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2952, 2926, 2852, 1702, 1595, 1446, 1359, 1244, 1140, 816, 727, 523. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 490 ( $\text{M}^+$ , 95), 491 ( $[\text{M}+1]^+$ , 35), 492 ( $[\text{M}+2]^+$ , 421 (8), 420 (26), 419 (100). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  491.1882. Вычислено:  $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{OS}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  491.1900.

**4-{4-[9-Гексил-9H-карбазол-2-ил][1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридин-7-ил}бензальдегид 47с**



Выход 445 мг (83%), красные кристаллы, т. пл. 199–201 °С.  $R_f$  = 0.2 (гексан/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1:2). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.,  $J$ , Гц): 0.89 (3H, т,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  = 6.9); 1.35 – 1.42 (6H, м, 3 $\text{CH}_2$ ); 1.85 – 1.93 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ); 4.31 (2H, т,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  = 7.3); 7.32 (1H, дд, CH,  $J$  = 9.8,  $J$  = 6.5); 7.42 – 7.55 (3H, м, 3CH); 7.98 – 8.02 (2H, м, 2CH); 8.04 (1H, с, CH); 8.11 – 8.13 (2H, м, 2CH); 8.66 (1H, с, CH); 8.77 (1H, дд, CH,  $J$  = 8.7,  $J$  = 1.5); 9.43 (1H, с, CH); 10.10 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 13.9 ( $\text{CH}_3$ ); 22.5; 26.9; 28.9; 31.5; 43.3 (5  $\text{CH}_2$ ); 108.8; 109.2; 119.8; 120.9 (4 CH); 123.3; 123.6 (2 четвертичных C); 124.1 (CH); 126.2; 126.3; 126.6 (3 четвертичных C); 127.8; 128.7 (2 CH); 129.9 (2 CH); 130.3 (2 CH); 135.9; 140.9; 141.0; 141.5 (4 четвертичных C); 142.3 (CH); 158.1; 160.9 (2 четвертичных C); 191.7 (CHO). Спектр ЯМР  $^{77}\text{Se}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 1518. ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2954, 2921, 2852, 1698, 1598, 1445, 1372, 1241, 1138, 830, 724, 534. Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  539.1337. Вычислено:  $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{OSe}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  539.1346.

**Синтез 4-(7-бром[1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридин-4-ил)фенил]дифениламина 45а реакцией кросс-сочетания по Стилле**

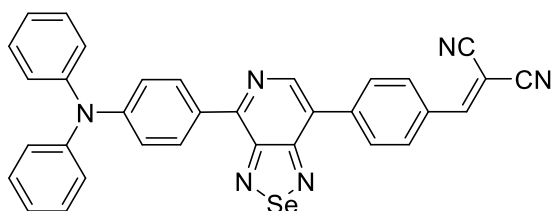
Смесь 4,7-дибром[1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридина **3** (170 мг, 0.5 ммоль), *N,N*-дифенил-4-(трибутилстаннил)анилина **44а** 507 мг (1.0 ммоль) и  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (10 мг, 0.015 ммоль) в абс. ДМФА (5 мл) нагревали при 90 °С в течение 6 ч в атмосфере аргона. После охлаждения до комнатной температуры реакционную смесь выливали в воду и экстрагировали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 × 20 мл). Объединенные органические экстракты промывали водой (3 × 20 мл), сушили над  $\text{MgSO}_4$  и упаривали при пониженном давлении. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем (элюент петролейный эфир –  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 7:3). Выход 68 мг (27%).

## Синтез красителей 49а-с, 50 реакцией Кнёвенагеля

### Общая методика

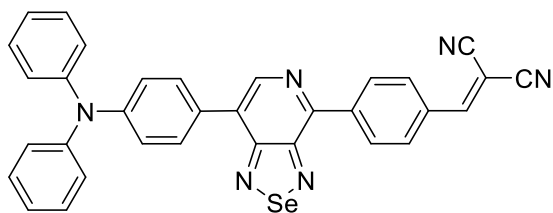
Смесь 4,7-дизамещенного [1,2,5]селенадиазола[3,4-с]пиридина **47(a-c)**, **48** (0.1 ммоль), малононитрила (17 мг, 0.25 ммоль),  $\text{NH}_4\text{OAc}$  (16 мг, 0.2 ммоль) и  $\text{AcOH}$  (5 мл) кипятили при перемешивании в течение 12 ч в атмосфере аргона. Реакционную смесь выливали в воду, нейтрализовывали  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и экстрагировали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $3 \times 20$  мл). Объединенные органические экстракты сушили над  $\text{MgSO}_4$ , упаривали при пониженном давлении, остаток хроматографировали на колонке с силикагелем (элюент петролейный эфир –  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1:1, затем  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

### (4-{4-[4-(Дифениламино)фенил][1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридин-7-ил}бензилиден)малононитрил 49а



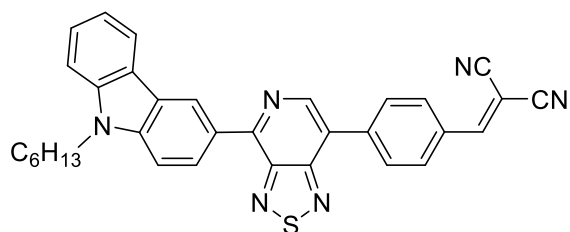
Выход 35 мг (60%), фиолетовые кристаллы, т. пл.  $> 350$  °C.  $R_f = 0.45$  (гексан/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1:1). Найдено (%): C 68.52; H 3.61; N 14.72.  $\text{C}_{33}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{Se}$ . Вычислено (%): C 68.40; H 3.48; N 14.50. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.,  $J$ , Гц): 7.11 – 7.22 (8H, м, 8CH); 7.30 – 7.35 (4H, м, 4CH); 7.81 (1H, с,  $\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ ); 8.07 (2H, д, 2CH,  $J = 8.1$ ); 8.16 (2H, д, 2CH,  $J = 8.1$ ); 8.46 (2H, д, 2CH,  $J = 8.1$ ); 8.63 (1H, с, CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 112.8; 113.9 (2 четвертичных C); 121.2 (2 CH); 124.3 (2 CH); 125.6 (4 CH); 125.7; 125.8 (2 четвертичных C); 129.6 (4 CH); 129.9 (четвертичный C); 130.4 (2 CH); 130.6 (четвертичный C); 131.2 (2 CH); 131.8 (2 CH); 141.8 (четвертичный C); 143.6 (CH); 146.9 (2 четвертичных C); 150.6; 155.0; 155.5 (3 четвертичных C); 159.0 (2 CH); 160.8 (четвертичный C). Спектр ЯМР  $^{77}\text{Se}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 1522. ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2924, 2852, 2224, 1584, 1488, 1440, 1372, 1328, 1280, 756, 696. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 582 ( $[\text{M}+2]^+$ , 15), 580 ( $\text{M}^+$ , 100), 578 ( $[\text{M}-2]^+$ , 45). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  581.0979. Вычислено:  $\text{C}_{33}\text{H}_{21}\text{N}_6\text{Se}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  581.0990. УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\epsilon$ ,  $10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ): 325 (0.57629), 387 (0.1388), 506 (0.29780).

### (4-{7-[4-(Дифениламино)фенил][1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридин-4-ил}бензилиден)малононитрил 50



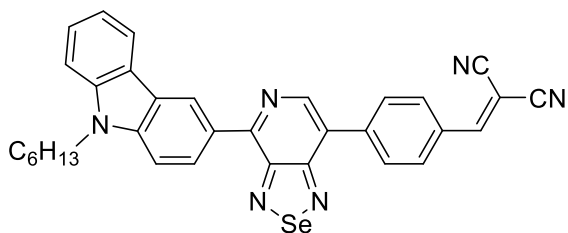
Выход 38 мг (66%), фиолетовые кристаллы, т. пл. > 350 °С.  $R_f = 0.45$  (гексан/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1:1). Найдено (%): С 68.60; Н 3.63; N 14.42.  $\text{C}_{33}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{Se}$ . Вычислено (%): С 68.40; Н 3.48; N 14.50. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.,  $J$ , Гц): 7.08 – 7.13 (2H, м, 2H); 7.19 – 7.35 (10H, м, 10CH); 7.86 – 7.89 (3H, м,  $\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2 + 2\text{CH}$ ); 8.10 (2H, д,  $J = 8.1$ , 2CH); 8.65 (1H, с, CH); 8.77 (2H, д,  $J = 8.1$ , 2CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 112.7; 113.9 (2 четвертичных C); 122.4 (2 CH); 123.8 (2 CH); 125.3 (4 CH); 127.7 (четвертичный C); 129.6 (4 CH); 129.8 (четвертичный C); 130.5 (2 CH); 130.8 (четвертичный C); 131.0 (2 CH); 131.2 (2 CH); 131.9; 141.6 (2 четвертичных C); 143.0 (CH); 147.3 (2 четвертичных C); 148.9; 150.7; 155.5 (3 четвертичных C); 159.1 (CH); 161.2 (четвертичный C). Спектр ЯМР  $^{77}\text{Se}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 1524. ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2924, 2852, 2220, 1584, 1484, 1332, 1284, 752, 696. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 582 ( $[\text{M}+2]^+$ , 28), 580 ( $\text{M}^+$ , 100), 578 ( $[\text{M}-2]^+$ , 73). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  581.0980. Вычислено:  $\text{C}_{33}\text{H}_{21}\text{N}_6\text{Se}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  581.0990. УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\epsilon$ ,  $10^5 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ): 325 (0.85799), 388 (0.1554), 508 (0.20943).

**2-{4-(4-(9-Гексил-9H-карбазол-2-ил)[1,2,5]тиадиазол[3,4-с]пиридин-7-ил}бензилиден)малононитрил 49b**



Выход 107 мг (80%), красные кристаллы, т. пл. 208 – 210 °С.  $R_f = 0.45$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). 0.89 – 0.94 (3H, м,  $\text{CH}_3$ ); 1.30 – 1.49 (6H, м,  $3\text{CH}_2$ ); 1.94 – 1.96 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ); 4.37 (2H, т,  $\text{CH}_2$ ,  $J = 7.2$ ); 7.34 (1H, дд, CH,  $J = 8.8$ ,  $J = 6.1$ ); 7.46 – 7.58 (3H, м, 3CH); 7.72 (1H, с,  $\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ ); 8.00 – 8.03 (2H, м, 2CH); 8.22 – 8.27 (3H, м, 3CH); 8.08 (1H, с, CH); 8.91 (1H, дд, CH,  $J = 8.8$ ,  $J = 1.8$ ); 9.53 (1H, с, CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 13.8 ( $\text{CH}_3$ ); 22.4; 26.9; 28.9; 31.5; 43.3 (5  $\text{CH}_2$ ); 82.6 (четвертичный C); 108.8; 109.1 (2 CH); 112.6; 113.7 (2 четвертичных C); 119.7; 120.7 (2 CH); 123.25; 123.26; 123.30 (3 четвертичных C); 123.43 (CH); 126.2 (C четвертичный); 127.4; 128.0 (2 CH); 129.6 (2 CH); 130.5 (2 CH); 131.0; 140.9; 141.1; 142.2 (4 четвертичных C); 143.5 (CH), 149.8; 154.2; 156.4 (3 четвертичных C); 158.5 (CH). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2954, 2929, 2227, 1589, 1446, 1384, 1245, 1140, 898, 749, 530. Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  539.1998. Вычислено:  $\text{C}_{33}\text{H}_{27}\text{N}_6\text{S}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  539.2012. УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\epsilon$ ,  $10^4 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ): 353 (0.2845), 461 (0.2681).

**2-{4-(4-(9-Гексил-9H-карбазол-2-ил)[1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридин-7-ил}бензилиден)малононитрил 49с**



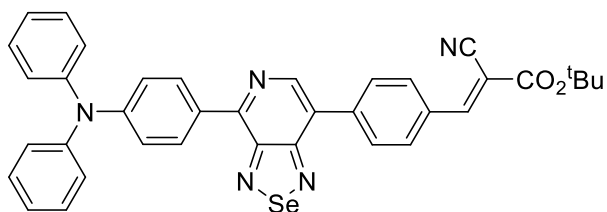
Выход 120 мг (82%), фиолетовые кристаллы, т. пл. 215–217 °С.  $R_f = 0.45$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.,  $J$ , Гц): 0.90 (3H, т,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 6.0$ ); 1.29 – 1.45 (6H, м,  $3\text{CH}_2$ ); 1.90 – 2.00 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ); 4.38 (2H, т,  $\text{CH}_2$ ,  $J = 6.7$ ); 7.33 (1H, дд, CH,  $J = 9.7$ ,  $J = 6.5$ ); 7.46–7.59 (3H, м, 3CH); 7.80 (1H, с,  $\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ ); 8.06–8.09 (2H, м, 2CH); 8.19–8.28 (3H, м, 3CH); 8.72 (1H, с, CH); 8.81 (1H, дд, CH,  $J = 8.7$ ,  $J = 1.5$ ); 9.46 (1H, с, CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 13.8 ( $\text{CH}_3$ ); 22.4; 26.9; 28.9; 31.5; 43.3 (5  $\text{CH}_2$ ); 82.7; 112.6; 113.7 (3 четвертичных C); 108.7; 109.1; 119.7; 120.3; 123.0 (5 CH); 123.4; 123.5 (2 четвертичных C); 123.8 (CH); 126.0; 126.1 (2 четвертичных C); 128.5 (CH); 128.7 (C); 130.2 (2 CH); 130.9 (2 CH); 136.5; 141.1; 141.9; 142.2 (4 четвертичных C); 143.4 (CH); 155.7; 156.0 (2 четвертичных C); 158.6 (CH). Спектр ЯМР  $^{77}\text{Se}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 1520. ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2955, 2925, 2227, 1586, 1436, 1384, 1239, 1136, 901, 750, 524. Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  587.1459. Вычислено:  $\text{C}_{33}\text{H}_{27}\text{N}_6\text{Se}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  587.1459. УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\epsilon$ ,  $10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ): 323 (0.3774), 352 (0.2913), 480 (0.3149).

### 3.7. Синтез цианакриловых кислот

#### Общая методика проведения реакций Сузуки моноаддуктов 45(a-d) и сложных эфиров арил(гетарил)бороновых кислот 53, 54

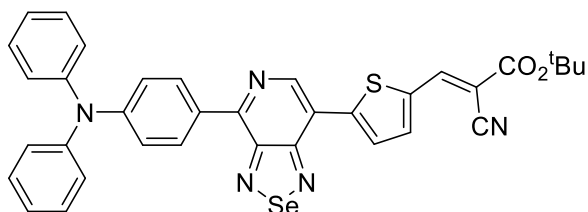
Смесь моноаддукта **45(a-d)** (0.25 ммоль), эфира арил(гетарил)бороновой кислоты **53, 54** (0.3 ммоль), раствора 2 М  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (1 мл) и  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (3 мол.%) в смеси ТГФ (5 мл) и толуола (5 мл) дегазировали аргоном и кипятили в атмосфере аргона в течение 10 часов. Затем реакционную смесь охлаждали и вносили дополнительные количества эфира бороновой кислоты (0.3 ммоль) и  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (3 мол.%) и кипятили еще в течение 10 ч. После завершения химической реакции смесь выливали в воду и экстрагировали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $3 \times 50$  мл). Объединенные органические фазы промывали водным раствором соли ( $2 \times 50$  мл), сушили над  $\text{MgSO}_4$ , фильтровали и концентрировали при пониженном давлении.

**трет-Бутил 2-циано-3-(4-{4-(4-(дифениламино)фенил)[1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридин-7-ил}фенил)акрилат 57a**



Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: EtOAc/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1:10). Выход 143 мг (82 %), фиолетовые кристаллы, т. пл. 135 – 137 °С. R<sub>f</sub> = 0.2 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д., J, Гц): 1.63 (9H, с, 3CH<sub>3</sub>); 7.11 – 7.16 (2H, м, 2CH); 7.19 – 7.24 (6H, м, 6CH); 7.31 – 7.36 (4H, м, 4CH); 8.13 (2H, д, 2CH, J = 8.8); 8.17 (2H, д, 2CH, J = 8.8); 8.25 (1H, с, CH=C(CN)(CO<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu)); 8.49 (2H, д, 2CH, J = 8.6); 8.65 (1H, с, CH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 29.7 (3 CH<sub>3</sub>); 83.9; 104.8; 115.5 (3 четвертичных C); 120.9 (2 CH); 124.5 (2 CH); 125.8 (2 CH); 129.6 (4 CH); 129.8 (4 CH); 129.9 (четвертичный C); 131.2 (2 CH); 131.6 (четвертичный C); 132.1 (четвертичный C); 133.8 (3 четвертичных C); 135.3 (2 CH); 139.4 (четвертичный C); 146.5 (CH); 150.8 (2 четвертичных C); 153.1 (CH); 153.9; 155.2; 161.1; 161.8 (4 четвертичных C). Спектр ЯМР <sup>77</sup>Se (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 1507.9. ИК спектр (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): 2978, 2928, 2854, 2221, 1716, 1589, 1487, 1449, 1370, 1330, 1284, 1156, 842, 758, 698. Масс-спектр высокого разрешения, найдено: m/z 656.1534. Вычислено: C<sub>37</sub>H<sub>30</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Se [M+H]<sup>+</sup> 656.1534.

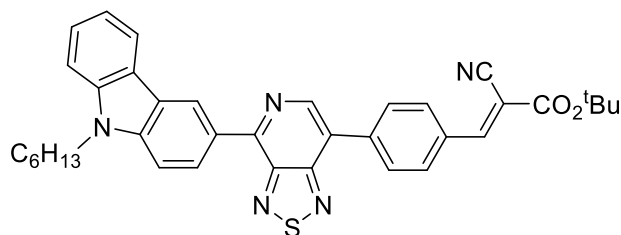
**трет-Бутил 2-циано-3-(5-{4-(4-(дифениламино)фенил)[1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридин-7-ил}тиофен-2-ил)акрилат 57b**



Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: EtOAc/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1:10). Выход 190 мг (96 %), фиолетовые кристаллы, т. пл. 195 – 197 °С. R<sub>f</sub> = 0.2 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д., J, Гц): 1.62 (9H, с, 3CH<sub>3</sub>); 7.14–7.38 (12H, м, 12CH); 7.91 (1H, д, CH, J = 4.1); 8.09 (1H, д, CH, J = 4.1); 8.27 (1H, с, CH=C(CN)(CO<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu)); 8.55 (2H, д, 2CH, J = 8.6); 8.90 (1H, с, CH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 29.0 (3 CH<sub>3</sub>); 83.5; 101.0; 116.2; 120.3 (4 четвертичных C); 121.0 (2 CH); 124.4 (2 CH); 125.8 (4 CH); 127.9 (CH); 129.3 (четвертичный C); 129.6 (4 CH); 132.0 (2 CH); 136.9 (CH); 137.2; 141.8; 145.2 (3 четвертичных C); 146.7 (CH); 150.8 2; 151.8 (2 четвертичных C); 155.0 (CH); 157.0; 159.5; 161.7 (3 четвертичных C). Спектр ЯМР <sup>77</sup>Se (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 1533.9. ИК спектр (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): 2957,

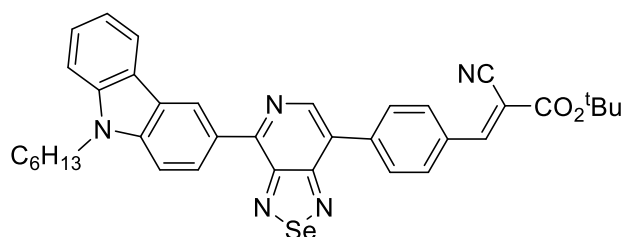
2925, 2854, 2215, 1738, 1710 1585, 1489, 1432, 1329, 1270, 1153. Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  662.1112. Вычислено:  $C_{35}H_{28}N_5O_2SSe$   $[M+H]^+$  662.1125.

**трет-Бутил 2-циано-3-(4-{4-(9-гексил-9H-карбазол-3-ил)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-с]пиридин-7-ил}фенил)акрилат 57с**



Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: EtOAc/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, = 1:10). Выход 190 мг (96 %), красные кристаллы, т. пл. 180 – 182 °С.  $R_f$  = 0.2 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м. д.,  $J$ , Гц): 0.90 (3H, т, CH<sub>3</sub>,  $J$  = 6.9); 1.27 – 1.51 (6H, м, 3CH<sub>2</sub>); 1.65 (9H, с, 3CH<sub>3</sub>); 1.85 – 2.00 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 4.34 (2H, т, CH<sub>2</sub>,  $J$  = 7.2); 7.31 (1H, дд, CH,  $J$  = 8.7,  $J$  = 5.9); 7.42 – 7.58 (3H, м, 3CH); 8.12 – 8.21 (4H, м, 4CH); 8.23 (1H, с, CH=C(CN)(CO<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu)); 8.26 (1H, д, CH,  $J$  = 7.7); 8.80 (1H, дд, CH,  $J$  = 8.8,  $J$  = 1.6); 8.88 (1H, с, CH); 9.50 (1H, д, CH,  $J$  = 1.4). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м. д.): 14.0 (CH<sub>3</sub>); 28.0 (3 CH<sub>3</sub>); 22.5; 26.9; 28.9; 31.5; 43.3 (5 CH<sub>2</sub>); 83.8; 104.6 (2 четвертичных C); 108.7; 109.0 (2 CH); 115.8 (четвертичный C); 119.6; 120.8; 123.1 (3 CH); 123.32; 123.39; 123.9 (3 четвертичных C); 126.1; 127.5 (2 CH); 127.9 (четвертичный C); 129.4 (2 CH); 131.33 (2 CH); 131.38; 139.3; 141.0; 142.1 (4 четвертичных C); 143.2; 149.8; 153.0 (3 CH); 153.9; 156.5; 161.3 (3 четвертичных C). ИК спектр (KBr,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 2929, 2857, 2220, 1718, 1593, 1445, 1285, 1156, 838, 747, 520. Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  614.2573. Вычислено:  $C_{37}H_{36}N_5O_2S$   $[M+H]^+$  614.2584.

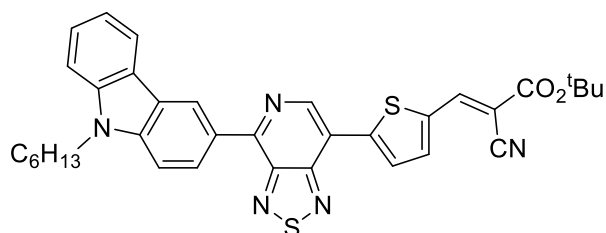
**трет-Бутил 2-циано-3-(4-{4-(9-гексил-9H-карбазол-3-ил)[1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридин-7-ил}фенил)акрилат 57d**



Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: EtOAc/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, = 1:10). Выход 180 мг (91 %), красные кристаллы, т. пл. 183 – 185 °С.  $R_f$  = 0.2 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м. д.,  $J$ , Гц): 0.6 (3H, т, CH<sub>3</sub>,  $J$  = 7.1); 1.18–1.40 (6H, м, 3CH<sub>2</sub>); 1.57 (9H, с, 3CH<sub>3</sub>); 2.48–2.52 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 4.43 (2H, т, CH<sub>2</sub>,  $J$  = 7.1); 7.27 (1H, дд, CH,  $J$  = 8.2,  $J$  = 6.8); 7.51 (1H, дд, CH,  $J$  = 8.8,  $J$  = 6.8), 7.64 (1H, д, CH,  $J$  = 8.2); 7.73 (1H, д, CH,  $J$  = 8.8); 8.13–8.29 (5H, м, 4CH+ CH=C(CN)(CO<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu)); 8.35 (1H, с, CH); 8.75 (1H, с, CH); 8.77 (1H, д, CH,  $J$

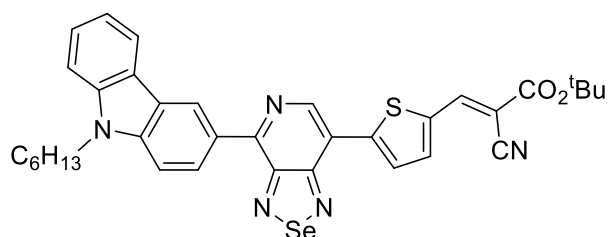
= 1.4); 9.43 (1H, д, CH,  $J = 1.4$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 13.4 ( $\text{CH}_3$ ); 28.2 (3  $\text{CH}_3$ ); 21.6; 25.8; 27.4; 30.6; 42.9 (5  $\text{CH}_2$ ); 83.1; 103.8 (3 четвертичных C); 108.7; 109.4 (2 CH); 115.4 (четвертичный C); 119.2; 120.0 (2 CH); 122.0; 122.3 (2 четвертичных C); 122.8 (CH); 125.1 (четвертичный C); 125.8 (CH); 127.9 (четвертичный C); 128.1 (CH); 129.6 (2 CH); 130.4 (2 CH); 130.7; 139.6; 140.5 (3 четвертичных C); 141.2 (CH); 142.0 (четвертичный C); 153.3 (CH); 154.2; 154.5; 159.7; 160.5 (4 четвертичных C). Спектр ЯМР  $^{77}\text{Se}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 1560.4. ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2929, 2859, 2224, 1722, 1596, 1439, 1368, 1288, 1143, 1027, 754. Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  662.2016. Вычислено:  $\text{C}_{37}\text{H}_{36}\text{N}_5\text{O}_2\text{Se}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  662.2032.

**трет-Бутил 2-циано-3-(5-{4-(9-гексил-9H-карбазол-3-ил)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-с]пиридин-7-ил}тиофен-2-ил)акрилат 57e**



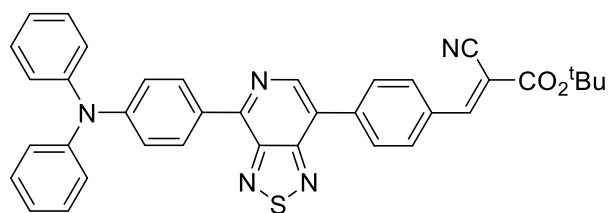
Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент:  $\text{EtOAc}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , = 1:10). Выход 170 мг (92 %), красные кристаллы, т. пл. 198 – 200 °C.  $R_f = 0.25$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.,  $J$ , Гц): 0.80 – 0.95 (3H, т,  $\text{CH}_3$ ); 1.19 – 1.46 (6H, м, 3 $\text{CH}_2$ ); 1.62 (9H, с, 3 $\text{CH}_3$ ); 1.78 – 1.94 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ); 4.22 (2H, т,  $\text{CH}_2$ ,  $J = 7.0$ ); 7.14 – 7.52 (4H, м, 4CH); 7.70 (1H, д, CH,  $J = 4.2$ ); 7.95 (1H, д, CH,  $J = 4.2$ ); 8.1 (1H, с,  $\text{CH}=\text{C}(\text{CN})(\text{CO}_2^t\text{Bu})$ ); 8.13 (1H, д, CH,  $J = 7.7$ ); 8.70 (1H, дд, CH,  $J = 8.8$ ,  $J = 1.6$ ); 8.79 (1H, с, CH); 9.32 (1H, д, CH,  $J = 1.4$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 14.1( $\text{CH}_3$ ); 28.1 (3  $\text{CH}_3$ ); 22.6; 27.0; 29.0; 31.6; 43.3 (5  $\text{CH}_2$ ); 83.6; 100.6 (2 четвертичных C); 108.8; 109.2 (2 CH); 116.2; 118.3 (2 четвертичных C); 119.8 (CH), 120.9 (2 CH); 123.37; 123.39; 123.4 (3 четвертичных C); 126.2 (CH); 127.3 (четвертичный C); 128.0 (CH); 136.4 (четвертичный C); 137.3; 141.0 (2 CH); 142.0; 142.3 (2 четвертичных C); 145.2 (CH); 146.0; 149.4 (2 четвертичных C); 153.5 (CH); 155.6; 158.9; 161.7 (3 четвертичных C). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2923, 2852, 2213, 1719, 1588, 1460, 1451, 1432, 1366, 1356, 1246, 1153, 810, 746. Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  620.2142. Вычислено:  $\text{C}_{35}\text{H}_{34}\text{N}_5\text{O}_2\text{S}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  620.2148.

**трет-Бутил 2-циано-3-(5-{4-(9-гексил-9H-карбазол-3-ил)[1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридин-7-ил}тиофен-2-ил)акрилат 58f**



Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: EtOAc/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, = 1:10). Выход 156 мг (78 %), красные кристаллы, т. пл. 209 – 211 °С. R<sub>f</sub> = 0.25 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д., J, Гц): 0.84–0.91 (3H, т, CH<sub>3</sub>); 1.26–1.35 (6H, м, 3CH<sub>2</sub>); 1.61 (9H, с, 3CH<sub>3</sub>); 1.89–1.91 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 4.32 (2H, т, CH<sub>2</sub>, J = 7.0); 7.25–7.51 (4H, м, 4CH); 7.85 (1H, д, CH, J = 4.2); 8.03 (1H, д, CH, J = 4.2); 8.22 (1H, д, CH, J = 4.0); 8.24 (1H, с, CH=C(CN)(CO<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu)); 8.75 (1H, дд, CH, J = 8.8, J = 1.7); 8.87 (1H, с, CH); 9.40 (1H, д, CH, J = 1.7). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 14.1 (CH<sub>3</sub>); 28.2 (3 CH<sub>3</sub>); 22.6; 27.0; 29.1; 31.7; 43.5 (5 CH<sub>2</sub>); 83.6; 100.6 (2 четвертичных C); 108.9; 109.2 (2 CH); 116.3 (четвертичный C); 119.9 (CH); 120.22 (четвертичный C); 120.9 (CH); 123.4 (четвертичный C); 123.5; 124.1; 126.3; 127.8; 128.7 (5 CH); 128.8; 130.1; 137.0; 141.2; 141.7; 142.4 (6 четвертичных C); 145.3 (CH); 146.5; 155.2 (2 четвертичных C); 155.3 (CH); 159.7; 161.7 (2 четвертичных C). Спектр ЯМР <sup>77</sup>Se (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 1520.9. ИК спектр (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): 2925, 2854, 2208, 1707, 1575, 1460, 1427, 1382, 1328, 1245, 1152, 1104, 807, 746. Масс-спектр высокого разрешения, найдено: m/z 668.1586. Вычислено: C<sub>35</sub>H<sub>34</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>SSe [M+H]<sup>+</sup> 668.1595.

**трет-Бутил 2-циано-3-(4-{4-(4-(дифениламино)фенил)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-с]пиридин-7-ил}фенил)акрилат 58g**



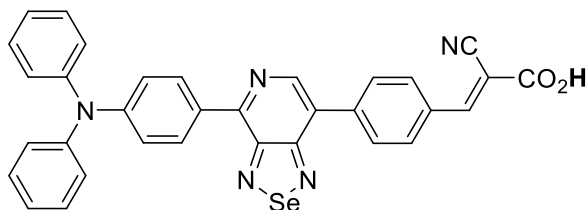
Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: EtOAc/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, = 1:10). Выход 143 мг (81%), красные кристаллы, т. пл. 74 – 76 °С. R<sub>f</sub> = 0.2 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д., J, Гц): 1.62 (9H, с, 3CH<sub>3</sub>); 7.09 – 7.18 (2H, м, 2CH); 7.19–7.39 (10H, м, 10CH); 8.17 (2H, д, 2CH, J = 8.8); 8.22 (2H, д, 2CH, J = 8.8); 8.25 (1H, с, CH=C(CN)(CO<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu)); 8.60 (2H, д, 2CH, J = 8.8); 8.86 (1H, с, CH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 27.9 (3 CH<sub>3</sub>); 83.9; 104.9; 115.7 (3 четвертичных C); 121.1 (2 CH); 124.3 (2 CH); 125.7 (2 CH); 129.52 (4 CH); 129.56 (4 CH); 129.7 (четвертичный C); 131.3 (2 CH); 131.4; 131.6; 133.7 (3 четвертичных C); 135.3 (2 CH); 139.0 (четвертичный C); 146.7 (CH); 149.6 (2 четвертичных C); 153.0 (CH); 153.8; 156.6; 161.1; 161.2 (4 четвертичных C). ИК спектр (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): 2978, 2920, 2852, 2221, 1721, 1590, 1490, 1450, 1368, 1318, 1284, 1155, 1090, 838, 756, 697, 513. Масс-спектр высокого разрешения, найдено: m/z 608.2054. Вычислено: C<sub>37</sub>H<sub>30</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>S [M+H]<sup>+</sup> 608.2100.

### Общая методика гидролиза эфиров 57(a-g)

К раствору эфира **57(a-g)** (0.3 ммоль) в хлороформе (10 мл) добавляли при перемешивании при комнатной температуре трифторуксусную кислоту (6 ммоль). Смесь

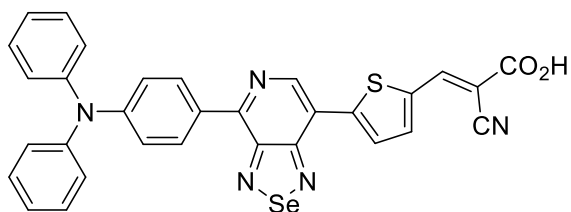
кипятили в течение 4 часов. После охлаждения реакционную смесь упаривали при пониженном давлении.

**2-Циано-3-(4-{4-(4-(дифениламино)фенил)[1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридин-7-ил}фенил)акриловая кислота 58a**



Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: этанол). Выход 175 мг (98 %), фиолетовые кристаллы, т. пл. 127 – 129 °С.  $R_f = 0.1$  (EtOAc). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.,  $J$ , Гц): 7.08 (2H, д, 2CH,  $J = 8.1$ ); 7.14 – 7.20 (6H, м, 6CH); 7.37 – 7.42 (4H, м, 4CH); 8.20 (2H, д, 2CH,  $J = 8.3$ ); 8.27 (2H, д, 2CH,  $J = 8.2$ ); 8.42 (1H, с, CH); 8.53 (2H, д, 2CH,  $J = 8.1$ ); 8.74 (1H, с, CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.): 100.4; 116.7 (2 четвертичных C); 120.9 (2 CH); 124.7 (2 CH); 125.7 (4 CH); 126.1 (четвертичный C); 130.3 (4 CH); 130.4 (2 CH); 130.5 (четвертичный C); 131.2 (2 CH); 132.1 (2 CH); 131.6; 140.1; 142.6 (3 четвертичных C); 146.9 (CH); 149.8 (2 четвертичных C); 154.1 (четвертичный C); 154.2 (CH); 154.9; 160.2 (2 четвертичных C); 163.7 (COOH); Спектр ЯМР  $^{77}\text{Se}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.): 1521.1. ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3435, 2930, 2232, 1684, 1588, 1452, 1331, 1212, 1146, 847, 803, 726. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено:  $m/z$  600.2. Вычислено:  $\text{C}_{33}\text{H}_{22}\text{N}_5\text{O}_2\text{Se}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  600.1. УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\epsilon$ ,  $10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ): 337 (0.3460), 508 (0.2123).

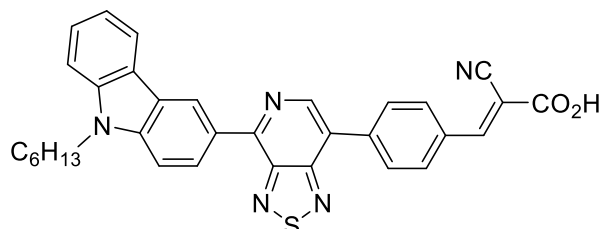
**2-Циано-3-(5-{4-(4-(дифениламино)фенил)[1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридин-7-ил}тиофен-2-ил)акриловая кислота 58b**



Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: этанол). Выход 175 мг (97 %), фиолетовые кристаллы, т. пл. 151 – 153 °С.  $R_f = 0.1$  (EtOAc). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.,  $J$ , Гц): 7.07 (2H, д, 2CH,  $J = 8.6$ ); 7.17 – 7.20 (6H, м, 6CH); 7.39 – 7.44 (4H, м, 4CH); 8.12 (1H, д, CH,  $J = 4.1$ ); 8.28 (1H, д, CH,  $J = 4.0$ ); 8.55 (1H, с, CH); 8.57 (2H, д, 2CH,  $J = 7.8$ ); 9.07 (1H, с, CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.): 109.5; 116.5; 119.9 (3 четвертичных C); 120.3 (2 CH); 124.5 (2 CH); 125.4 (4 CH); 127.4 (CH); 129.7 (4 CH); 129.8 (четвертичный C); 131.8 (2 CH); 137.1 (четвертичный C); 139.7 (CH); 141.4; 146.3 (2 четвертичных C); 146.6 (CH); 149.6 (четвертичный C); 152.8 (2 четвертичных C) 154.0 (CH);. 157.8; 158.2 (2 четвертичных C);

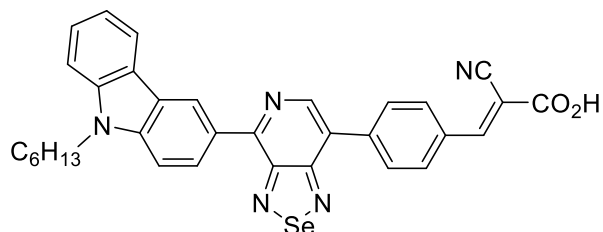
163.7 (COOH). Спектр ЯМР  $^{77}\text{Se}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.): 1547.9. ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3430, 2925, 2855, 2218, 1679, 1584, 1331, 1205, 1145, 802, 726. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено:  $m/z$  606.1569. Вычислено:  $\text{C}_{31}\text{H}_{20}\text{N}_5\text{O}_2\text{SSe}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  606.0503. УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\epsilon$ ,  $10^4 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ): 313 (0.1690), 381(0.2180), 547 (0.2684).

**2-Циано-3-(4-{4-(9-гексил-9H-карбазол-3-ил)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-с]пиридин-7-ил}фенил)акриловая кислота 58с**



Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: этанол). Выход 163 мг (98 %), красные кристаллы, т. пл. 208 – 210 °С.  $R_f$  = 0.1 (EtOAc). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.,  $J$ , Гц): 0.81 (3H, т,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  = 6.9); 1.20 – 1.40 (6H, м,  $3\text{CH}_2$ ); 1.72 – 1.86 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ); 4.42 (2H, т,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  = 7.2); 7.24 (1H, дд,  $\text{CH}$ ,  $J$  = 8.7,  $J$  = 5.9); 7.48 (1H, дд,  $\text{CH}$ ,  $J$  = 7.7,  $J$  = 5.9); 7.61 (1H, д,  $\text{CH}$ ,  $J$  = 7.7); 7.72 (1H, д,  $\text{CH}$ ,  $J$  = 8.7); 8.00 (1H, д,  $\text{CH}$ ,  $J$  = 7.5); 8.12–8.33 (4H, м, 4CH); 8.39 (1H, с,  $\text{CH}$ ); 8.77 (1H, д,  $\text{CH}$ ,  $J$  = 8.8); 8.96 (1H, с,  $\text{CH}$ ); 9.42 (1H, д,  $\text{CH}$ ,  $J$  = 1.4). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.): 13.8 ( $\text{CH}_3$ ); 21.9; 26.0; 28.4; 30.8; 42.4 (5  $\text{CH}_2$ ); 103.9 (четвертичный C); 109.3; 109.7 (2 CH); 116.1 (четвертичный C); 119.5; 120.3 (2 CH); 122.32; 122.36; 122.4 (3 четвертичных C); 123.3; 126.2 (2 CH); 127.2 (четвертичный C); 127.6 (CH); 129.3 (2 CH); 130.8 (2 CH); 131.2; 138.7; 140.6; 141.4 (4 четвертичных C); 143.0 (CH); 148.9; 152.5 (2 четвертичных C); 153.4 (CH); 155.9 (четвертичный C); 163.1 (COOH). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3435, 2928, 2857, 2234, 1725, 1685, 1609, 1596, 1384, 1370, 1207, 1191, 1142, 847, 803, 726. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено:  $m/z$  558.1. Вычислено:  $\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{N}_5\text{O}_2\text{S}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  558.2. УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\epsilon$ ,  $10^5 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ): 334 (0.6430), 466 (0.6180).

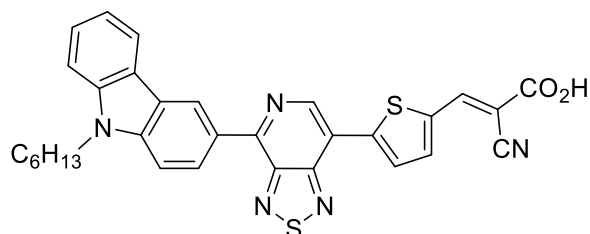
**2-Циано-3-(4-{4-(9-гексил-9H-карбазол-3-ил)[1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридин-7-ил}фенил)акриловая кислота 58d**



Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: этанол). Выход 174 мг (96 %), фиолетовые кристаллы, т. пл. 215 – 217 °С.  $R_f$  = 0.1 (EtOAc). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.,  $J$ , Гц): 0.79 – 0.84 (3H, м,  $\text{CH}_3$ ); 1.04 – 1.09 (6H, м,  $3\text{CH}_2$ ); 1.76 – 1.89 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ); 4.46 (2H, т,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  = 7.1); 7.28 (1H, дд,  $\text{CH}$ ,  $J$  = 8.0,  $J$  = 6.2); 7.52 (1H, дд,  $\text{CH}$ ,  $J$  = 8.2,  $J$  =

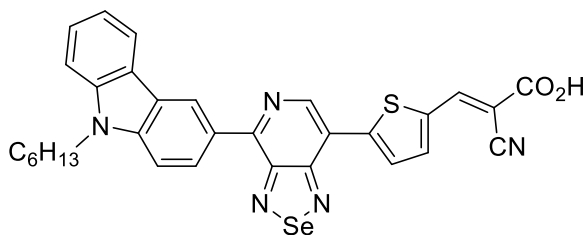
6.2); 7.67 (1H, д, CH,  $J = 8.2$ ); 7.76 (1H, д, CH,  $J = 1.5$ ); 7.87 (1H, д, CH,  $J = 8.0$ ); 8.11 – 8.05 (2H, м, 2CH); 8.16 (1H, с, CH); 8.20 – 8.27 (2H, м, 2CH); 8.75 (1H, с, CH); 8.78 (1H, д, CH,  $J = 1.4$ ); 9.43 (1H, д, CH,  $J = 1.5$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.): 13.8 (CH<sub>3</sub>); 21.9; 26.1; 28.5; 30.9; 42.5 (5 CH<sub>2</sub>); 83.9 (четвертичный C); 109.1; 109.7 (2 CH); 115.7 (C); 118.7 (2 четвертичных C); 119.5; 120.4 (2 CH); 122.1; 122.4 (2 четвертичных C); 122.9 (CH); 125.7 (четвертичный C); 126.1; 128.29 (2 CH); 129.5 (2 CH); 129.7 (2 CH); 134.7; 137.8; 140.6; 141.3 (4 четвертичных C); 141.8 (CH); 148.0 (четвертичный C); 154.2 (CH); 157.8; 159.9 (2 четвертичных C); 163.8 (COOH); Спектр ЯМР  $^{77}\text{Se}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.): 1542.6. ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3429, 2928, 2857, 2217, 1685, 1628, 1597, 1444, 1390, 1363, 1211, 1142, 845, 802, 726. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено:  $m/z$  606.0. Вычислено:  $\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{N}_5\text{O}_2\text{Se}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  606.1. УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\epsilon$ ,  $10^4\text{-}10^5 \text{ M}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ): 329 (0.6233), 485 (0.2513).

**2-Циано-3-(5-{4-(4-9-гексил-9H-карбазол-3-ил)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-с]пиридин-7-ил}тиофен-2-ил)акриловая кислота 58e**



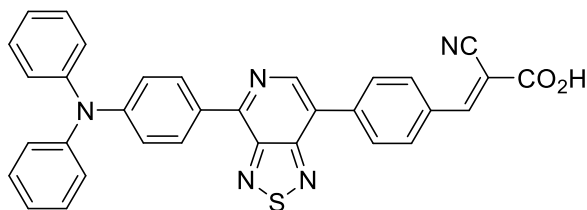
Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: этанол). Выход 164 мг (97 %), красные кристаллы.  $R_f = 0.1$  (EtOAc). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.,  $J$ , Гц): 0.79 – 0.83 (3H, м, CH<sub>3</sub>); 1.19 – 1.39 (6H, м, 3CH<sub>2</sub>); 1.81 – 1.84 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 4.44 (2H, т, CH<sub>2</sub>,  $J = 7.0$ ); 7.29 (1H, дд, CH,  $J = 8.2$ ,  $J = 6.2$ ); 7.51 (1H, дд, CH,  $J = 8.8$ ,  $J = 6.2$ ); 7.65 (1H, д, CH,  $J = 8.2$ ); 7.78 (1H, д, CH,  $J = 8.8$ ); 8.12 (1H, д, CH,  $J = 4.2$ ); 8.25 (1H, д, CH,  $J = 7.7$ ); 8.30 (1H, д, CH,  $J = 4.2$ ); 8.53 (1H, с, CH); 8.83 (1H, дд, CH,  $J = 8.8$ ,  $J = 1.6$ ); 9.25 (1H, с, CH); 9.50 (1H, д, CH,  $J = 1.4$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.): 13.7 (CH<sub>3</sub>); 21.9; 26.0; 28.4; 30.9; 42.5 (5 CH<sub>2</sub>); 98.9; 115.3 (2 четвертичных C); 109.4; 109.8 (2 CH); 118.2 (четвертичный C); 119.5; 120.4 (2 CH); 122.3; 122.4 (2 четвертичных C); 122.5; 126.3 (2 CH); 127.0 (четвертичный C); 127.4 (CH); 127.7 (четвертичный C); 136.8 (CH); 139.8; 140.6; 141.6; 142.0; 145.3 (5 четвертичных C); 146.3; 148.7 (2 CH); 152.4 (четвертичный C); 154.4 (CH); 163.5 (COOH). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3435, 2929, 2859, 2222, 1683, 1452, 1361, 1388, 1211, 1147, 847, 802, 726, 520. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено:  $m/z$  564.2290. Вычислено:  $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{N}_5\text{O}_2\text{S}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  564.1528. УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\epsilon$ ,  $10^4 \text{ M}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ): 380 (0.8290), 504 (0.17513).

**2-Циано-3-(5-{4-(4-9-гексил-9H-карбазол-3-ил)[1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридин-7-ил}тиофен-2-ил)акриловая кислота 58f**



Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: этанол). Выход 170 мг (93 %), фиолетовые кристаллы, т. пл. 196–198 °С.  $R_f = 0.1$  (EtOAc). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.,  $J$ , Гц): 0.78 – 0.83 (3H, м,  $\text{CH}_3$ ); 1.21 – 1.29 (6H, м,  $3\text{CH}_2$ ); 1.79 – 1.84 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ); 4.46 (2H, т,  $\text{CH}_2$ ,  $J = 6.0$ ); 7.29 (1H, дд, CH,  $J = 8.2$ ,  $J = 6.2$ ); 7.51 (1H, дд, CH,  $J = 8.9$ ,  $J = 6.5$ ); 7.67 (1H, д, CH,  $J = 8.2$ ); 7.78 (1H, д, CH,  $J = 8.9$ ); 8.11 (1H, д, CH,  $J = 4.2$ ); 8.23 (1H, д, CH,  $J = 7.7$ ); 8.29 (1H, д, CH,  $J = 4.1$ ); 8.53 (1H, с, CH); 8.77 (1H, дд, CH,  $J = 8.8$ ,  $J = 1.9$ ); 9.11 (1H, с, CH); 9.46 (1H, д, CH,  $J = 1.8$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.): 13.9 ( $\text{CH}_3$ ); 22.0; 26.1; 29.0; 31.0; 42.5 (5  $\text{CH}_2$ ); 96.9 (четвертичный C); 109.4; 109.8 (2 CH); 116.4 (четвертичный C); 119.6 (CH); 119.8 (четвертичный C); 120.4 (CH); 122.2; 122.5 (2 четвертичных C); 123.2 (CH); 125.3; 126.0 (2 четвертичных C); 127.0 (CH); 128.0 (четвертичный C); 128.5; 137.1 (2 CH); 139.4; 140.7; 141.0 (3 четвертичных C); 141.4 (CH); 141.5 (четвертичный C); 146.2; 154.2 (2 CH); 158.5 (четвертичный C); 163.7 ( $\text{COOH}$ ). Спектр ЯМР  $^{77}\text{Se}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.): 1547.0. ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3425, 2923, 2852, 2218, 1637, 1431, 1151, 724. Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено:  $m/z$  611.1. Вычислено:  $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{N}_5\text{O}_2\text{SSe}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  611.1. УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\epsilon$ ,  $10^4\text{-}10^5 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ): 335 (0.2490), 393 (0.3320), 529 (0.4500).

**2-Циано-3-(4-{4-(4-(дифениламино)фенил)-[1,2,5]тиадиазоло[3,4-с]пиридин-7-ил}фенил)акриловая кислота 59g**



Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: этанол). Выход 152 мг (92%), кристаллы красного цвета, т. пл. 169 – 167 °С.  $R_f = 0.1$  (EtOAc). Спектральные характеристики соответствуют описанным в литературе.<sup>263</sup>

**3.8. Проведение реакций нуклеофильного ароматического замещения ( $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ ) 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина 5b**

**3.8.1. Проведение реакций нуклеофильного ароматического замещения 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина 5b с *O*-нуклеофилами**

### Взаимодействие 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **5b** с водой

К 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазину **5b** (50 мг, 0.17 ммоль) добавляли H<sub>2</sub>O (6 мг, 0.33 ммоль) в CHCl<sub>3</sub> (15 мл). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 часов. После завершения химической реакции (контролировали с помощью ТСХ, элюент: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) смесь выливали в воду и экстрагировали EtOAc (2 × 25 мл). Экстракт сушили над MgSO<sub>4</sub>. Растворитель упаривали при пониженном давлении. Остаток очищали колоночной хроматографией (элюент: EtOAc) с получением 7-бром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4(5*H*)-она **38**. Выход 32 мг (82%).

### Взаимодействие 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **12b** со спиртами при комнатной температуре

#### Общая методика

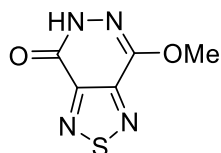
К 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазину **5b** (50 мг, 0.17 ммоль) в CHCl<sub>3</sub> (15 мл) добавляли сухой спирт (метанол, этанол, бутанол, бензиловый спирт или *трет*-бутанол) (0.34 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре. После завершения химической реакции (контролировали с помощью ТСХ, элюент: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) смесь выливали в воду и экстрагировали EtOAc (2 × 25 мл). Экстракт сушили над MgSO<sub>4</sub>. Растворитель упаривали при пониженном давлении. Остаток очищали колоночной хроматографией (элюент: EtOAc) с получением 7-бром[1,2,5]тиадиазоло [3,4-*d*]пиридазин-4(5*H*)-она **38**. Выход 30 - 34 мг (75 - 85%).

### Взаимодействие 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **5b** со спиртами при кипячении

#### Общая методика

К 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазину **5b** (50 мг, 0.17 ммоль) добавляли сухой метанол или бутанол (5 мл). Реакционную смесь перемешивали при нагревании в течение 8 часов. После завершения химической реакции (контролировали с помощью ТСХ, элюент: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) смесь выливали в воду и экстрагировали EtOAc (2 × 25 мл). Экстракт сушили над MgSO<sub>4</sub>. Растворитель упаривали при пониженном давлении.

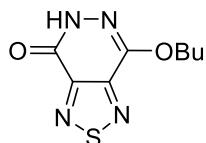
### 7-Метокси[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4(5*H*)-он **64a**



Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: EtOAc/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1:1). Выход 24 мг (78 %), белые кристаллы, т. пл. 186–188 °С. R<sub>f</sub> = 0.1 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d<sub>6</sub>, δ, м. д.): 3.98 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 12.27 (1H, с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (DMCO-d<sub>6</sub>, δ, м. д.): 54.4 (CH<sub>3</sub>); 122.3; 147.7; 155.2; 155.6 (4 четвертичных C). ИК спектр (KBr, ν,

см<sup>-1</sup>): 3184, 3053, 2963, 1686, 1670, 1520, 1420, 1261, 1158, 860, 674, 508. Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  185.0130. Вычислено: C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S [M + H]<sup>+</sup> 185.0128.

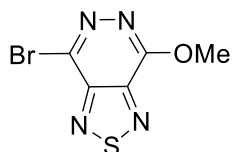
#### 7-Бутоксидиазоло[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4(5*H*)-он 64b



Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: EtOAc/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1:1). Выход 30 мг (80 %), белые кристаллы, т. пл. 174 – 176 °C.  $R_f$  = 0.15 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м. д.): 0.96 (3H, т, CH<sub>3</sub>,  $J$  = 7.4), 1.47 (2H, кв, CH<sub>2</sub>,  $J$  = 7.4); 1.74 – 1.82 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 4.31 (2H, т, CH<sub>2</sub>,  $J$  = 6.5); 12.10 (1H, уш.с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м. д.): 13.6 (CH<sub>3</sub>); 18.6; 30.1; 66.8 (3 CH<sub>2</sub>); 122.1; 147.4; 155.2; 156.5 (4 четвертичных C). ИК спектр (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): 3190, 3071, 2961, 2926, 1700, 1665, 1513, 1420, 1252, 1157, 860, 672, 509. Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  227.0600. Вычислено: C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S [M + H]<sup>+</sup> 227.0597.

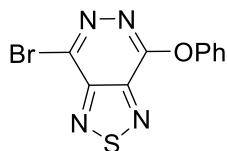
#### Взаимодействие 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина 5b с алкоголями натрия

##### 4-Бром-7-метоксидиазоло[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин 62a



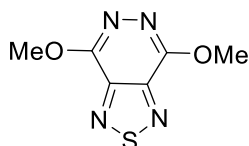
К раствору MeONa (9 мг, 0.17 ммоль) в сухом MeOH (3 мл) добавляли при перемешивании 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин 5b (50 мг, 0.17 ммоль) при комнатной температуре. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 6 часов. После завершения реакции (контролировали с помощью ТСХ) смесь выливали в воду и экстрагировали CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 30 мл). Объединенные органические слои сушили над MgSO<sub>4</sub>, фильтровали и концентрировали при пониженном давлении. Остаток очищали колоночной хроматографией (элюент: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / петролейный эфир, 1:1). Выход 34 мг (80 %), белые кристаллы, т. пл. 145–147 °C.  $R_f$  = 0.5 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 4.38 (3H, с, CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 56.3 (CH<sub>3</sub>); 136.0; 143.3; 151.8; 158.1 (4 четвертичных C). ИК спектр (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): 2954, 1508, 1446, 1435, 1387, 1364, 1349, 1323, 1154, 955, 864, 676, 514. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 248 ([M+1]<sup>+</sup>, 20), 247 (M<sup>+</sup>, 10), 246 ([M-1]<sup>+</sup>, 19), 245 ([M-2]<sup>+</sup>, 8), 137 (100), 85 (20), 46 (35). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  246.9272. Вычислено: C<sub>5</sub>H<sub>4</sub><sup>79</sup>BrN<sub>4</sub>OS [M + H]<sup>+</sup> 246.9284.

#### 4-Бром-7-фенокси[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин 62b



К раствору фенола (12 мг, 0.13 ммоль) в сухом ТГФ (3 мл) добавляли при перемешивании NaH (3 мг, 0.13 ммоль) при 0 °С. Реакционную смесь перемешивали при 0 °С в течение 30 минут, затем добавляли 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин **5b** (40 мг, 0.13 ммоль). Смесь перемешивали в течение 8 ч при комнатной температуре. После завершения химической реакции (контролировали с помощью ТСХ) смесь выливали в воду и экстрагировали EtOAc (3 × 30 мл). Объединенные органические слои сушили над MgSO<sub>4</sub>, фильтровали и концентрировали при пониженном давлении. Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Выход 32 мг (80 %), белые кристаллы, т. пл. 106–108 °С. R<sub>f</sub> = 0.7 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 7.32 – 7.40 (3H, м, 3CH), 7.48 – 7.53 (2H, м, 2CH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 121.4 (2 CH); 126.4 (CH); 129.9 (2 CH); 137.0; 143.3; 152.3; 152.32; 158.1 (5 четвертичных C). ИК спектр (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): 1590, 1416, 1361, 1344, 1326, 1257, 1193, 1052, 959, 865, 798, 757, 701, 516, 506. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ), m/z (I<sub>отн</sub>, %): 311 ([M+2]<sup>+</sup>, 8), 310 ([M+1]<sup>+</sup>, 75), 309 (M<sup>+</sup>, 72), 308 ([M-1]<sup>+</sup>, 72), 307 ([M-2]<sup>+</sup>, 12), 91 (100). Масс-спектр высокого разрешения, найдено: m/z 308.9448. Вычислено: C<sub>10</sub>H<sub>6</sub><sup>79</sup>BrN<sub>4</sub>OS [M + H]<sup>+</sup> 308.9440.

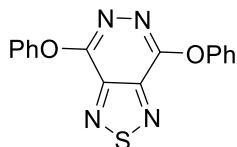
#### 4,7-Диметокси[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин 63a



К раствору MeONa (18 мг, 0.34 ммоль) в сухом MeOH (3 мл) добавляли при перемешивании 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин **5b** (50 мг, 0.17 ммоль) при комнатной температуре. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 часов. После завершения химической реакции (контролировали с помощью ТСХ) смесь выливали в воду и экстрагировали CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 30 мл). Объединенные органические слои промывали насыщенным раствором соли, сушили над MgSO<sub>4</sub>, фильтровали и концентрировали при пониженном давлении. Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Выход 28 мг (82%), белые кристаллы, т. пл. 165–167 °С. R<sub>f</sub> = 0.1 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 4.28 (6H, с, 2CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 55.4 (2 CH<sub>3</sub>); 146.0 (2 четвертичных C); 155.4 (2 четвертичных C). ИК спектр (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): 2957, 2853, 1487, 1408, 1368, 1346, 1254, 1187, 1094, 1072, 961, 862, 764, 684, 519. Масс-спектр

(ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 199 ( $[M+1]^+$ , 10), 198 ( $M^+$ , 98), 197 ( $[M-1]^+$ , 70). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  199.0290. Вычислено:  $C_6H_7N_4O_2S$   $[M + H]^+$  199.0284.

#### 4,7-Дифенокси[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин **63b**



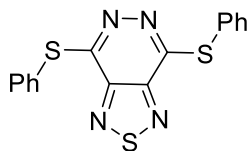
К раствору фенола (24 мг, 0.26 ммоль) в сухом ДМФА (3 мл) добавляли при перемешивании NaN (6 мг, 0.26 ммоль) при 0 °С. Реакционную смесь перемешивали при 0 °С в течение 30 минут, затем добавляли 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин **5b** (40 мг, 0.13 ммоль). Смесь перемешивали в течение 6 ч при 90 °С. После завершения химической реакции (контролировали с помощью ТСХ) смесь выливали в воду и экстрагировали EtOAc (3 × 30 мл). Объединенные органические слои сушили над  $MgSO_4$ , фильтровали и концентрировали при пониженном давлении. Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент:  $CH_2Cl_2$ ). Выход 29 мг (69 %), белые кристаллы, т. пл. 134–136 °С.  $R_f$  = 0.5 ( $CH_2Cl_2$ ). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 7.30 – 7.37 (6H, м, 6CH), 7.42 – 7.47 (4H, м, 4CH). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 121.4 (4 CH); 126.4 (2 CH); 129.9 (4 CH); 146.3 (2 четвертичных C); 152.6 (2 четвертичных C); 155.9 (2 четвертичных C). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 1458, 1439, 1368, 1261, 1247, 1188, 1088, 1069, 1026, 870, 810, 691, 518. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 323 ( $[M+1]^+$ , 30), 322 ( $M^+$ , 100), 321 ( $[M-1]^+$ , 32), 91 (15), 77 (31). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  323.0592. Вычислено:  $C_{16}H_{11}N_4O_2S$   $[M + H]^+$  323.0597.

#### 3.8.2. Проведение реакций нуклеофильного ароматического замещения 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **5b** с *S*-нуклеофилами

##### Общая методика

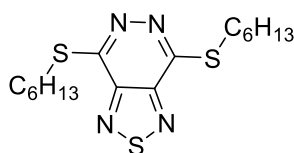
К раствору тиола **65(a-c)** (0.34 ммоль) в сухом ТГФ (15 мл) добавляли при перемешивании NaN (8 мг, 0.34 ммоль) при 0 °С. Реакционную смесь перемешивали при 0 °С в течение 30 минут, затем добавляли 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин **5b** (50 мг, 0.17 ммоль). Смесь перемешивали в течение 3–4 ч при комнатной температуре. После завершения химической реакции (контролировали с помощью ТСХ, элюент =  $CH_2Cl_2$ /петролейный эфир, 1:1) смесь выливали в воду и экстрагировали EtOAc (3 × 35 мл). Объединенные органические экстракты сушили над  $MgSO_4$ , фильтровали и концентрировали при пониженном давлении. Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент:  $CH_2Cl_2$ /петролейный эфир, 1:2).

#### 4,7-Бис(фенилтио)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин 66a



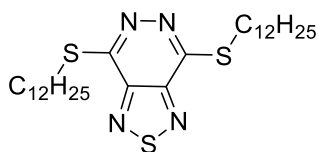
Выход 51 мг (85%), желтые кристаллы, т. пл. 186–188 °С.  $R_f = 0.8$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 7.42 – 7.45 (6H, м, 6CH), 7.68 – 7.71 (4H, м, 4CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 126.4 (2 четвертичных C); 129.6 (4 CH); 129.9 (2 CH); 135.5 (4 CH); 147.9 (2 четвертичных C); 155.8 (2 четвертичных C). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3060, 3048, 1473, 1439, 1383, 1275, 1068, 1022, 978, 860, 750, 705, 688, 640, 564, 503. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 355 ( $[\text{M}+1]^+$ , 27), 354 ( $\text{M}^+$ , 26), 353 ( $[\text{M}-1]^+$ , 98), 109(100). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  355.0138. Вычислено:  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{S}_3$   $[\text{M} + \text{H}]^+$  355.0140.

#### 4,7-Бис(гексилтио)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин 66b



Выход 56 мг (90%), желтые кристаллы, т. пл. 81–83 °С.  $R_f = 0.7$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.  $J$ , Гц): 0.91 (6H, т, 2CH<sub>3</sub>,  $J = 7.0$ ); 1.30 – 1.40 (8H, м, 4CH<sub>2</sub>); 1.48 – 1.60 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>); 1.86 (4H, квинтет, 2CH<sub>2</sub>,  $J = 7.4$ ); 3.49 (4H, т, 2CH<sub>2</sub>,  $J = 7.4$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 14.0 (2 CH<sub>3</sub>); 22.5 (2 CH<sub>2</sub>); 28.5 (2 CH<sub>2</sub>); 28.6 (2 CH<sub>2</sub>); 29.7 (2 CH<sub>2</sub>); 31.3 (2 CH<sub>2</sub>); 148.0 (2 четвертичных C); 155.0 (2 четвертичных C); ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2954, 2925, 2858, 1468, 1395, 1286, 1258, 1208, 1042, 987, 852, 721, 644, 551, 511. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 372 ( $[\text{M}+2]^+$ , 10), 371 ( $[\text{M}+1]^+$ , 48), 370 ( $\text{M}^+$ , 65), 323 (68), 286 (98), 202 (100). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  393.1221. Вычислено:  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{S}_3\text{Na}$   $[\text{M} + \text{Na}]^+$  393.1212.

#### 4,7-Бис(додецилтио)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин 66c



Выход 80 мг (88%), зеленые кристаллы, т. пл. 89–91 °С.  $R_f = 0.65$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 0.87 – 0.92 (6H, т, 2CH<sub>3</sub>); 1.28 – 1.34 (32H, м, 16CH<sub>2</sub>); 1.39 – 1.62 (6H, м, 3CH<sub>2</sub>); 1.84 – 1.89 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 2.50 – 2.58 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 3.47 – 3.53 (2H, м, CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 14.0 (2 CH<sub>3</sub>); 22.7 (2 CH<sub>2</sub>); 24.7 (2 CH<sub>2</sub>); 28.4 (2 CH<sub>2</sub>); 29.1 (2 CH<sub>2</sub>); 29.4 (2 CH<sub>2</sub>); 29.6 (2 CH<sub>2</sub>); 29.68 (2 CH<sub>2</sub>); 29.7 (2 CH<sub>2</sub>); 29.73 м; 32.0 (2 CH<sub>2</sub>); 34.1 (2 CH<sub>2</sub>); 148.1 (2 четвертичных C); 155.1 (2 четвертичных C). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2955, 2921, 2852, 1471, 1396, 1286, 1270, 1242, 1215, 1192, 1033, 988, 852, 836, 717, 646, 552, 511. Масс-спектр (ЭУ, 70

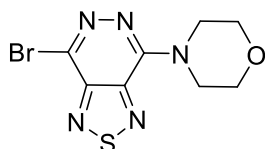
ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 540 ( $[M+2]^+$ , 10), 539 ( $[M+1]^+$ , 28), 538 ( $M^+$ , 30), 370 (40), 337 (76), 43 (100). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  539.3259. Вычислено:  $C_{28}H_{51}N_4S_3$   $[M + H]^+$  539.3270.

### 3.8.3. Проведение реакций нуклеофильного ароматического замещения 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **5b** с *N*-нуклеофилами

#### Общая методика получения моно-аминированных производных **67(a-j)**

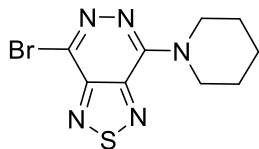
К раствору 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **5b** (50 мг, 0.17 ммоль) в сухом  $CH_2Cl_2$  (10 мл) добавляли при перемешивании амин **69(a-j)** (0.17 ммоль) и  $Et_3N$  (17 мг, 0.17 ммоль) при комнатной температуре. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 4 часов. Затем смесь выливали в воду и экстрагировали  $CH_2Cl_2$  (3 × 35 мл). Объединенные органические слои сушили над  $MgSO_4$ , фильтровали и концентрировали при пониженном давлении.

#### 4-(7-Бром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4-ил)морфолин **67a**



Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент:  $CH_2Cl_2$ ). Выход 44 мг (86%), оранжевые кристаллы, т. пл. 158–160 °C.  $R_f$  = 0.2 ( $CH_2Cl_2$ ). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 3.91 – 3.94 (4H, м, 2 $CH_2$ ), 4.34 – 4.38 (4H, м, 2 $CH_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 47.0 (2  $CH_2$ ); 66.8 (2  $CH_2$ ); 130.7; 143.7; 151.2; 152.3 (4 четвертичных C). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 2972, 2924, 2868, 1541, 1463, 1445, 1422, 1299, 1276, 1253, 1113, 1028, 953, 892, 503. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 304( $[M+2]^+$ , 9), 303 ( $[M+1]^+$ , 45), 302 ( $M^+$ , 8), 301 ( $[M-1]^+$ , 44), 222 (100), 137(30). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  301.9704. Вычислено:  $C_8H_9^{79}BrN_5OS$   $[M + H]^+$  301.9706.

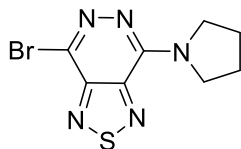
#### 4-Бром-7-(пиперидин-1-ил)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин **67b**



Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент:  $CH_2Cl_2$ ). Выход 41 мг (82%), желтые кристаллы, т. пл. 116–118 °C.  $R_f$  = 0.2 ( $CH_2Cl_2$ ). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 1.76 – 1.80 (6H, м, 3 $CH_2$ ), 4.29 – 4.32 (4H, м, 2 $CH_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 24.6 ( $CH_2$ ); 26.1 (2  $CH_2$ ); 48.0 (2  $CH_2$ ); 129.2; 143.8; 151.1; 152.3 (4 четвертичных C). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 2940, 2924, 2858, 1539, 1462, 1451, 1424, 1284, 1267, 1223, 1131, 1025, 952, 889, 848, 504. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 302 ( $[M+2]^+$ , 6), 301 ( $[M+1]^+$ , 45), 300 ( $M^+$ ,

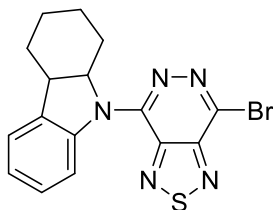
5). 299 ( $[M-2]^+$ , 44), 220 (100), 84 (43). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  299.9917. Вычислено:  $C_9H_{11}^{79}BrN_5S$   $[M + H]^+$  299.9913.

#### 4-Бром-7-(пирролидин-1-ил)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин 67с



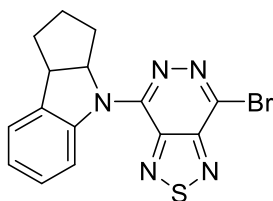
Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент:  $CH_2Cl_2$ ). Выход 39 мг (81%), желтые кристаллы, т. пл. 155 – 157 °С.  $R_f$  = 0.2 ( $CH_2Cl_2$ ). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 2.04 – 2.23 (4H, м,  $2CH_2$ ), 3.83 – 4.36 (4H, м,  $2CH_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 29.7 (2  $CH_2$ ); 49.4 (2  $CH_2$ ); 128.0; 144.1; 150.8; 151.1 (4 четвертичных C). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 2953, 2923, 2863, 1548, 1454, 1420, 1292, 1230, 1154, 1057, 959, 903, 861, 840, 505. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 286 ( $[M+2]^+$ , 8), 287 ( $[M+1]^+$ , 85), 286 ( $M^+$ , 80). 208 (90), 137 (30), 70 (100). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  285.9759. Вычислено:  $C_8H_9^{79}BrN_5S$   $[M + H]^+$  285.9757.

#### 4-Бром-7-(2,3,4,4а-тетрагидро-1H-карбазол-9(9aH)-ил)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин 67d



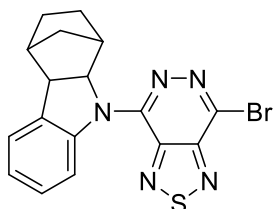
Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент:  $CH_2Cl_2$ /петролейный эфир, = 1:1). Выход 56 мг (85%), красные кристаллы, т. пл. 196 – 198 °С.  $R_f$  = 0.4 ( $CH_2Cl_2$ ). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м. д.  $J$ , Гц): 1.33 – 1.42 (3H, м,  $CH_2+CH$ ), 1.66 – 1.69 (2H, м,  $2CH$ ); 1.91 – 2.02 (1H, м, CH); 2.16 – 2.20 (1H, м, CH); 2.46 (1H, д, CH,  $J$  = 14.0); 3.66 – 3.71 (1H, м, CH); 5.73 – 5.81 (1H, м, CH); 7.17 (1H, т, CH,  $J$  = 7.3); 7.30 (1H, д, CH,  $J$  = 7.3); 7.33 (1H, т, CH,  $J$  = 8.1); 8.71 (1H, д, CH,  $J$  = 8.1). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 20.9; 22.8; 24.2; 28.1 (4  $CH_2$ ); 40.2; 63.6; 120.4; 122.5; 124.5; 127.5 (6 CH); 130.8; 135.1; 142.7; 143.3; 149.8; 151.1 (6 четвертичных C). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 2923, 2856, 1511, 1459, 1409, 1355, 1309, 1270, 1088, 880, 751, 506. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 390 ( $[M+2]^+$ , 55), 389 ( $[M+1]^+$ , 70), 388 ( $M^+$ , 55), 387 ( $[M-1]^+$ , 68), 308 (90), 172 (100), 130 (80). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  388.0229. Вычислено:  $C_{16}H_{15}^{79}BrN_5S$   $[M + H]^+$  388.0226.

**4-Бром-7-(1,3,3а,8b-тетрагидроциклопента[*b*]индол-4(2*H*)-ил)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин 67e**



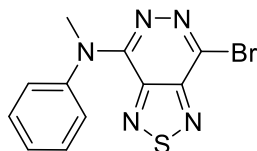
Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /петролейный эфир, 1:1). Выход 52 мг (82%), красные кристаллы, т. пл. 178 – 180 °С.  $R_f = 0.4$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.  $J$ , Гц): 1.43 – 1.52 (1H, м, CH), 1.71 – 1.82 (2H, м, CH+CH); 2.07 – 2.31 (3H, м,  $\text{CH}_2$ +CH); 4.07 – 4.13 (1H, м, CH); 5.94 – 6.02 (1H, м, CH); 7.15 (1H, т, CH,  $J = 7.3$ ); 7.28 (1H, д, CH,  $J = 7.3$ ); 7.31 (1H, т, CH,  $J = 8.1$ ); 8.85 (1H, д, CH,  $J = 8.1$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 23.7; 34.1; 36.7 (3  $\text{CH}_2$ ); 45.8; 67.6; 118.9; 124.0; 124.5; 127.6 (5 CH); 130.9; 136.2; 143.5; 143.7; 150.0; 151.0 (6 четвертичных C). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2960, 2924, 2855, 1507, 1457, 1410, 1364, 1307, 1262 1088, 884, 749, 509. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 376 ( $[\text{M}+2]^+$ , 8), 375 ( $[\text{M}+1]^+$ , 26), 374 ( $\text{M}^+$ , 10), 373 ( $[\text{M}-1]^+$ , 25), 294 (40), 277 (45), 155 (55), 130 (100). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  374.0063. Вычислено:  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}^{79}\text{BrN}_5\text{S} [\text{M} + \text{H}]^+ 374.0070$ .

**4-Бром-7-(2,3,4,4а-тетрагидро-1*H*-1,4-метанокарбазол-9(9а*H*)-ил)-[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин 67f**



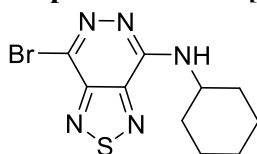
Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /петролейный эфир, 1:1). Выход 53 мг (79%), красные кристаллы, т. пл. 187 – 189 °С.  $R_f = 0.4$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.  $J$ , Гц): 1.08 (1H, д, CH,  $J = 10.3$ ); 1.35 (2H, м, 2CH,  $J = 9.8$ ); 1.53 – 1.76 (4H, м, 2 $\text{CH}_2$ ); 2.41 (2H, д,  $\text{CH}_2$ ,  $J = 26.5$ ); 3.51 (1H, д, CH,  $J = 7.5$ ); 5.35 (1H, д, CH,  $J = 7.1$ ); 7.05 (1H, т, CH,  $J = 7.3$ ); 7.21 (1H, д, CH,  $J = 7.3$ ); 7.26 (1H, т, CH,  $J = 8.1$ ); ), 8.80 (1H, д, CH,  $J = 8.1$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 25.4; 27.9; 31.8 (3  $\text{CH}_2$ ); 43.5; 43.6; 50.5; 69.4; 118.6; 124.2; 124.3; 127.7 (8 CH); 131.0; 135.2; 143.6; 144.8; 150.1; 150.9 (6 четвертичных C). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2949, 2871, 1505, 1459, 1409, 1366, 1303, 1250, 1163, 1089, 884, 774, 508. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 402 ( $[\text{M}+2]^+$ , 6), 401 ( $[\text{M}+1]^+$ , 24), 400 ( $\text{M}^+$ , 5), 399 ( $[\text{M}-1]^+$ , 20), 320 (30), 184 (100), 143 (48), 116 (70). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  400.0232. Вычислено:  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}^{79}\text{BrN}_5\text{S} [\text{M} + \text{H}]^+ 400.0226$ .

### 7-Бром-*N*-метил-*N*-фенил[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4-амин 67g



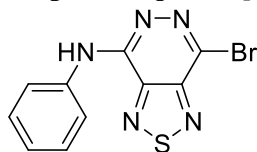
Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /петролейный эфир, 1:1). Выход 43 мг (80%), красные кристаллы, т. пл. 188 – 190 °С.  $R_f = 0.3$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 3.76 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 7.20 – 7.33 (2H, м, 2CH); 7.43 – 7.46 (3H, м, 3CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 41.9 ( $\text{CH}_3$ ); 127.0 (2 CH); 127.7 (CH); 127.7 (2 CH); 131.4; 143.8; 145.8; 151.1; 152.5 (5 четвертичных C). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2955, 2924, 2852, 1538, 1524, 1494, 1422, 1391, 1361, 1345, 1311, 1282, 1198, 1064, 866, 777, 704, 564, 513. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 323 ( $[\text{M}+1]^+$ , 18), 322 ( $\text{M}^+$ , 98), 321 ( $[\text{M}-1]^+$ , 15), 320 ( $[\text{M}-2]^+$ , 100), 77 (6), 28 (8). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  321.9752. Вычислено:  $\text{C}_{11}\text{H}_9^{79}\text{BrN}_5\text{S}$   $[\text{M} + \text{H}]^+$  321.9757.

### 7-Бром-*N*-гексил[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4-амин 67h



Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /EtOAc, 1:1). Выход 45 мг (85%), желтые кристаллы, т. пл. 125–127 °С.  $R_f = 0.1$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 1.28 – 1.70 (6H, м, 3 $\text{CH}_2$ ); 1.73 – 1.84 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ); 2.15 – 2.36 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ); 4.24 – 4.45 (1H, м, CH); 5.77 (1H, с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 24.7 (2  $\text{CH}_2$ ); 25.5 ( $\text{CH}_2$ ); 32.6 (2  $\text{CH}_2$ ); 50.3 (CH); 129.2; 143.6; 149.9; 150.8 (4 четвертичных C). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2933, 2852, 1568, 1522, 1448, 1415, 1386, 1314, 1143, 1091, 960, 864, 835, 510. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 316 ( $[\text{M}+2]^+$ , 5), 315 ( $[\text{M}+1]^+$ , 45), 314 ( $\text{M}^+$ , 44). 234 (100), 137 (3), 55 (15), 18 (46). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  314.0067. Вычислено:  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}^{79}\text{BrN}_5\text{S}$   $[\text{M} + \text{H}]^+$  314.0070.

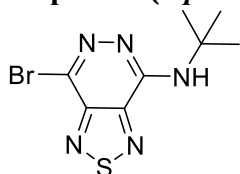
### 7-Бром-*N*-фенил[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4-амин 67i



Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /EtOAc, 1:1). Выход 41 мг (80%), красные кристаллы, т. пл. 144–146 °С.  $R_f = 0.2$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.  $J$ , Гц.): 7.12 (1H, т, CH,  $J = 7.2$ ); 7.41 (2H, дд, 2CH,  $J = 7.7, 7.2$ ); 8.07 (2H, д, 2CH,  $J = 7.7$ ). 10.27 (1H, с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 119.9 (четвертичный C); 121.7 (2 CH); 123.9 (CH); 129.0 (2 CH); 131.5; 139.5; 144.2; 150.7 (4 четвертичных C). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2924, 2853, 1601, 1569, 1531, 1485, 1419, 1338, 1130,

872, 758, 501. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 309 ( $[M+1]^+$ , 24), 308 ( $M^+$ , 100), 307 ( $[M-1]^+$ , 22), 306 ( $[M-2]^+$ , 90), 247 (46). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  307.9600. Вычислено:  $C_{10}H_7^{79}BrN_5S$   $[M + H]^+$  307.9604.

#### 7-Бром-*N*-(*трет*-бутил)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4-амин **67j**

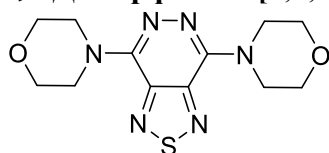


Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент:  $CH_2Cl_2$ ). Выход 36 мг (75%), желтые кристаллы, т. пл. 119 – 121 °С.  $R_f$  = 0.2 ( $CH_2Cl_2$ ). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 1.65 (9H, с, 3 $CH_3$ ); 5.80 (1H, с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 28.6 (3  $CH_3$ ); 53.5; 129.5; 144.1; 149.8; 150.9 (5 четвертичных C). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 2966, 2853, 1570, 1528, 1472, 1418, 1390, 1358, 1224, 1213, 1155, 1075, 957, 507. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 290 ( $[M+2]^+$ , 25), 289 ( $[M+1]^+$ , 28), 288 ( $M^+$ , 8), 287 ( $[M-1]^+$ , 40), 231 (100), 152 (60), 57 (80). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  287.9906. Вычислено:  $C_8H_{11}^{79}BrN_5S$   $[M + H]^+$  287.9913.

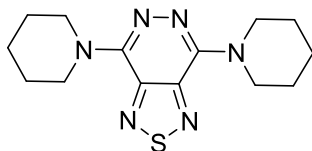
#### Общая методика получения бис-аминированных производных **68(a,b,d,i)**

К раствору 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **5b** (50 мг, 0.17 ммоль) в сухом MeCN (15 мл) добавляли при перемешивании амин **76 (a, b, d, i)** (0.34 ммоль) и  $Et_3N$  (34 мг, 0.34 ммоль). Смесь перемешивали при кипячении в течение 30 часов. Затем смесь выливали в воду и экстрагировали EtOAc (3 × 35 мл). Объединенные органические слои сушили над  $MgSO_4$ , фильтровали и концентрировали при пониженном давлении.

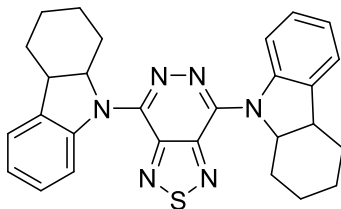
#### 4,7-Диморфолино[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин **68a**



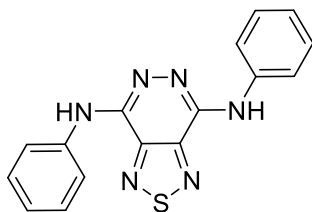
Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент:  $CH_2Cl_2/EtOAc$ , 1:1). Выход 45 мг (87%), красные кристаллы, т. пл. 235 – 237 °С.  $R_f$  = 0.1 ( $CH_2Cl_2$ ). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 3.90 – 3.93 (8H, м, 4 $CH_2$ ), 3.99 – 4.03 (8H, м, 4 $CH_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 47.8 (4  $CH_2$ ); 66.8 (4  $CH_2$ ); 146.6 (2 четвертичных C); 150.4 (2 четвертичных C); ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 2967, 2927, 2853, 1469, 1445, 1363, 1315, 1276, 1264, 1113, 910, 891, 526, 503. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 309 ( $[M+2]^+$ , 23), 308 ( $M^+$ , 100), 307 ( $[M-1]^+$ , 50), 251 (25), 147 (12), 73 (5). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  309.1128. Вычислено:  $C_{12}H_{17}N_6O_2S$   $[M + H]^+$  309.1128.

**4,7-Ди(пиперидин-1-ил)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин 68b**

Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$ , 1:1). Выход 44 мг (85%), красные кристаллы, т. пл. 104 – 106 °С.  $R_f = 0.1$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 1.69 – 1.83 (12H, м, 6 $\text{CH}_2$ ), 3.86 – 4.01 (8H, м, 4 $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 24.9 (2  $\text{CH}_2$ ); 25.9 (4  $\text{CH}_2$ ); 48.8 (4  $\text{CH}_2$ ); 147.1 (2 четвертичных C); 150.7 (2 четвертичных C); ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2918, 2846, 1463, 1435, 1304, 1233, 990, 938, 871, 554. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 306 ( $[\text{M}+2]^+$ , 20), 305 ( $[\text{M}+1]^+$ , 98), 304 ( $\text{M}^+$ , 100), 228 (70), 84 (80). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  305.1541. Вычислено:  $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}_6\text{S}$   $[\text{M} + \text{H}]^+$  305.1543.

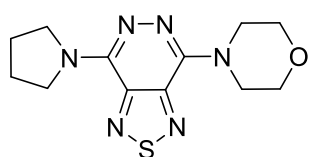
**4,7-Бис(2,3,4,4а-тетрагидро-1H-карбазол-9(9aH)-ил)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин 68d**

Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /петролейный эфир, 1:1). Выход 73 мг (90%), фиолетовые кристаллы, т. пл. 239 – 241 °С.  $R_f = 0.6$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.  $J$ , Гц): 1.36 – 1.54 (6H, м, 2 $\text{CH}_2$ +2CH); 1.61 – 1.64 (4H, м, 4CH); 1.91 – 2.00 (2H, м, 2CH); 2.08 – 2.14 (2H, м, 2CH); 2.37 (2H, д, 2CH,  $J = 14.0$ ); 3.63 – 3.67 (2H, м, 2CH); 5.50 – 5.59 (2H, м, 2CH); 7.05 (2H, т, 2CH,  $J = 7.3$ ); 7.24 – 7.29 (4H, м, 4CH); 8.27 (1H, д, 2CH,  $J = 8.1$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 21.3 (2  $\text{CH}_2$ ); 22.6 (2  $\text{CH}_2$ ); 24.9 (2  $\text{CH}_2$ ); 27.7 (2  $\text{CH}_2$ ); 40.3 (2 CH); 63.4 (2 CH); 117.2 (2 CH); 122.0 (2 CH); 122.3 (2 CH); 127.0 (2 CH); 134.3 (4 четвертичных C); 144.2 (4 четвертичных C); 146.1 (2 четвертичных C); 147.0 (2 четвертичных C). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2927, 2853, 1526, 1475, 1435, 1270, 1164, 1132, 877, 752, 574. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 482 ( $[\text{M}+2]^+$ , 8), 481 ( $[\text{M}+1]^+$ , 30), 480 ( $\text{M}^+$ , 100), 172 (60), 130 (50). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  481.2150. Вычислено:  $\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{N}_6\text{S}$   $[\text{M} + \text{H}]^+$  481.2169.

***N*<sup>4</sup>,*N*<sup>7</sup>-Дифенил[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4,7-диамин 68i**

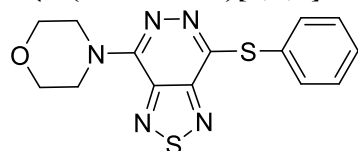
Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$ , 1:2). Выход 42 мг (78%), красные кристаллы, т. пл. 249 – 251 °С.  $R_f = 0.1$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.  $J$ , Гц.): 7.13 (2H, т, 2CH,  $J = 7.2$ ); 7.31 (2H, с NH); 7.44 (5H, дд, 5CH,  $J = 7.2, 7.4$ ); 7.98 (3H, д, 3CH,  $J = 7.4$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 119.3 (2 четвертичных C); 122.8 (4 CH); 129.2 (2 CH); 139.2 (4 CH); 145.4 (2 четвертичных C), 145.6 (2 четвертичных C). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1594, 1544, 1457, 1434, 1261, 1243, 882, 751, 687, 499. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 321 ( $[\text{M}+1]^+$ , 52), 320 ( $\text{M}^+$ , 65), 319 ( $[\text{M}-1]^+$ , 100). 144 (26), 77 (52). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  321.0917. Вычислено:  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_6\text{S}$   $[\text{M} + \text{H}]^+$  321.0917.

#### 4-(7-(Пирролидин-1-ил)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4-ил)морфолин 70



К раствору 4-(7-бром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4-ил)морфолина **67a** (50 мг, 0,17 ммоль) в сухом MeCN (10 мл) добавляли при перемешивании амин **69c** (11,3 мг, 0,16 ммоль) и  $\text{Et}_3\text{N}$  (16,6 мг, 0,16 ммоль) при комнатной температуре. Смесь перемешивали при кипячении в течение 16 ч, затем выливали в воду и экстрагировали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 × 35 мл). Объединенные органические сушили над  $\text{MgSO}_4$ , фильтровали и концентрировали при пониженном давлении. Остаток очищали колоночной хроматографией (элюент:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$ , 1:2). Выход 40 мг (87%), красные кристаллы, т. пл. 199 – 201 °С.  $R_f = 0.1$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 2.04 – 2.09 (4H, м, 2 $\text{CH}_2$ ); 3.83 – 3.86 (4H, м, 2 $\text{CH}_2$ ); 3.91 – 3.94 (8H, м, 4 $\text{CH}_2$ ), 3.98 – 4.03 (8H, м, 4 $\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 25.5 (2  $\text{CH}_2$ ); 48.4 (4  $\text{CH}_2$ ); 48.9 (2  $\text{CH}_2$ ); 66.9 (4  $\text{CH}_2$ ); 146.7; 146.8; 148.9; 149.0 (4 четвертичных C). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2977, 2919, 2862, 2821, 1551, 1472, 1445, 1342, 1330, 1261, 1243, 1117, 1024, 918, 890, 518. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 293 ( $[\text{M}+1]^+$ , 15), 292 ( $\text{M}^+$ , 100), 291 ( $[\text{M}-1]^+$ , 48). 263 (43), 234 (48), 70 (80), 41 (60). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  293.1171. Вычислено:  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_6\text{OS}$   $[\text{M} + \text{H}]^+$  293.1179.

#### 4-(7-(Фенилтио)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4-ил)морфолин 71



К раствору тиола **65a** (18 мг, 0,17 ммоль) в сухом ТГФ (10 мл) при перемешивании добавляли NaH (3,8 мг, 0,16 ммоль) при 0 °С. Реакционную смесь перемешивали при 0 °С в течение 30 мин, затем добавляли 4-(7-бром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4-ил)морфолин **67a** (50 мг, 0,16 ммоль). Смесь перемешивали в течение 3 ч при комнатной температуре. После

завершения химической реакции (контролировали с помощью ТСХ) смесь выливали в воду и экстрагировали EtOAc (3 × 35 мл). Объединенный органический слой сушили над MgSO<sub>4</sub>, фильтровали и концентрировали при пониженном давлении. Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/петролейный эфир, 1:2). Выход 43 мг (90%), красные кристаллы, т. пл. 142 – 144 °С. R<sub>f</sub> = 0.3 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 3.87 – 3.90 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>); 4.24 – 4.27 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>); 7.37 – 7.43 (3H, м, 3CH), 7.65 – 7.68 (2H, м, 2CH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 47.0 (2 CH<sub>2</sub>); 66.8 (2 CH<sub>2</sub>); 128.4 (четвертичный C); 129.1 (CH); 129.3 (2 CH); 134.7 (2 CH); 143.7; 148.3; 151.0; 151.5 (4 четвертичных C). ИК спектр (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): 2957, 2923, 2871, 1520, 1442, 1421, 1305, 1277, 1263, 1112, 1065, 1028, 977, 896, 863, 757, 672, 504. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ), m/z (I<sub>отн</sub>, %): 332 ([M+1]<sup>+</sup>, 25), 331 (M<sup>+</sup>, 52), 330 ([M-1]<sup>+</sup>, 100), 222 (65), 86 (77). Масс-спектр высокого разрешения, найдено: m/z 332.0629. Вычислено: C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>5</sub>OS<sub>2</sub> [M + H]<sup>+</sup> 332.0634.

### **3.9. Проведение реакций кросс-сочетания по Сузуки и Стилле 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина 5b**

**Общая методика получения моно-замещенных 72 и бис-замещенных 73 производных при помощи реакции Сузуки (метод А)**

Смесь 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **5b** (60 мг, 0.2 ммоль), бороновой кислоты **43(c-l)** (0.4 ммоль), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (130 мг, 0.4 ммоль), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (34 мг, 15 мол.%) в сухом толуоле (4 мл) в атмосфере аргона нагревали при 110 °С в герметичном сосуде. После завершения химической реакции (контролировали с помощью ТСХ, элюент = CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) смесь выливали в воду и экстрагировали CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 35 мл). Объединенные органические слои сушили над MgSO<sub>4</sub>, фильтровали и концентрировали при пониженном давлении. Остаток разделяли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/петролейный эфир, 1:1).

**Общая методика получения моно-замещенных продуктов 72 при помощи реакции Сузуки (метод В)**

Смесь 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **5b** (60 мг, 0.2 ммоль), бороновой кислоты **43(j-l)** (0.2 ммоль), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (78 мг, 0.24 ммоль), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (34 мг, 15 мол.%) в сухом толуоле (4 мл) в атмосфере аргона нагревали при 60 °С в герметичном сосуде. После завершения химической реакции (контролировали с помощью ТСХ, элюент = CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) смесь выливали в воду и экстрагировали CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 35 мл). Объединенные органические слои сушили над MgSO<sub>4</sub>, фильтровали и концентрировали при пониженном давлении. Остаток разделяли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/петролейный эфир, 1:1).

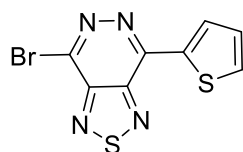
### Общая методика получения моно-замещенных производных 72 при помощи реакции Стилле (метод С)

К раствору 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **5b** (60 мг, 0.2 ммоль) в безводном ТГФ (4 мл) добавляли  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (21 мг, 15 мол.%) и станнат **44(e-g, j-l)** (0.2 ммоль). Полученную смесь перемешивали при 55 °С в течение требуемого времени в атмосфере аргона в герметичном сосуде. После завершения химической реакции (контролировали с помощью ТСХ, элюент =  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) смесь выливали в воду и экстрагировали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 × 35 мл). Объединенные органические слои сушили над  $\text{MgSO}_4$ , фильтровали и концентрировали при пониженном давлении. Остаток разделяли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /петролейный эфир, 1:1).

### Общая методика получения бис-замещенных производных 73 при помощи реакции Стилле (метод D)

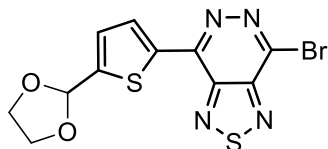
К раствору 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **5b** (60 мг, 0.2 ммоль) в безводном толуоле (4 мл) добавляли  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (21 мг, 15 мол.%) и станнат **44(a-n)** (0.4 ммоль). Полученную смесь перемешивали при 110 °С в течение требуемого времени в атмосфере аргона в герметичном сосуде. После завершения химической реакции (контролировали с помощью ТСХ, элюент =  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) смесь выливали в воду и экстрагировали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 × 35 мл). Объединенные органические слои сушили над  $\text{MgSO}_4$ , фильтровали и концентрировали при пониженном давлении. Остаток разделяли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /петролейный эфир, 1:1).

#### 4-Бром-7-(тиофен-2-ил)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин **72e**.



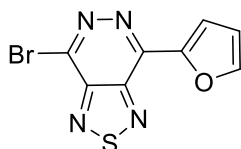
Выход 36 мг (60%, метод А) или 45 мг (75%, метод С), желтые кристаллы, т. пл. 170 – 172 °С.  $R_f = 0.2$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.  $J$ , Гц.): 7.28 (1H, дд, CH,  $J = 5.2, 3.9$ ); 7.70 (1H, дд, CH,  $J = 5.2, 1.0$ ); 8.67 (1H, дд, CH,  $J = 3.9, 1.0$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 129.0; 132.6; 134.0 (3 CH); 136.5; 139.3; 147.3; 149.8; 150.2 (5 четвертичных C). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1691, 1670, 1561, 1528, 1411, 1338, 1289, 1257, 1158, 976, 861, 839, 508. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 301 ( $[\text{M}+2]^+$ , 16), 300 ( $[\text{M}+1]^+$ , 45), 299 ( $\text{M}^+$ , 15), 298 ( $[\text{M}-1]^+$ , 48), 219 (100), 39 (55). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  298.9060. Вычислено:  $\text{C}_8\text{H}_4^{79}\text{BrN}_4\text{S}_2$   $[\text{M} + \text{H}]^+$  298.9055.

#### 4-(5-(1,3-Диоксолан-2-ил)тиофен-2-ил)-7-бром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин 72f



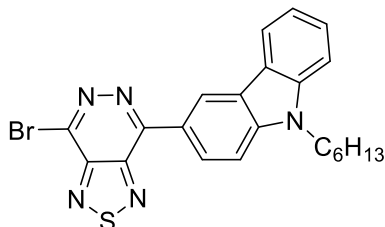
Выход 43 мг (58%, метод А) или 52 мг (70%, метод С), желтые кристаллы, т. пл. 174 – 176 °С.  $R_f = 0.2$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.  $J$ , Гц.): 4.03 – 4.23 (4H, м,  $2\text{CH}_2$ ); 6.19 (1H, с, CH); 7.30 (1H, д, CH,  $J = 3.8$ ); 8.56 (1H, д, CH,  $J = 3.8$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 65.5 (2  $\text{CH}_2$ ); 100.0 (четвертичный C); 127.5 (CH); 133.5 (четвертичный C); 133.8 (2 CH); 136.9; 139.5; 147.2; 149.5; 149.7 (5 четвертичных C). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2984, 2960, 2898, 2875, 1737, 1727, 1395, 1382, 1355, 1335, 1302, 1211, 1166, 1082, 1024, 967, 939, 865, 831, 788, 522. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 372 ( $[\text{M}+1]^+$ , 15), 371 ( $\text{M}^+$ , 8), 370 ( $[\text{M}-1]^+$ , 12), 369 ( $[\text{M}-2]^+$ , 10), 291 (25), 262 (100), 183 (30). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  370.9260. Вычислено:  $\text{C}_{11}\text{H}_8^{79}\text{BrN}_4\text{O}_2\text{S}_2$   $[\text{M} + \text{H}]^+$  370.9267.

#### 4-Бром-7-(фуран-2-ил)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин 72g



Выход 30 мг (53%, метод А) или 36 мг (64%, метод С), желтые кристаллы, т. пл. 169 – 171 °С.  $R_f = 0.2$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.  $J$ , Гц.): 6.77 (1H, дд, CH,  $J = 3.6, 1.7$ ); 7.88 (1H, д, CH,  $J = 1.7$ ); 8.03 (1H, д, CH,  $J = 3.6$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 113.2; 119.4 (2 CH); 145.5; 147.1 (2 четвертичных C); 147.2 (CH); 147.8; 147.9; 148.9 (3 четвертичных C). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3096, 2924, 2854, 1574, 1490, 1461, 1392, 1342, 1230, 1209, 1018, 972, 866, 790, 643, 591, 511. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 285 ( $[\text{M}+2]^+$ , 10), 284 ( $[\text{M}+1]^+$ , 70), 283 ( $\text{M}^+$ , 8), 282 ( $[\text{M}-1]^+$ , 67), 238 (100), 203 (55). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  282.9286. Вычислено:  $\text{C}_8\text{H}_4^{79}\text{BrN}_4\text{OS}$   $[\text{M} + \text{H}]^+$  282.9284.

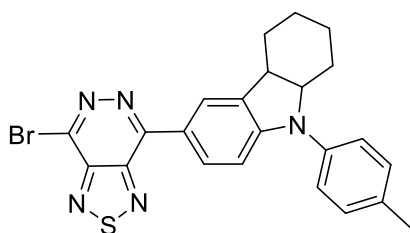
#### 4-Бром-7-(9-гексил-9H-карбазол-3-ил)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин 72с



Выход 42 мг (45%, метод А), оранжевые кристаллы, т. пл. 129 – 131 °С.  $R_f = 0.4$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.  $J$ , Гц.): 0.89 (3H, т,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 6.9$ ); 1.31 – 1.45 (6H, м,  $3\text{CH}_2$ ); 1.89 – 1.99 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ); 4.37 (2H, т,  $\text{CH}_2$ ,  $J = 7.3$ ); 7.32 (1H, т, CH,  $J = 7.3$ ); 7.46 (1H, д, CH,  $J = 7.7$ ); 7.51 (1H, т, CH,  $J = 7.3$ ); 7.57 (1H, д, CH,  $J = 8.8$ ); 8.23 (1H, д, CH,  $J = 7.7$ ); 8.85 (1H, дд, CH,  $J =$

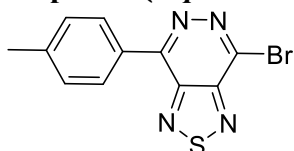
8.8, 1.5); 9.50 (1H, д, CH,  $J = 1.5$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 14.1 ( $\text{CH}_3$ ); 22.6; 27.0; 29.0; 31.6; 43.4 (5  $\text{CH}_2$ ); 109.2; 109.3; 119.9; 120.8 (4 CH); 123.2 (четвертичный C); 123.4 (CH); 123.5; 123.6 (2 четвертичных C); 126.4; 127.7 (2 CH); 139.2; 141.0; 142.6; 148.9; 150.7; 154.6 (6 четвертичных C). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2954, 2923, 2853, 1594, 1466, 1440, 1399, 1356, 1355, 1314, 1272, 1152, 960, 875, 810, 788, 745, 729, 661, 507. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 468 ( $[\text{M}+2]^+$ , 5), 467 ( $[\text{M}+1]^+$ , 53), 466 ( $\text{M}^+$ , 6), 465 ( $[\text{M}-1]^+$ , 51), 396 (74), 205 (80), 179 (100). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  466.0684. Вычислено:  $\text{C}_{22}\text{H}_{21}^{79}\text{BrN}_5\text{S}$   $[\text{M} + \text{H}]^+$  466.0696.

**4-Бром-7-(9-(*пара*-толил)-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1H-карбазол-6-ил)-[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин 72h**



Выход 57 мг (60%, метод А), фиолетовые кристаллы, т. пл. 53– 55 °С.  $R_f = 0.4$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.  $J$ , Гц.): 1.39 – 1.58 (4H, м,  $2\text{CH}_2$ ); 1.73 – 1.78 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ); 1.80 – 1.87 (1H, м, CH); 1.93 – 1.97 (1H, м, CH); 2.40 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 3.36 – 3.43 (1H, м, CH); 4.21 – 4.27 (1H, м, CH); 6.85 (1H, д, CH,  $J = 8.5$ ); 7.21 (2H, д,  $2\text{CH}$ ,  $J = 8.7$ ); 7.25 (2H, д,  $2\text{CH}$ ,  $J = 8.7$ ); 8.51 (1H, с, CH); 8.54 (1H, дд, CH  $J = 8.5, 1.9$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 21.02 ( $\text{CH}_2$ ); 21.05; 22.4 (2  $\text{CH}_3$ ); 27.9; 25.9 (2  $\text{CH}_2$ ); 40.2; 65.0; 108.5 (3 CH); 122.9 (четвертичный C); 123.6 (2 CH); 124.8 (CH); 130.1 (2 CH); 131.5 (CH); 134.5; 135.6; 138.0; 139.2; 148.9; 150.6; 152.8; 153.8 (8 четвертичных C). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2926, 2863, 1603, 1513, 1460, 1395, 1329, 1297, 1270, 1137, 1117, 1035, 873, 811, 794, 732, 509. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 480 ( $[\text{M}+2]^+$ , 25), 479 ( $[\text{M}+1]^+$ , 98), 478 ( $\text{M}^+$ , 28), 477 ( $[\text{M}-1]^+$ , 100), 434 (75), 267 (45). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  478.0679. Вычислено:  $\text{C}_{23}\text{H}_{21}^{79}\text{BrN}_5\text{S}$   $[\text{M} + \text{H}]^+$  478.0696.

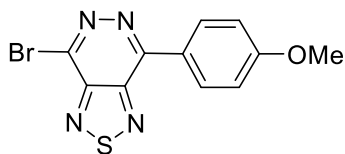
**4-Бром-7-(*пара*-толил)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин 72j**



Выход 25 мг (41%, метод В) или 25 мг (40%, метод С), желтые кристаллы, т. пл. 139 – 141 °С.  $R_f = 0.35$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.  $J$ , Гц.): 2.50 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 7.43 (2H, д,  $2\text{CH}$ ,  $J = 8.1$ ); 8.55 (2H, д,  $2\text{CH}$ ,  $J = 8.1$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 21.7 ( $\text{CH}_3$ ); 129.8 (2 CH); 130.1 (2 CH); 130.2; 140.4; 142.6; 148.8; 150.7; 154.3 (6 четвертичных C). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2955, 2924, 2854, 1466, 1415, 1395, 1327, 1283, 1192, 966, 877, 830, 790, 663, 574, 519. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 309 ( $[\text{M}+2]^+$ , 5), 308 ( $[\text{M}+1]^+$ , 25), 307 ( $\text{M}^+$ , 6), 306 ( $[\text{M}-1]^+$ , 20),

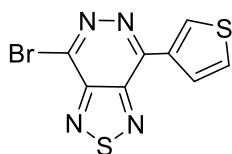
227 (100), 143 (60), 69 (98). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  306.9646. Вычислено:  $C_{11}H_8^{79}BrN_4S$   $[M + H]^+$  306.9648.

#### 4-Бром-7-(4-метоксифенил)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин 72k



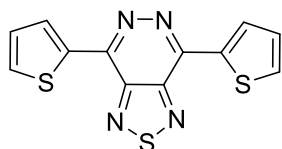
Выход 32 мг (49%, метод В) или 34 мг (52%, метод С), желтые кристаллы, т. пл. 158 – 160 °С.  $R_f = 0.25$  ( $CH_2Cl_2$ ). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м. д.  $J$ , Гц.): 3.94 (3H, с,  $CH_3$ ); 7.12 (2H, д, 2CH,  $J = 8.0$ ); 8.67 (2H, д, 2CH,  $J = 8.0$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 55.6 ( $CH_3$ ); 114.5 (2 CH); 125.4; 131.8 (2 четвертичных C); 131.9 (2 CH); 139.8; 148.7; 153.6; 162.8 (4 четвертичных C). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 2963, 2925, 2840, 1603, 1515, 1461, 1397, 1332, 1266, 1191, 1098, 1022, 880, 844, 801, 589, 525. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 325 ( $[M+2]^+$ , 6), 324 ( $[M+1]^+$ , 10), 323 ( $M^+$ , 8), 322 ( $[M-1]^+$ , 11), 243 (100), 159 (72), 92 (55), 77 (98). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  322.9603. Вычислено:  $C_{11}H_8^{79}BrN_4OS$   $[M + H]^+$  322.9597.

#### 4-Бром-7-(тиофен-3-ил)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин 72l



Выход 21 мг (54%, метод В) или 41 мг (68%, метод С), желтые кристаллы, т. пл. 135 – 137 °С.  $R_f = 0.2$  ( $CH_2Cl_2$ ). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м. д.  $J$ , Гц.): 7.53 (1H, дд, CH,  $J = 5.2, 3.0$ ); 8.31 (1H, дд, CH,  $J = 5.2, 1.3$ ); 8.99 (1H, дд, CH,  $J = 3.0, 1.3$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 126.6; 127.6; 132.1 (3 CH); 134.9; 139.7; 143.1; 148.3; 150.0 (5 четвертичных C). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 1515, 1455, 1433, 1262, 1100, 1029, 801.683, 509. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 301 ( $[M+2]^+$ , 10), 300 ( $[M+1]^+$ , 100), 299 ( $M^+$ , 8), 298 ( $[M-1]^+$ , 98), 219 (65), 135 (6), 28 (5). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  298.9062. Вычислено:  $C_8H_4^{79}BrN_4S_2$   $[M + H]^+$  298.9055.

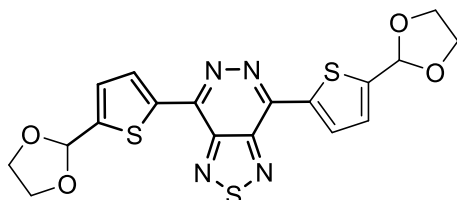
#### 4,7-Ди(тиофен-2-ил)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин 73e



Выход 48 мг (80%, метод D) или 5 мг (8%, метод А), красные кристаллы, т. пл. 193 – 195 °С.  $R_f = 0.3$  ( $CH_2Cl_2$ ). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м. д.  $J$ , Гц.): 7.28 (2H, дд, 2CH,  $J = 4.9, 3.6$ ); 7.65 (2H, д, 2CH,  $J = 4.9$ ); 8.67 (2H, дд, 2CH,  $J = 3.6$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 128.5 (2 CH); 131.3 (2 CH); 132.5 (2 CH); 138.1 (2 четвертичных C); 147.8 (2 четвертичных C); 148.2 (2

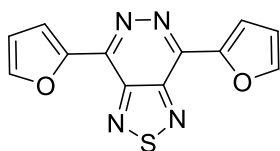
четвертичных C). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3065, 1528, 1435, 1419, 1400, 1228, 1044, 847, 733, 718, 676, 652, 520. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 304 ( $[M+2]^+$ , 12), 303 ( $[M+1]^+$ , 15), 302 ( $M^+$ , 100), 109 (26), 45 (48). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  302.9831. Вычислено:  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_4\text{S}_3$   $[M + H]^+$  302.9827.

#### 4,7-Бис(5-(1,3-диоксолан-2-ил)тиофен-2-ил)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин 73f



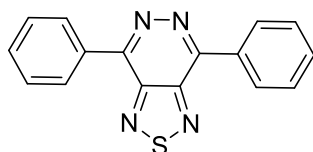
Выход 66 мг (74%, метод D) или 3 мг (4%, метод A), оранжевые кристаллы, т. пл. 168 – 170 °C.  $R_f = 0.1$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.  $J$ , Гц.): 4.04 – 4.24 (8H, м, 4CH<sub>2</sub>); 6.22 (2H, с, 2CH); 7.31 (2H, д, 2CH,  $J = 3.9$ ); 8.57 (2H, д, 2CH,  $J = 3.9$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 65.4 (4 CH<sub>2</sub>); 100.2 (2 четвертичных C); 127.3 (2 CH); 132.5 (2 CH); 138.5 (2 четвертичных C); 147.9 (2 четвертичных C); 148.3 (2 четвертичных C); 148.3 (2 четвертичных C). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2955, 2924, 2854, 1662, 1542, 1525, 1476, 1459, 1402, 1387, 1329, 1298, 1206, 1151, 1082, 1067, 1034, 970, 940, 882, 864, 855, 819, 800, 678, 656, 525. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 447 ( $[M+1]^+$ , 5), 446 ( $M^+$ , 25), 445 ( $[M-1]^+$ , 3), 120 (35), 73 (55), 45 (100). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  447.0252. Вычислено:  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_3$   $[M + H]^+$  447.0250.

#### 4,7-Ди(фуран-2-ил)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин 73g



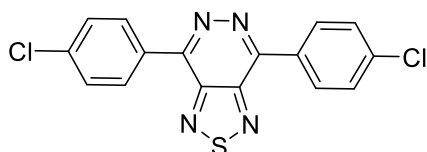
Выход 31 мг (57%, метод A), оранжевые кристаллы, т. пл. 112 – 114 °C.  $R_f = 0.2$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.  $J$ , Гц.): 6.76 (2H, дд, 2CH,  $J = 3.6, 1.7$ ); 7.87 (2H, д, 2CH,  $J = 1.7$ ); 7.99 (2H, д, 2CH,  $J = 3.6$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 112.9 (2 CH); 118.0 (2 CH); 144.3 (2 C); 146.6 (2 CH); 147.3 (2 четвертичных C); 148.3 (2 четвертичных C). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3102, 1578, 1486, 1460, 1389, 1267, 1058, 1017, 976, 870, 594, 515. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 272 ( $[M+2]^+$ , 10), 271 ( $[M+1]^+$ , 25), 270 ( $M^+$ , 100), 149 (12), 57 (8). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  271.0280. Вычислено:  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$   $[M + H]^+$  271.0284.

#### 4,7-Дифенил[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин 73d



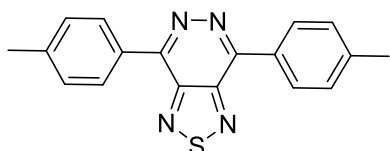
Выход 20 мг (35%, метод А) или 19 мг (32%, метод D), желтые кристаллы, т. пл. 206 – 208 °С, лит. данные: т. пл. 208-209 °С.<sup>297</sup>  $R_f = 0.35$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Спектральные характеристики соответствуют описанным в литературе.<sup>297</sup>

#### 4,7-Бис(4-хлорфенил)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин 73i



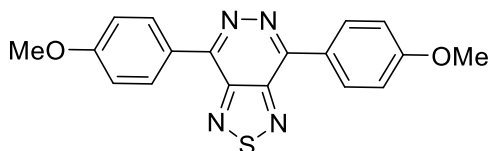
Выход 14 мг (20%, метод А) или 17 мг (24%, метод D), желтые кристаллы, т. пл > 260 °С.  $R_f = 0.4$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ ,  $\delta$ , м. д.  $J$ , Гц.): 7.72 (4H, д, 4CH,  $J = 8.3$ ); 8.67 (4H, д, 4CH,  $J = 8.3$ ). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3039, 1588, 1412, 1090, 1013, 833, 826, 721, 525. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 360 ( $[\text{M}+1]^+$ , 80), 359 ( $\text{M}^+$ , 20), 358 ( $[\text{M}-1]^+$ , 100), 277 (10). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  358.9928. Вычислено:  $\text{C}_{16}\text{H}_9^{35}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{S}$   $[\text{M} + \text{H}]^+$  358.9919.

#### 4,7-Ди-*пара*-толил[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин 73j



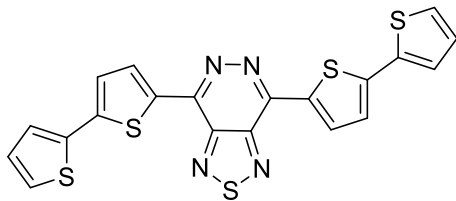
Выход 32 мг (50%, метод А) или 35 мг (55%, метод D), желтые кристаллы, т. пл. 193 – 195 °С.  $R_f = 0.3$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.  $J$ , Гц.): 2.51 (6H, с, 2CH<sub>3</sub>); 7.44 (4H, д, 4CH,  $J = 8.1$ ); 8.65 (4H, д, 4CH,  $J = 8.1$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 21.5 (2 CH<sub>3</sub>); 129.5 (4 CH); 129.7 (4 CH); 131.3 (2 четвертичных C); 141.5 (2 четвертичных C); 149.7 (2 четвертичных C); 152.8 (2 четвертичных C). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2956, 2853, 1415, 1400, 1188, 886, 825, 721, 662, 609, 523. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 320 ( $[\text{M}+2]^+$ , 6), 319 ( $[\text{M}+1]^+$ , 25), 318 ( $\text{M}^+$ , 100), 168 (26), 91 (16). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  319.1008. Вычислено:  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{S}$   $[\text{M} + \text{H}]^+$  319.1012.

#### 4,7-Бис(4-метоксифенил)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин 73k



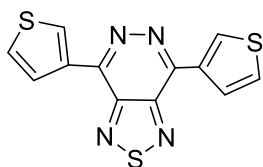
Выход 46 мг (65%, метод А) или 47 мг (67%, метод D), оранжевые кристаллы, т. пл. 208 – 210 °С, лит. данные: т. пл. 210-211 °С.<sup>298</sup>  $R_f = 0.1$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Спектральные характеристики соответствуют описанным в литературе.<sup>298</sup>

#### 4,7-Ди([2,2'-бистиофен]-5-ил)[1,2,5]тиадазоло[3,4-*d*]пиридазин 73n



Выход 61 мг (65%, метод D), красные кристаллы, т. пл. 178 – 180 °С.  $R_f = 0.4$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.  $J$ , Гц.): 7.12 (2H, дд, 2CH,  $J = 3.9, 3.5$ ); 7.36 (2H, д, 2CH,  $J = 3.5$ ); 7.37 (2H, д, 2CH,  $J = 3.9$ ); 7.42 (2H, д, 2CH,  $J = 3.5$ ); 8.63 (2H, д, 2CH,  $J = 3.9$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 120.7 (2 CH); 122.2 (2 CH); 122.5 (2 CH); 123.9 (2 CH); 124.1 (2 CH); 132.4 (2 четвертичных C); 135.5 (2 четвертичных C); 136.8 (2 четвертичных C); 139.7 (2 четвертичных C); 151.1 (2 четвертичных C). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2923, 1510, 1447, 1366, 1346, 1335, 1295, 1268, 1257, 1227, 1162, 1062, 991, 963, 884, 864, 846, 836, 814, 787, 728, 709, 637, 534, 506. Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  466.9578. Вычислено:  $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{S}_5$   $[\text{M} + \text{H}]^+$  466.9582.

#### 4,7-Ди(тиофен-3-ил)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин 73l



Выход 11 мг (35%, метод A) или 46 мг (76%, метод D), оранжевые кристаллы, т. пл. 186 – 188 °С.  $R_f = 0.35$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.  $J$ , Гц.): 7.54 (2H, дд, 2CH,  $J = 5.1, 3.0$ ); 8.41 (2H, д, 2CH,  $J = 5.1$ ); 9.01 (2H, д, 2CH,  $J = 3.0$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 126.1 (2 CH); 127.4 (2 CH); 130.7 (2 CH); 136.0 (2 четвертичных C); 148.5 (2 четвертичных C); 149.0 (2 четвертичных C). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3081, 1853, 1508, 1441, 1234, 1109, 1078, 951, 864, 798, 690, 617, 512. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 302 ( $\text{M}^+$ , 100), 301 ( $[\text{M}+1]^+$ , 15), 302 ( $[\text{M}+2]^+$ , 8), 185 (20), 149 (12). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  302.9822. Вычислено:  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_4\text{S}_3$   $[\text{M} + \text{H}]^+$  302.9827.

#### 3.9.1. Реакции Сузуки (метод E) и Стилле (метод F) 4-(7-бром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4-ил)морфолина 67a с арилбороновыми кислотами 43 и арилтрибутилстанными 44

##### Общая методика реакции Сузуки (метод E)

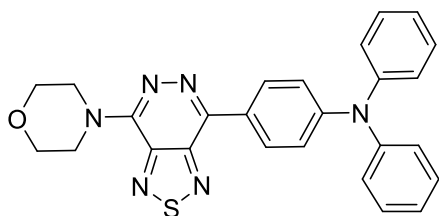
Смесь 4-(7-бром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4-ил)морфолина 67a (60 мг, 0.19 ммоль), бороновой кислоты 43 (a-d, h, k, m) (0.29 ммоль), раствора 2М  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0.13 мг, 0.001 ммоль, 0.5 мл) и  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (34 мг, 15 мол.%) в толуоле (4 мл) в атмосфере аргона кипятили в герметичном сосуде. После завершения химической реакции (контролировали с помощью ТСХ) смесь выливали в воду и экстрагировали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3  $\times$  35 мл). Объединенные органические слои

сушили над  $\text{MgSO}_4$ , фильтровали и концентрировали при пониженном давлении. Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /петролейный эфир, 1:1).

#### Общая методика реакции Стилле (метод F)

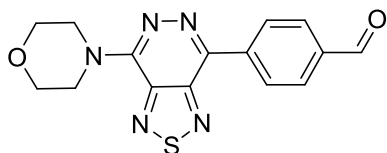
К раствору 4-(7-бром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4-ил)морфолина **67a** (60 мг, 0.19 ммоль) в безводном толуоле (4 мл) добавляли  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (21 мг, 15 мол.%) и станнат **46(b, d, k)** (0.23 ммоль). Полученную смесь перемешивали при 110 °С в атмосфере аргона в герметичном сосуде. После завершения химической реакции (контролировали с помощью ТСХ, элюент:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) смесь выливали в воду и экстрагировали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 × 35 мл). Объединенные органические слои сушили над  $\text{MgSO}_4$ , фильтровали и концентрировали при пониженном давлении.

#### 4-(7-Морфолил[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4-ил)-*N,N*-дифениламин **74a**



Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Выход 72 мг (85%, метод E), красные кристаллы, т. пл. 205 – 207 °С.  $R_f = 0.2$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.  $J$ , Гц.): 3.94 – 3.97 (4H, м, 2 $\text{CH}_2$ ); 4.37 – 4.40 (4H, м, 2 $\text{CH}_2$ ); 7.09 (2H, т, 2CH,  $J = 7.2$ ); 7.19 – 7.21 (6H, м, 6CH); 7.28 – 7.34 (4H, м, 4CH); 8.44 (2H, д,  $J = 8.7$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 47.1 (2  $\text{CH}_2$ ); 67.0 (2  $\text{CH}_2$ ). 122.2 (2 CH); 123.6 (2 CH); 125.2 (4 CH); 128.0 (четвертичный C); 129.4 (4 CH); 129.5 (2 CH); 147.3 (2 четвертичных C); 144.6; 147.2; 149.3; 151.2; 151.7 (5 четвертичных C). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3060, 3038, 2966, 2920, 2898, 2857, 1590, 1516, 1491, 1444, 1328, 1287, 1275, 1232, 1119, 1079, 1027, 899, 837, 748, 693, 527, 510. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 467 ( $[\text{M}+1]^+$ , 35), 466 ( $\text{M}^+$ , 100), 465 ( $[\text{M}-1]^+$ , 8), 408 (25), 77 (18). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  467.1640. Вычислено:  $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_6\text{OS}$   $[\text{M} + \text{H}]^+$  467.1649.

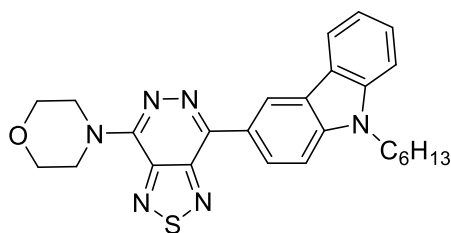
#### 4-(7-Морфолил[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4-ил)бензальдегид **74b**



Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /EtOAc, 1:2). Выход 37 мг (60%, метод E) или 34 мг (55%, метод F), оранжевые кристаллы, т. пл. 151 – 153 °С.  $R_f = 0.1$  (EtOAc/гексан = 1:2). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.  $J$ ,

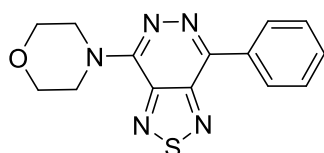
Гц.): 3.91 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3.93 – 3.98 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>); 4.46 – 4.51 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>); 8.05 (2H, д, 2CH,  $J = 8.2$ ); 8.75 (2H, д, 2CH,  $J = 8.2$ ); 10.11 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 47.0 (2 CH<sub>2</sub>); 67.0 (2 CH<sub>2</sub>); 128.8 (2 CH); 129.8 (2 CH); 136.5; 140.3; 144.1; 145.7; 151.0; 152.0 (6 четвертичных C); 192.0 (CHO). ИК спектр (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): 2964, 2926, 2855, 1692, 1672, 1605, 1527, 1512, 1499, 1439, 1414, 1327, 1293, 1258, 1222, 1214, 1182, 1104, 1081, 1065, 1029, 997, 898, 838, 671, 522. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ), m/z (I<sub>отн</sub>, %): 328 ([M+1]<sup>+</sup>, 27), 327 (M<sup>+</sup>, 70), 326 ([M-1]<sup>+</sup>, 10), 270 (77), 56 (100). Масс-спектр высокого разрешения, найдено: m/z 328.0859. Вычислено: C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>S [M + H]<sup>+</sup> 328.0863.

#### 4-(7-(9-Гексил-9H-карбазол-3-ил)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-d]пиридазин-4-ил)морфолин 74с



Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Выход 70 мг (78%, метод E), красные кристаллы, т. пл. 78 – 80 °C. R<sub>f</sub> = 0.4 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.  $J$ , Гц.): 0.87 – 0.91 (3H, м, CH<sub>3</sub>); 1.28 – 1.47 (6H, м, 3CH<sub>2</sub>); 1.88 – 1.95 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 3.96 – 3.99 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>); 4.32 – 4.36 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 4.38 – 4.42 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>); 7.29 (1H, т, CH,  $J = 7.3$ ); 7.45 (1H, д, CH,  $J = 8.0$ ); 7.50 (1H, т, CH,  $J = 7.3$ ); 7.54 (1H, д, CH,  $J = 8.4$ ); 8.22 (1H, д, CH,  $J = 8.0$ ); 8.73 (1H, дд, CH  $J = 8.4, 1.8$ ); 9.36 (1H, д, CH,  $J = 1.8$ ). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 14.7 (CH<sub>3</sub>); 23.2; 27.7; 29.7; 32.3; 44.0 (5 CH<sub>2</sub>); 47.8 (2 CH<sub>2</sub>); 67.6 (2 CH<sub>2</sub>); 109.4; 109.6; 120.0; 121.4; 122.0 (5 CH); 123.8; 124.0; 126.3 (3 четвертичных C); 126.6; 127.1 (2 CH); 141.6; 142.1; 145.4; 149.0; 152.1; 152.3 (6 четвертичных C). ИК спектр (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): 2955, 2925, 2854, 1597, 1529, 1509, 1468, 1441, 1430, 1327, 1291, 1276, 1235, 1214, 1153, 1117, 1026, 902, 812, 746, 729, 679, 515. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ), m/z (I<sub>отн</sub>, %): 473 ([M+1]<sup>+</sup>, 35), 472 (M<sup>+</sup>, 100), 471 ([M-1]<sup>+</sup>, 15), 414 (50), 205 (47), 43 (40). Масс-спектр высокого разрешения, найдено: m/z 473.2128. Вычислено: C<sub>26</sub>H<sub>29</sub>N<sub>6</sub>OS [M + H]<sup>+</sup> 473.2118.

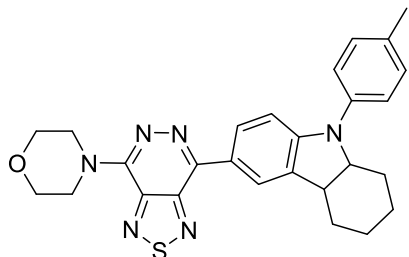
#### 4-(7-Фенил[1,2,5]тиадиазоло[3,4-d]пиридазин-4-ил)морфолин 74d



Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/петролейный эфир, 2:1). Выход 40 мг (70%, метод E) или 47 мг (83%, метод F), желтое кристаллы, т. пл. 136 – 138 °C. R<sub>f</sub> = 0.3 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.  $J$ , Гц.): 3.95 – 3.98 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>); 4.42 – 4.45 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>); 7.48 – 7.59 (3H, м, 3CH); 8.52 (2H, д, 2CH,  $J = 7.6$ ).

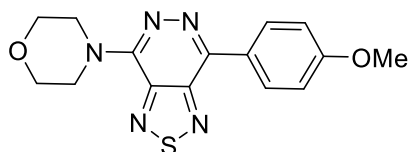
Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 47.1 (2  $\text{CH}_2$ ); 67.0 (2  $\text{CH}_2$ ); 128.6 (четвертичный C); 128.62; 129.7; 134.8 (3 CH); 144.5; 147.4; 151.2; 151.9 (4 четвертичных C). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2962, 2922, 2853, 1529, 1510, 1457, 1442, 1343, 1326, 1295, 1262, 1233, 1115, 1067, 1027, 902, 760, 693, 676, 639, 524. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 301 ( $[\text{M}+2]^+$ , 6), 300 ( $[\text{M}+1]^+$ , 24), 299 ( $\text{M}^+$ , 70), 298 ( $[\text{M}-1]^+$ , 12), 242 (85), 77 (100). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  300.0919. Вычислено:  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_5\text{OS}$   $[\text{M} + \text{H}]^+$  300.0914.

**4-(7-(9-(*пара*-Толил)-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1H-карбазол-7-ил)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-d]пиридазин-4-ил)морфолин 74h**



Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Выход 96 мг (80%, метод E), фиолетовые кристаллы, т. пл. 77–79 °C.  $R_f$  = 0.3 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.  $J$ , Гц.): 1.37 – 1.60 (4H, м,  $2\text{CH}_2$ ); 1.72 – 1.76 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ); 1.85 – 1.93 (2H, м,  $2\text{CH}$ ); 2.38 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 3.34 – 3.40 (1H, м, CH); 3.94 – 3.97 (4H, м,  $2\text{CH}_2$ ); 4.15 – 4.21 (1H, м, CH); 4.32 – 4.36 (4H, м,  $2\text{CH}_2$ ); 6.88 (1H, д, CH,  $J$  = 8.8); 7.21 – 7.24 (4H, м, 4CH); 8.35 – 8.39 (2H, м,  $2\text{CH}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 20.9 ( $\text{CH}_3$ ); 21.2; 22.5; 26.0; 27.7 (4  $\text{CH}_2$ ); 40.4 (CH); 47.2 (2  $\text{CH}_2$ ); 64.8 (CH); 66.9 (2  $\text{CH}_2$ ); 108.3 (CH); 122.9 (2 CH); 123.3 (CH); 125.0 (четвертичный C); 128.8 (CH); 129.9 (2 CH); 133.4 (CH); 135.1; 140.1; 144.7; 147.9; 150.6; 151.1; 151.4 (7 четвертичных C). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2924, 2853, 1605, 1512, 1448, 1431, 1380, 1299, 1270, 1218, 1118, 1027, 899, 812, 750, 513. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 485 ( $[\text{M}+1]^+$ , 35), 484 ( $\text{M}^+$ , 100), 483 ( $[\text{M}-1]^+$ , 18), 482 ( $[\text{M}-2]^+$ , 25), 441 (5), 91 (4). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  485.2106. Вычислено:  $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{N}_6\text{OS}$   $[\text{M} + \text{H}]^+$  485.2118.

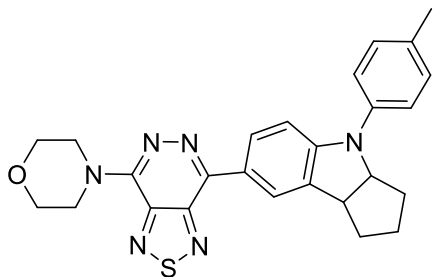
**4-(7-(4-Метоксифенил)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-d]пиридазин-4-ил)морфолин 74k**



Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Выход 50 мг (80%, метод E) или 53 мг (85%, метод F), оранжевые кристаллы, т. пл. 151 – 153 °C.  $R_f$  = 0.1 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.  $J$ , Гц.): 3.91 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 3.94 – 3.97 (4H, м,  $2\text{CH}_2$ ); 4.37–4.40 (4H, м,  $2\text{CH}_2$ ); 7.08 (2H, д,  $2\text{CH}$ ,  $J$  = 8.9); 8.52 (2H, д,  $2\text{CH}$ ,  $J$  = 8.9). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 47.1 (2  $\text{CH}_2$ ); 55.4 ( $\text{CH}_3$ ); 67.0 (2  $\text{CH}_2$ ); 114.0 (2 CH); 127.4

(четвертичный C); 130.0 (2 CH); 144.6; 147.1; 151.1; 151.7; 161.0 (5 четвертичных C). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2950, 2938, 2923, 2853, 2839, 1605, 1518, 1440, 1432, 1347, 1305, 1294, 1253, 1294, 1253, 1232, 1178, 1115, 1069, 1028, 901, 800, 840, 695, 604, 527. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 331 ( $[M+2]^+$ , 12), 330 ( $[M+1]^+$ , 76), 329 ( $M^+$ , 100), 328 ( $[M-1]^+$ , 10), 272 (45), 56 (20). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  330.1008. Вычислено:  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{O}_2\text{S}$   $[M + H]^+$  330.1019.

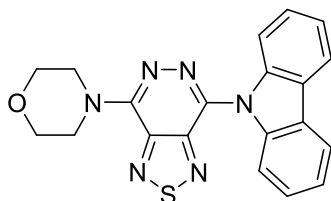
**4-(7-(4-(*пара*-Толлил)-1,2,3,3а,4,8b-гексагидроциклопента[*b*]индол-7-ил)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4-ил)морфолин 74m**



Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Выход 71 мг (80%, метод E), фиолетовые кристаллы, т. пл. 164–166 °C.  $R_f = 0.3$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.  $J$ , Гц.): 1.57 – 1.83 (3H, м,  $\text{CH}_2+\text{CH}$ ); 1.86 – 2.13 (3H, м,  $\text{CH}_2+\text{CH}$ ); 2.37 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 3.91 – 3.93 (1H, м, CH); 3.95 – 3.98 (4H, м, 2 $\text{CH}_2$ ); 4.33 – 4.36 (4H, м, 2 $\text{CH}_2$ ); 4.86 – 4.92 (1H, м, CH); 7.01 (1H, д, CH,  $J = 9.0$ ); 7.20 (2H, д, 2CH,  $J = 8.7$ ); 7.27 (2H, д, 2CH,  $J = 8.7$ ); 8.36 – 8.40 (2H, м, 2CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 21.0 ( $\text{CH}_3$ ); 24.5; 33.7; 35.2 (3  $\text{CH}_2$ ); 45.4 (CH); 47.3 (2  $\text{CH}_2$ ); 67.0 (2  $\text{CH}_2$ ); 69.4; 107.0 (2 CH); 120.7 (2 CH); 124.7 (четвертичный C); 124.8; 129.1 (2 CH); 129.8 (2 CH); 132.0; 135.4; 139.9; 144.8; 147.9; 149.7; 151.2; 151.5 (8 четвертичных C). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2958, 2925, 2854, 1520, 1413, 1394, 1306, 965, 888, 861, 848, 814, 785, 673, 509. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 471 ( $[M+1]^+$ , 52), 470 ( $M^+$ , 100), 469 ( $[M-1]^+$ , 12), 429 (30), 355 (40), 281 (205), 147 (12), 73 (8). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  471.1949. Вычислено:  $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{N}_6\text{OS}$   $[M + H]^+$  471.1962.

**3.10. Проведение реакции Бухвальда-Хартвига 4-(7-бром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4-ил)морфолина 67a**

**Синтез 4-(7-(9H-карбазол-9-ил)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4-ил)морфолина 75**



Смесь 4-(7-бром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4-ил)морфолина **67a** (50 мг, 0.17 ммоль), карбазола (43 мг, 0.25 ммоль),  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (110 мг, 0.34 ммоль),  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (10 мол.%) и

XPhos (5 мол.%) в толуоле (3 мл) в атмосфере аргона нагревали при микроволновом облучении при 111 °С в течение 30 мин. После завершения химической реакции (контролировали с помощью ТСХ) смесь выливали в воду и экстрагировали CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 25 мл). Объединенные органические слои сушили над MgSO<sub>4</sub>, фильтровали и концентрировали при пониженном давлении. Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/петролейный эфир, 2:1). Выход 26 мг (40%), темно-красные кристаллы, т. пл. 182 – 184 °С. R<sub>f</sub> = 0.1 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д. J, Гц.): 3.91 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 4.00 – 4.03 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>); 4.48 – 4.51 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>); 7.35-7.42 (6H, м, 6CH); 8.17 (2H, д, 2CH, J = 8.2). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.): 47.1 (2 CH<sub>2</sub>); 67.0 (2 CH<sub>2</sub>); 111.6 (2 CH); 120.3 (2 CH); 121.2 (2 CH); 124.5 (2 C); 126.0 (2 CH); 140.3 (2 четвертичных C); 142.6; 145.4; 148.6; 152.1 (4 четвертичных C). ИК спектр (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): 2956, 2924, 2853, 1541, 1534, 1491, 1467, 1446, 1335, 1298, 1277, 1260, 1230, 1116, 1026, 908, 885, 751, 723, 509. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ), m/z (I<sub>отн</sub>, %): 390 ([M+2]<sup>+</sup>, 10), 389 ([M+1]<sup>+</sup>, 65), 388 (M<sup>+</sup>, 100), 387 ([M-1]<sup>+</sup>, 12), 331 (45), 222 (11). Масс-спектр высокого разрешения, найдено: m/z 389.1180. Вычислено: C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>N<sub>6</sub>OS [M + H]<sup>+</sup> 389.1179.

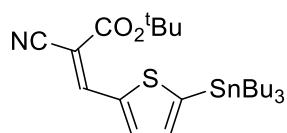
### 3.10.1. Проведение реакции Ульмана 4-(7-бром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-d]пиридазин-4-ил)морфолина 67a

#### Синтез 4-(7-(9H-карбазол-9-ил)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-d]пиридазин-4-ил)морфолина 75

Смесь 4-(7-бром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-d]пиридазин-4-ил)морфолина 67a (50 мг, 0.17 ммоль), карбазола (43 мг, 0.25 ммоль), CuI (3 мг, 0.017 ммоль), DMEDA (0.7 мг, 0.0085 ммоль) в диоксане (3 мл) и в воде (1 мл) в атмосфере аргона нагревали при микроволновом облучении при 100 °С в течение 10 мин. После завершения химической реакции (контролировали с помощью ТСХ) смесь выливали в воду и экстрагировали CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 25 мл). Объединенные органические слои сушили над MgSO<sub>4</sub>, фильтровали и концентрировали при пониженном давлении. Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/петролейный эфир, 2:1). Выход 24 мг (37%).

### 3.11. Синтез цианоакриловых красителей на основе [1,2,5]тиадиазоло[3,4-d]пиридазина

#### Синтез *трет*-бутил-2-циано-3-(5-(трибутилстанил)тиофен-2-ил)акрилата 76



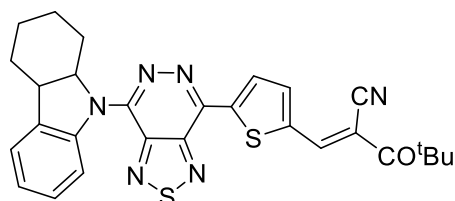
Смесь *трет*-бутил-2-циано-3-(4-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)тиофенил-ил)акрилата 57 (0.3 ммоль) и Bu<sub>3</sub>SnOMe (0.3 ммоль) нагревали при 110 °С в атмосфере аргона в течение 10 часов в герметичном сосуде. После завершения химической реакции (контролировали с помощью ТСХ) смесь очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/петролейный эфир, 1:2). Выход 63 мг (40%),

бесцветное масло.  $R_f = 0.6$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{гексан} = 1:1$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.  $J$ , Гц.): 0.92 (9H т, 3 $\text{CH}_3$ ,  $J = 7.2$ ); 1.16 – 1.21 (6H, м, 3 $\text{CH}_2$ ); 1.36 (6H, секстет, 3 $\text{CH}_2$ ,  $J = 7.2$ ); 1.56 – 1.61 (15H, м, 3 $\text{CH}_2$ +3 $\text{CH}_3$ ); 7.28 (1H, д, CH,  $J = 3.4$ ); 7.90 (1H, д, CH,  $J = 3.4$ ); 8.27 (1H, с,  $\text{CH}=\text{C}(\text{CN})(\text{CO}_2^t\text{Bu})$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 8.9; 11.1; 26.8 (3  $\text{CH}_2$ ); 28.1 (3  $\text{CH}_3$ ); 29.0 ( $\text{CH}_2$ ); 83.3; 99.9; 116.3 (3 четвертичных C); 136.6; 136.8 (2 CH); 141.5 (четвертичный C); 144.9 (CH); 152.2; 160.0 (2 четвертичных C). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2958, 2930, 2853, 2218, 1717, 1590, 1457, 1407, 1370, 1300, 1280, 1238, 1159, 1060, 939, 841, 752, 668, 503. Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  548.1624. Вычислено:  $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{NO}_2\text{S}^{120}\text{SnNa}$  [ $\text{M} + \text{Na}$ ] $^+$  548.1618.

### Общая методика проведения реакций Стилле моно-аддуктов **67(d,e)**, **72h** и сложного эфира **76**

Смесь моно-аддукта **67(d,e)**, **72h** (0.25 ммоль), сложного эфира **76** (0.3 ммоль) и  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (3 мол.%) в ТГФ (5 мл) кипятили в атмосфере аргона в течение 8 часов. Затем реакционную смесь охлаждали, вносили дополнительные количества эфира **76** (0.3 ммоль) и  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (3 мол.%) и кипятили еще в течение 8 ч. После завершения химической реакции смесь выливали в воду и экстрагировали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3  $\times$  50 мл). Объединенные органические фазы промывали водным раствором соли (2  $\times$  50 мл), сушили над  $\text{MgSO}_4$ , фильтровали и концентрировали при пониженном давлении.

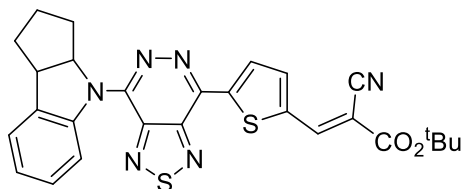
### *трет*-Бутил 2-циано-(5-{7-(1,2,3,4,4а,9а-гексагидро-9H-карбазол-9-ил)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-d]пиридазин-4-ил}тиофен-2-ил)акрилат **77a**



Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{петролейный эфир}$ , 1:1). Выход 105 мг (80%), темно-красные кристаллы, т. пл. 199 – 201 °C.  $R_f = 0.3$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.  $J$ , Гц.): 1.34 – 1.40 (3H, м,  $\text{CH}_2$ +CH), 1.61 (9H, с, 3 $\text{CH}_3$ ); 1.68 – 1.70 (2H, м, 2CH); 1.97 – 2.06 (1H, м, CH); 2.24 – 2.30 (1H, м, CH); 2.47 (1H, д, CH,  $J = 14.1$ ); 3.66 – 3.81 (1H, м, CH); 5.91 – 5.76 (1H, м, CH); 7.19 (1H, т, CH,  $J = 7.3$ ); 7.23 (1H, д, CH,  $J = 7.3$ ); 7.33 (1H, т, CH,  $J = 8.0$ ); 7.94 (1H, д, CH,  $J = 4.2$ ); 8.22 (1H, с,  $\text{CH}=\text{C}(\text{CN})(\text{CO}_2^t\text{Bu})$ ); 8.47 (1H, д, CH,  $J = 4.2$ ); 8.87 (1H, д, CH,  $J = 8.0$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 20.9; 22.9; 24.2 (3  $\text{CH}_2$ ); 28.1 (3  $\text{CH}_3$ ); 29.8 ( $\text{CH}_2$ ); 40.3; 64.0 (2 CH); 83.6; 101.2; 116.1 (3 четвертичных C); 120.7; 122.6; 124.7; 127.5; 129.4 (5 CH); 135.4 (четвертичный C); 136.8 (CH); 137.0; 142.5; 142.6; 143.0 (4 четвертичных C); 145.3 (CH); 147.5; 149.3; 149.5; 161.8 (4 четвертичных C). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2925, 2854, 2216, 1701, 1593, 1506, 1457, 1425, 1369,

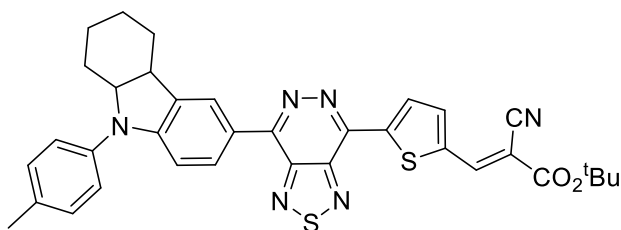
1290, 1268, 1258, 1233, 1210, 1152, 1092, 1057, 1018, 910, 837, 826, 757, 722, 522, 425. Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  543.1622. Вычислено:  $C_{28}H_{26}N_6O_2S_2$   $[M + H]^+$  543.1631.

**трет-Бутил 2-циано-(1,3,3а,8b-тетрагидроциклопента[b]индол-4(2H)-ил)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-d]пиридазин-4-ил}тиофен-2-ил)акрилат 77b**



Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент:  $CH_2Cl_2$ /петролейный эфир, 1:1). Выход 108 мг (85%), темно-красные кристаллы, т. пл. 89 – 91 °С.  $R_f$  = 0.3 ( $CH_2Cl_2$ ). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м. д.  $J$ , Гц): 1.40 – 1.52 (1H, м, CH); 1.62 (9H, с, 3CH<sub>3</sub>); 1.68 – 1.79 (2H, м, 2CH); 2.09 – 2.18 (2H, м, 2CH); 2.20 – 2.35 (1H, м, CH); 4.05 – 4.10 (1H, м, CH); 5.96 – 6.01 (1H, м, CH); 7.12 (1H, т, CH,  $J$  = 7.3); 7.23 (1H, д, CH,  $J$  = 7.3); 7.27 (1H, т, CH,  $J$  = 8.4); 7.93 (1H, д, CH,  $J$  = 4.1); 8.22 (1H, с,  $CH=C(CN)(CO_2^tBu)$ ); 8.47 (1H, д, CH,  $J$  = 4.1); 8.87 (1H, д, CH,  $J$  = 8.4). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 23.8 (CH<sub>2</sub>); 28.0 (3 CH<sub>3</sub>); 34.1; 36.7 (2 CH<sub>2</sub>); 45.7; 67.9 (2 CH); 83.5; 101.2; 115.9 (3 четвертичных C); 119.2; 124.0; 124.7; 127.7; 129.4 (5 CH); 136.4 (четвертичный C); 136.7 (CH); 137.0; 142.3; 143.2; 143.4 (4 четвертичных C); 145.1 (CH); 147.3; 149.3; 149.4; 161.6 (4 четвертичных C). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 2955, 2931, 2865, 2216, 1713, 1585, 1503, 1457, 1424, 1367, 1287, 1255, 1244, 1211, 1152, 1109, 1051, 840, 752, 521. Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  529.1473. Вычислено:  $C_{27}H_{24}N_6O_2S_2$   $[M + H]^+$  529.1475

**трет-Бутил 2-циано--3-(5-{7-(9-(пара-толил)-2,3,4а,9,9а-гексагидро-1H-карбазол-6-ил)-[1,2,5]тиадиазоло[3,4-d]пиридазин-4-ил}тиофен-2-ил)акрилат 77с**



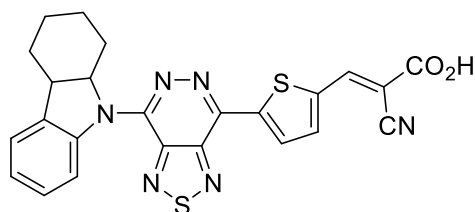
Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент:  $CH_2Cl_2$ /петролейный эфир, 1:1). Выход 110 мг (70%), фиолетовые кристаллы, т. пл. 110– 112 °С.  $R_f$  = 0.4 ( $CH_2Cl_2$ ). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м. д.  $J$ , Гц.): 1.40 – 1.55 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>); 1.73 – 1.79 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 1.91 – 1.95 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 2.42 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 3.37 – 3.44 (1H, м, CH); 4.22 – 4.28 (1H, м, CH); 6.87 (1H, д, CH,  $J$  = 8.5); 7.22 – 7.27 (4H, м, 4CH); 8.01 (1H, д, CH,  $J$  = 4.2); 8.27 (1H, с,  $CH=C(CN)(CO_2^tBu)$ ); 8.66 (1H, д, CH,  $J$  = 1.5); 8.69 (1H, д, CH,  $J$  = 4.2); 8.72 (1H, д, CH,  $J$  = 1.5).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 21.0 ( $\text{CH}_3$ ); 21.1; 22.3; 26.0; 27.7 (4  $\text{CH}_2$ ); 28.0 (3  $\text{CH}_3$ ); 40.2; 65.1 (2  $\text{CH}$ ); 83.8; 102.5 (2 четвертичных C); 108.5 ( $\text{CH}$ ); 115.8 (четвертичный C); 123.4 (2  $\text{CH}$ ); 124.0 (четвертичный C); 124.8 ( $\text{CH}$ ); 130.2 (2  $\text{CH}$ ); 131.7; 131.8 (2  $\text{CH}$ ); 134.4; 135.6; 136.5; 139.0 (4 четвертичных C); 139.1 ( $\text{CH}$ ); 145.0 (четвертичный C); 146.2 ( $\text{CH}$ ); 146.4; 148.5; 149.1; 152.6; 152.8; 161.4 (6 четвертичных C). ИК спектр ( $\text{KBr}$ ,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2924, 2853, 2217, 1718, 1603, 1587, 1513, 1474, 1452, 1399, 1270, 1246, 1154, 812, 523. Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  633.2084. Вычислено:  $\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_2$   $[\text{M} + \text{H}]^+$  633.2101.

### Общая методика гидролиза эфиров **78(a-c)**

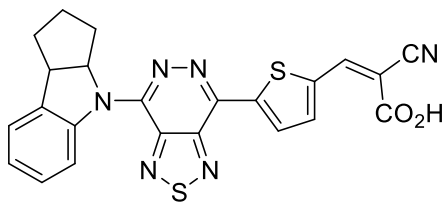
К раствору эфира **86(a-c)** (0.3 ммоль) в хлороформе (10 мл) добавляли при перемешивании при комнатной температуре трифторуксусную кислоту (6 ммоль). Смесь кипятили в течение 8 часов. После охлаждения реакционную смесь упаривали при пониженном давлении.

### 2-Циано-3-(5-{7-(2,3,4,4а-тетрагидро-1Н-карбазол-9(9аН)-ил)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-d]пиридазин-4-ил}тиофен-2-ил)акриловая кислота **78a**



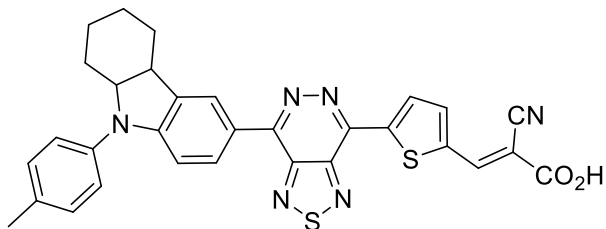
Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: этанол). Выход 131 мг (90%), темно-красные кристаллы, т. пл. 138 – 140 °С.  $R_f$  = 0.1 ( $\text{EtOAc}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ ,  $\delta$ , м. д.  $J$ , Гц): 1.16 - 1.20 (3H, м,  $\text{CH}_2 + \text{CH}$ ), 1.61; 1.90 – 1.95 (1H, м,  $\text{CH}$ ); 2.22 – 2.24 (1H, м,  $\text{CH}$ ); 2.42 (1H, д,  $\text{CH}$ ,  $J$  = 13.9); 3.66 – 3.76 (1H, м,  $\text{CH}$ ); 5.80 – 5.85 (1H, м,  $\text{CH}$ ); 7.18 (1H, т,  $\text{CH}$ ,  $J$  = 7.2); 7.32 (1H, т,  $\text{CH}$ ,  $J$  = 8.3); 7.39 (1H, д,  $\text{CH}$ ,  $J$  = 7.2); 7.84 (1H, д,  $\text{CH}$ ,  $J$  = 3.9); 8.20 (1H, с,  $\text{CH}=\text{C}(\text{CN})(\text{CO}_2\text{H})$ ); 8.43 (1H, д,  $\text{CH}$ ,  $J$  = 3.9); 8.65 (1H, д,  $\text{CH}$ ,  $J$  = 8.3). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ ,  $\delta$ , м. д.): 20.3; 21.8; 23.3; 27.3 (4  $\text{CH}_2$ ); 40.4; 62.8 (2  $\text{CH}$ ); 109.9; 118.4 (2 четвертичных C); 121.5; 122.4; 123.7; 126.7; 128.6 (5  $\text{CH}$ ); 135.0 (четвертичный C); 135.2 ( $\text{CH}$ ); 137.9; 140.3; 142.3; 142.4; 142.5 (5 четвертичных C); 143.1 ( $\text{CH}$ ); 148.6; 149.0; 163.6 (3 четвертичных C). ИК спектр ( $\text{KBr}$ ,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2927, 2855, 2215, 1680, 1510, 1459, 1380, 1295, 1212, 1152, 848, 803, 726, 520. Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  543.1622. Вычислено:  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_2\text{Na}$   $[\text{M} + \text{Na}]^+$  509.0815. УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\epsilon$ ,  $10^4 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ): 379 (0.1608), 516 (0.1555).

**2-Циано-3-(1,3,3a,8b-тетрагидроциклопента[b]индол-4(2H)-ил)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-d]пиридазин-4-ил}тиофен-2-ил)акриловая кислота 78b**



Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: этанол). Выход 108 мг (87%), темно-красные кристаллы, т. пл. 253 – 255 °С.  $R_f = 0.1$  (EtOAc). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.  $J$ , Гц): 1.28 – 1.37 (1H, м, CH); 1.65 – 1.69 (1H, м, CH); 1.98 – 2.01 (2H, м, 2CH); 2.10 – 2.50 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ); 4.08 – 4.12 (1H, м, CH); 5.97 – 6.00 (1H, м, CH); 7.12 (1H, т, CH,  $J = 7.2$ ); 7.29 (1H, д, CH,  $J = 8.1$ ); 7.34 (1H, т, CH,  $J = 7.2$ ); 7.79 (1H, д, CH,  $J = 3.9$ ); 8.13 (1H, с,  $\text{CH}=\text{C}(\text{CN})(\text{CO}_2\text{H})$ ); 8.42 (1H, д, CH,  $J = 3.9$ ); 8.77 (1H, д, CH,  $J = 8.1$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.): 23.2; 33.5; 35.8 (3  $\text{CH}_2$ ); 44.9; 67.2 (2 CH); 111.5; 117.8 (2 четвертичных C); 118.8; 123.7; 123.9; 127.0; 128.5 (5 CH); 134.5; 136.1; 138.4; 139.3; 142.3; 142.5; 142.9 (7 четвертичных C); 143.2 (CH); 148.6; 149.1; 162.7 (3 четвертичных C). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2959, 2928, 2215, 1685, 1576, 1522, 1508, 1425, 1363, 1293, 1262, 1211, 1140, 1051, 1021, 755, 665, 521. Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  495.0668. Вычислено:  $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_2\text{Na}[\text{M} + \text{Na}]^+$  495.0668. УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\epsilon$ ,  $10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ): 355 (0.3996), 491 (0.3748).

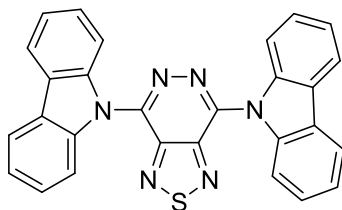
**2-Циано-3-(5-{7-(9-(*пара*-толил)-2,3,4,4a,9,9a-гексагидро-1H-карбазол-6-ил)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-d]пиридазин-4-ил}тиофен-2-ил)акриловая кислота 78с**



Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: этанол). Выход 110 мг (85%), фиолетовые кристаллы, т. пл. > 260 °С.  $R_f = 0.1$  (EtOAc). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.  $J$ , Гц.): 1.34 – 1.44 (4H, м, 2 $\text{CH}_2$ ); 1.53 – 1.63 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ); 1.87 – 1.93 (2H, м,  $\text{CH}_2$ ); 2.32 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 3.35 – 3.39 (1H, м, CH); 4.26 – 4.32 (1H, м, CH); 6.82 (1H, д, CH,  $J = 8.6$ ); 7.21 – 7.27 (4H, м, 4CH); 7.83 (1H, д, CH,  $J = 4.1$ ); 8.12 (1H, с,  $\text{CH}=\text{C}(\text{CN})(\text{CO}_2\text{H})$ ); 8.47 (1H, с, CH); 8.50 (1H, д, CH,  $J = 1.9$ ); 8.56 (1H, д, CH,  $J = 4.1$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.): 20.3 ( $\text{CH}_2$ ); 20.4 ( $\text{CH}_3$ ); 21.7; 25.1; 27.2 (3  $\text{CH}_2$ ); 40.2; 63.8 (2 CH); 107.8; 119.9 (2 четвертичных C); 122.7 (2 CH); 124.0; 124.1 (2 CH); 126.5 (четвертичный C); 130.0 (2 CH); 130.5; 131.4 (2 CH); 133.3; 135.0; 135.1; 138.7 (4 четвертичных C); 139.1 (CH); 140.7; 141.6 (2 четвертичных C); 146.2 (CH); 147.7; 148.4; 151.2; 151.7; 162.2 (5 четвертичных C). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2926, 2854,

2213, 1718, 1603, 1561, 1513, 1450, 1399, 1376, 1272, 1135, 1108, 811, 522. Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  599.1287. Вычислено:  $C_{31}H_{24}N_6O_2S_2Na$   $[M + Na]^+$  599.1294. УФ спектр,  $\lambda_{max}$ , нм ( $\epsilon$ ,  $10^5 M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ): 333 (0.7267), 549 (0.6962).

### 3.12. Синтез 4,7-ди(9H-карбазол-9-ил)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина 80



К раствору амина **75d** (60 мг, 0.13 ммоль) в толуоле (12 мл) добавляли DDQ (74 мг, 0.32 ммоль). Смесь кипятили в течение 7 ч. После завершения химической реакции смесь разбавляли EtOAc (30 мл), промывали водой, водными растворами  $NaHSO_3$ ,  $Na_2CO_3$  и насыщенным водным раствором  $NaCl$ , сушили над  $MgSO_4$  и концентрировали при пониженном давлении. Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент:  $CH_2Cl_2$ /петролейный эфир, 2:1). Выход 46 мг (75%), темно-красные кристаллы, т. пл.  $> 260^\circ C$ .  $R_f = 0.4$  ( $CH_2Cl_2$ ). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м. д.  $J$ , Гц.): 7.43 – 7.54 (8H, м, 4 $CH_2$ ); 7.86 (4H, м, 2 $CH_2$ ,  $J = 7.8$ ); 8.20 (4H, м, 2 $CH_2$ ,  $J = 7.2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м. д.): 113.1 (4 CH); 120.7 (4 CH); 122.9 (4 CH); 125.8 (4 четвертичных C); 126.8 (4 CH); 140.0 (4 четвертичных C); 148.4 (2 четвертичных C); 148.5 (2 четвертичных C). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3044, 1599, 1490, 1446, 1332, 1264, 1223, 1151, 865, 739, 717, 511. Масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ),  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 470 ( $[M+2]^+$ , 10), 469 ( $[M+1]^+$ , 30), 468 ( $M^+$ , 100), 387 ( $[M-1]^+$ , 12), 302 (80), 168 (45), 148 (28). Масс-спектр высокого разрешения, найдено:  $m/z$  469.1247. Вычислено:  $C_{28}H_{17}N_6S$   $[M + H]^+$  469.1230.

## ВЫВОДЫ

1. На основе синтезированных в работе 4,7-дигалогенпроизводных [1,2,5]халькогенадиазоло[3,4-с]пиридинов и [3,4-*d*]пиридазинов получен ряд новых красителей, которые исследованы в качестве компонентов органических солнечных ячеек и светодиодов.
2. Рассмотрены пути синтеза неописанных в литературе 4,7-дигалоген[1,2,5]халькогенадиазоло[3,4-с]пиридинов и [3,4-*d*]пиридазинов. Разработаны эффективные и безопасные способы получения 4,7-дибром[1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридина и 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина из коммерчески доступных соединений.
3. Впервые показана высокая селективность замещения атомов брома в положении 4 пиридинового кольца 4,7-дибром[1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридина в реакциях кросс-сочетания по Сузуки и Стилле.
4. Найдены оптимальные условия проведения селективного замещения как одного, так и двух атомов брома в реакциях нуклеофильного ароматического замещения и кросс-сочетания 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина; синтезирован ряд продуктов моно- и бис-замещения, в том числе и несимметрично замещенных [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазинов.
5. Проведен анализ физико-химических свойств красителей, синтезированных из 4,7-дибром[1,2,5]тиа(селена)диазоло[3,4-с]пиридинов и 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина. На основе полученных соединений сконструированы сенсibilизированные красителем солнечные ячейки и органические светодиоды, определены их полезные физические свойства, в том числе эффективность преобразования света. Установлена зависимость практически важных характеристик сенсibilизаторов от их строения и выявлены соединения с наиболее высокими показателями.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

|                                              |                                                            |
|----------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| Alk                                          | алкил                                                      |
| Ar                                           | арил/гетероарил                                            |
| Bn                                           | бензил                                                     |
| Bu                                           | <i>n</i> -бутил                                            |
| tBu                                          | <i>трет</i> -бутил                                         |
| Me                                           | метил                                                      |
| Et                                           | этил                                                       |
| BINAP                                        | 2,2'-бис(дифенилфосфино)-1,1'-бинафтил                     |
| Bu <sub>4</sub> NBr                          | бромид тетрабутиламмония                                   |
| DBU                                          | 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен                          |
| DDQ                                          | 4,5-дихлор-3,6-диоксоциклогекса-1,4-диен-1,2-дикарбонитрил |
| DIPEA                                        | диизопропилэтиламин                                        |
| DMEDA                                        | 1,2-диметилэтилендиамин                                    |
| DPEphos                                      | бис(2-дифенилфосфинофениловый) эфир                        |
| DPPA                                         | дифенилфосфорилазид                                        |
| Dppf                                         | 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен                           |
| DSSCs                                        | сенсibilизированные красителем солнечные ячейки            |
| Et <sub>3</sub> N                            | триэтиламин                                                |
| FTO                                          | оксид олова, легированный фтором                           |
| Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>           | тетракис(трифенилфосфин) палладия                          |
| Pd(dppf)Cl <sub>2</sub>                      | дихлорид [1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен]палладия(II)    |
| Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub>           | дипалладий трис(добензилиденцетон) (0)                     |
| Pd(OAc) <sub>2</sub>                         | ацетат палладия (II)                                       |
| P( <i>o</i> -Tol) <sub>3</sub>               | трис( <i>o</i> -толил)фосфин                               |
| Pd( <i>t</i> Bu <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> | бис(три- <i>трет</i> -бутилфосфин) палладий (0)            |
| Ph <sub>3</sub> P                            | трифенилфосфин                                             |
| XPhos                                        | 2-дициклогексилфосфино-2',4',6'-триизопропилбифенил        |

|                                                  |                                                       |
|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| p-(Tol)                                          | <i>para</i> -толил                                    |
| <i>t</i> -Bu <sub>3</sub> P                      | три- <i>трет</i> -бутилфосфин                         |
| PCy <sub>3</sub>                                 | трициклогексилфосфин                                  |
| P(2-furyl) <sub>3</sub>                          | трис(2-фурил)фосфин                                   |
| [( <i>t</i> -Bu) <sub>3</sub> PH]BF <sub>4</sub> | три- <i>трет</i> -бутилфосфин тетрафторборат          |
| PIA                                              | (диацетоксиод)бензол                                  |
| PIFA                                             | [бис(трифторацетокси)иод]бензол                       |
| I <sub>sc</sub>                                  | плотность тока короткого замыкания                    |
| V <sub>oc</sub>                                  | напряжение холостого хода                             |
| FF                                               | коэффициент заполнения                                |
| ICPE                                             | внешняя квантовая эффективность                       |
| η                                                | фотовольтаическая эффективность                       |
| OLEDs                                            | органические светодиоды                               |
| TADF                                             | термически активированная запаздывающая флуоресценция |
| B3MO                                             | высшая занятая молекулярная орбиталь                  |
| HOMO                                             | низшая вакантная молекулярная орбиталь                |
| ЦВА                                              | циклическая вольтамперометрия                         |
| БТД                                              | 2,1,3-бензотиадиазол                                  |
| MALDI                                            | матрично-активированная лазерная десорбция            |
| ДМСО                                             | диметилсульфоксид                                     |
| ДМФА                                             | диметилформамид                                       |
| ТГФ                                              | тетрагидрофуран                                       |
| Py                                               | пиридин                                               |
| E <sub>g</sub>                                   | ширина запрещенной зоны                               |
| РСА                                              | рентгеноструктурный анализ                            |
| ТСХ                                              | тонкослойная хроматография                            |
| экв.                                             | эквивалент                                            |
| ЯМР                                              | ядерный магнитный резонанс                            |

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Qian X. T-shaped (D) 2-A- $\pi$ -A type sensitizers incorporating indoloquinoline and triphenylamine for organic dye-sensitized solar cells / X. Qian, X. Lan, R. Yan, Y. He, J. Huang, L. Hou // *Electrochim. Acta*. – 2017. – V. 232. – P. 377-386.
2. Kim H. Synthesis and Characterization of Arylacetylene Derivative as Solution Processable Organic Semiconductors for Organic Thin-Film Transistors / H. Kim, M. R. Reddy, G. Kwon, D. Choi, C. Kim, S. Seo // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2016. – V. 16. – Issue 10. – P. 10331-10336.
3. Yeo H. Synthesis of dual-emissive polymers based on ineffective energy transfer through cardo fluorene-containing conjugated polymers / H. Yeo, K. Tanaka, Y. Chujo // *Polymer*. – 2015. – V. 60. – P. 228-233.
4. Palama I. Live-cell-permeant thiophene fluorophores and cell-mediated formation of fluorescent fibrils / I. Palama, F. Di Maria, I. Viola, E. Fabiano, G. Gigli, C. Bettini, G. Barbarella // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133. – Issue 44. – P. 17777-17785.
5. Farré Y. Synthesis and properties of new benzothiadiazole-based push-pull dyes for p-type dye sensitized solar cells / Y. Farré, M. Raissi, A. Fihey, Y. Pellegrin, E. Blart, D. Jacquemin, F. Odobel // *Dyes Pigm.* – 2018. – V. 148. – P. 154-166.
6. Taylor-Shaw E. Cool to warm white light emission from hybrid inorganic/organic light-emitting diodes / E. Taylor-Shaw, E. Angioni, N. J. Findlay, B. Breig, A. R. Inigo, J. Bruckbauer, R. W. Martin // *J. Mater. Chem. C*. – 2016. – V. 4. – Issue 48. – P. 11499-11507.
7. Zhao X. Solution-processable crystalline platinum-acetylide oligomers with broadband absorption for photovoltaic cells / X. Zhao, C. Piliago, B. Kim, D. A. Poulsen, B. Ma, D. A. Unruh, J. M. Fréchet // *Chem. Mater.* – 2010. – V. 22. – Issue 7. – P. 2325-2332.
8. Matsumoto T. Synthesis and characterization of gallafluorene-containing conjugated polymers: Control of emission colors and electronic effects of gallafluorene units on  $\pi$ -conjugation system / T. Matsumoto, K. Tanaka, Y. Chujo // *Macromolecules*. – 2015. – V. 48. – Issue 5. – P. 1343-1351.
9. Wang C. Synthesis and photovoltaic properties of new branchlike organic dyes containing benzothiadiazole or triphenylamine-linked consecutive vinylenes units / C. Wang, Y. Fang, Z. Cao, H. Huang, B. Zhao, H. Li, S. Tan // *Dyes Pigm.* – 2013. – V. 97. – Issue 3. – P. 405-411.
10. Thangthong A. Multi-triphenylamine-substituted bis(thiophenyl)benzothiadiazoles as highly efficient solution-processed non-doped red light-emitters for OLEDs / A. Thangthong, N. Prachumrak, S. Saengsuwan, S. Namuangruk, T. Keawin, S. Jungsuttiwong, V. Promarak // *J. Mater. Chem. C*. – 2015. – V. 3. – Issue 13. – P. 3081-3086.

11. Vieira A. A. Luminescent 2,1,3-benzothiadiazole-based liquid crystalline compounds / A. A. Vieira, R. Cristiano, A. J. Bortoluzzi, H. Gallardo // *J. Mol. Struct.* – 2008. – V. 875. – Issue 1. – P. 364-371.
12. Park J. I. Organic semiconductor compound, organic thin film including the organic semiconductor compound and electronic device including the organic thin film, and method of manufacturing the organic thin film / J. I. Park, B. L. Lee, J. W. Chung // US2013/013/7848A. – 2017.
13. Wang B. Naphthodithiophene-2,1,3-benzothiadiazole copolymers for bulk heterojunction solar cells / B. Wang, S. Tsang, W. Zhang, Y. Tao, M. S. Wong // *Chem. Commun.* – 2011. – V. 47. – Issue 33. – P. 9471-9473.
14. Mancilha F. S. Are molecular 5,8- $\pi$ -extended quinoxaline derivatives good chromophores for photoluminescence applications / F. S. Mancilha, B. A. DaSilveira Neto, A. S. Lopes, P. F. Moreira, F. H. Quina, R. S. Gonçalves, J. Dupont // *Eur. J. Org. Chem.* – 2006. – V. 2006. – Issue 21. – P. 4924-4933.
15. Kularatne R. S. Structural variation of donor–acceptor copolymers containing benzodithiophene with bithienyl substituents to achieve high open circuit voltage in bulk heterojunction solar cells / R. S. Kularatne, F. J. Taenzler, H. D. Magurudeniya, J. Du, J. W. Murphy, E. E. Sheina, M. C. Stefan // *J. Mater. Chem. A*. – 2013. – V. 1. – Issue 48. – P. 15535-15543.
16. Viswanathan V. N. Molecular-level architectural design using benzothiadiazole-based polymers for photovoltaic applications // V. N. Viswanathan, A. D. Rao, U. K. Pandey, A. V. Kesavan, P. C. Ramamurthy // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2017. – V. 13. – P. 863.
17. Zhou H. Development of fluorinated benzothiadiazole as a structural unit for a polymer solar cell of 7% efficiency / H. Zhou, L. Yang, A. C. Stuart, S. C. Price, S. Liu, W. You // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2011. – V. 123. – Issue 13. – P. 3051-3054.
18. Wang N. Fluorinated benzothiadiazole-based conjugated polymers for high-performance polymer solar cells without any processing additives or post-treatments / N. Wang, Z. Chen, W. Wei, Z. Jiang // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135. – Issue 45. – P. 17060-17068.
19. Zhou H. Donor – acceptor polymers incorporating alkylated dithienylbenzothiadiazole for bulk heterojunction solar cells: pronounced effect of positioning alkyl chains / H. Zhou, L. Yang, S. Xiao, S. Liu, W. You // *Macromolecules*. – 2009. – V. 43. – Issue 2. – P. 811-820.
20. Li Y. Controlling blend film morphology by varying alkyl side chain in highly coplanar donor–acceptor copolymers for photovoltaic application / Y. Li, Y. Chen, X. Liu, Z. Wang, X. Yang, Y. Tu, X. Zhu // *Macromolecules*. – 2011. – V. 44. – Issue 16. – P. 6370-6381.

21. Zeng S. D- $\pi$ -A- $\pi$ -D type benzothiadiazole-triphenylamine based small molecules containing cyano on the  $\pi$ -bridge for solution-processed organic solar cells with high open-circuit voltage / S. Zeng, L. Yin, C. Ji, X. Jiang, K. Li, Y. Li, Y. Wang // *Chem. Commun.* – 2012. – V. 48. – Issue 86. – P. 10627-10629.
22. Sun Y., Chao Z., Dai B., Lin B., Yang H. Side chain engineering and conjugation enhancement of benzodithiophene and phenanthrenequinioxaline based conjugated polymers for photovoltaic devices // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 2008. – Issue 112. – P. 551-556.
23. Chou H. H. High-performance dye-sensitized solar cells based on 5,6-bis-hexyloxy-benzo[2,1,3]thiadiazole / H. H. Chou, Y. C. Chen, H. J. Huang, T. H. Lee, J. T. Lin, C. Tsai, K. Chen // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22. – Issue 21. – P. 10929-10938.
24. Nagarjuna G. A straightforward route to electron transporting conjugated polymers / G. Nagarjuna, A. Kokil, J. Kumar, D. Venkataraman // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22. – Issue 31. – P. 16091-16094.
25. Ku S. Y. A facile synthesis of low-band-gap donor-acceptor copolymers based on dithieno[3,2-b:2',3'-d]thiophene / S. Y. Ku, C. D. Liman, D. J. Burke, N. D. Treat, J. E Cochran, E. Amir, C. J. Hawker // *Macromolecules.* – 2011. – V. 44. – Issue 24. – P. 9533-9538.
26. Yu J. Correlation of structure and photovoltaic performance of benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene copolymers alternating with different acceptors / J. Yu, B. Zhao, X. Nie, B. Zhou, Y. Li, J. Hai, W. Tang // *New J. Chem.* – 2015. – V. 39. – Issue 3. – P. 2248-2255.
27. Chen L. 5,6-Bis(octyloxy)benzo[c][1,2,5]thiadiazole-bridged dyes for dye-sensitized solar cells with high open-circuit voltage performance / L. Chen, X. Li, W. Ying, X. Zhang, F. Guo, J. Li, J. Hua // *Eur. J. Org. Chem.* – 2013. – V. 2013. – Issue 9. – P. 1770-1780.
28. Van Der Poll T. S. Non-basic high-performance molecules for solution-processed organic solar cells / T. S. Van Der Poll, J. A. Love, T. Q. Nguyen, G. C. Bazan // *Adv. Mater.* – 2012. – V. 24. – Issue 27. – P. 3646-3649.
29. Jeong I. Syntheses and photovoltaic properties of 6-(2-thienyl)-4*H*-thieno[3,2-*b*]indole based conjugated polymers containing fluorinated benzothiadiazole / I. Jeong, S. Chae, A. Yi, J. Kim, H. H. Chun, J. H. Cho, H. Suh // *Polymer.* – 2017. – V. 109. – P. 115-125.
30. Cho N. Facile Synthesis of fluorine-substituted benzothiadiazole-based organic semiconductors and their use in solution-processed small-molecule organic solar cells / N. Cho, K. Song, J. K. Lee, J. Ko // *Chem.—Eur. J.* – 2012. – V. 18. – Issue 36. – P. 11433-11439.
31. Huang Y. Synthesis and photovoltaic properties of two-dimensional copolymers based on novel benzothiadiazole and quinoxaline acceptors with conjugated dithienylbenzothiadiazole

- pendants / Y. Huang, L. Ye, F. Wu, S. Mei, H. Chen, S. Tan // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 2016. – V. 54. – Issue 5. – P. 668-677.
32. Zhang Q. A novel colorimetric and fluorescent sensor for cyanide anions detection based on triphenylamine and benzothiadiazole / Q. Zhang, J. Zhang, H. Zuo, C. Wang, Y. Shen // *Tetrahedron.* – 2016. – V. 72. – Issue 9 – P. 1244-1248.
  33. Dou L. Synthesis of 5H-dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyran as an electron-rich building block for donor–acceptor type low-bandgap polymers / L. Dou, C. C. Chen, K. Yoshimura, K. Ohya, W. H. Chang, J. Gao, Y. Yang // *Macromolecules.* – 2013. – V. 46. – Issue 9. – P. 3384-3390.
  34. Lim Z. B. New moderate bandgap polymers containing alkoxy-substituted-benzo[c][1,2,5]thiadiazole and thiophene-based units / Z. B. Lim, B. Xue, S. Bomma, H. Li, S. Sun, Y. M. Lam, A. C. Grimsdale // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 2011. – V. 49. – Issue 20. – P. 4387-4397.
  35. Zhang Y. Increased open circuit voltage in fluorinated benzothiadiazole-based alternating conjugated polymers / Y. Zhang, S. C. Chien, K. S. Chen, H. L. Yip, Y. Sun, J. A. Davies, A. K. Y. Jen // *Chem. Commun.* – 2011. – V. 47. – Issue 39. – P. 11026-11028.
  36. Park J. S. Synthesis and characterization of carbazole-based copolymers containing benzothiadiazole derivative for polymer light-emitting diodes / J. S. Park, S. H. Jin, Y. S. Gal, J. H. Lee, J. W. Lee // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2012. – V. 567. – Issue 1. – P. 102-109.
  37. Lim S. Z. H. Electrochromic  $\pi$ -conjugated copolymers derived from azulene, fluorene, and dialkyloxybenzothiadiazole / S. Z. H. Lim, W. T. Neo, C. M. Cho, X. Wang, A. Y. X. Tan, H. S. O. Chan, J. Xu // *Aust. J. Chem.* – 2013. – V. 66. – Issue 9. – P. 1048-1056.
  38. Tam T. L. One-pot synthesis of 4,8-dibromobenzo[1,2-c;4,5-c']bis[1,2,5]thiadiazole / T. L. Tam, H. Li, F. Wei, K. J. Tan, C. Kloc, Y. M. Lam, S. G. Mhaisalkar, A. C. Grimsdale // *Org. Lett.* – 2010. – V. 12. – Issue 15. – P. 3340-3343.
  39. Xue S. Chemistry and materials based on 5,5'-bibenzo[c][1,2,5]thiadiazole / S. Xue, S. Liu, F. He, L. Yao, C. Gu, H. Xu, Z. Xie, H. Wu, Y. Ma // *Chem. Commun.* – 2013. – V. 49. – Issue 51. – P. 5730-5732.
  40. Kranthiraja K. New benzodithiophene and benzooxadiazole/benzothiadiazole-based donor–acceptor  $\pi$ -conjugated polymers for organic photovoltaics / K. Kranthiraja, K. Gunasekar, S. Ho Park, I. N. Kang, J. Yong Lee, M. Song, S. H. Jin // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 2016. – V. 54. – Issue 17. – P. 2668-2679.
  41. Akpınar H. Donor–acceptor–donor type conjugated polymers for electrochromic applications: benzimidazole as the acceptor unit / H. Akpınar, A. Balan, D. Baran, E. K. Ünver, L. Toppare // *Polymer.* – 2010. – V. 51. – Issue 26. – P. 6123-6131.

42. Huang N. Ionic covalent organic frameworks: Design of a charged interface aligned on 1D channel walls and its unusual electrostatic functions / N. Huang, P. Wang, M. A. Addicoat, T. Heine, D. Jiang, // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2017. – V. 56. – Issue 18. – P. 4982-4986.
43. Shimada M. Bright solid-state emission of disilane-bridged donor–acceptor–donor and acceptor–donor–acceptor chromophores / M. Shimada, M. Tsuchiya, R. Sakamoto, Y. Yamanoi, E. Nishibori, K. Sugimoto, H. Nishihara // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2016. – V. 55. – Issue 9. – P. 3022-3026.
44. Therien M. J. Novel conjugated materials featuring proquinoidal units / M. J. Therien and K. Susumu // WO2007081991A2. – 2007.
45. Песин В.Г. Исследования в области 2,1,3-тиа- и селенадиазола / В.Г. Песин, В.А. Сергеев, А. М. Халецкий // *Ж. Общ. Хим.* – 1964. – Т. 34. – Вып. 9. – С. 3028 – 3034.
46. Tamayo A. B. Electronic devices using organic small molecule semiconducting compounds / A. B. Tamayo, B. J. A. Caputo, V. C. Hoven // WO2013/123047A1. – 2013.
47. Gutierrez G. D. Red phosphorescence from benzo[2,1,3]thiadiazoles at room temperature / G. D. Gutierrez, G. T. Sazama, T. Wu, M. A. Baldo, T. M. Swager // *J. Org. Chem.* – 2016. – V. 81. – Issue 11. – P. 4789-4796.
48. Song J. Efficient synthesis of dibenzopyran building block and its application in organic photovoltaics / J. Song, Y. Guo, L. Liu, H. Wang, // *Dyes Pigm.* – 2015. – V. 122. – P. 184-191.
49. Lee J. C. Novel organic semiconductor compounds containing benzothiadiazole group, its manufacturing method and organic semiconductor device using the same / J. C. Lee, S. J. Mun, W. S. Sin, S. G. Lee, C. U. Song, W. W. Soh,; H. Y. Woo.: Patent KR2016/31958A. – 2016.
50. Lee J. Green-solvent-processable, dopant-free hole-transporting materials for robust and efficient perovskite solar cells / J. Lee, M. Malekshahi Byranvand, , G. Kang, S. Y. Son, , S. Song, G. W. Kim, T. Park // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – V. 139. – Issue 35. – P. 12175-12181.
51. Kiwamu Y. Method of producing bromine compound / Y. Kiwamu; Y., Eiji // JP2015/117222A.– 2015.
52. Kenichiro O. Reactive compound / O. Kenichiro; Y. Ken // US2015/353583A1.– 2015.
53. Песин В. Г. Исследование в области химии бенз-2,1,3-тиадиазола / В. Г. Песин, А. М. Халецкий, В. А. Сергеев // *Ж. Общ. Хим.* – 1963. – Т. 33. – С. 949.
54. Heiskanen J. P. Synthesis of benzothiadiazole derivatives by applying C–C cross-couplings / J. P. Heiskanen, P. Vivo, N. M. Saari, T. I. Hukka, T. Kastinen, K. Kaunisto, O. E. Hormi // *J. Org. Chem.* – 2016. – V. 81. – Issue 4. – P. 1535-1546.

55. Nazim M. Asymmetric, efficient  $\pi$ -conjugated organic semiconducting chromophore for bulk-heterojunction organic photovoltaics / M. Nazim, S. Ameen, M. S. Akhtar, H. S. Shin // *Dyes Pigm.* – 2018. – V. 149. – P. 141-148.
56. Li G. 5-Alkyloxy-6-fluorobenzo[c][1,2,5]thiadiazole-and silafluorene-based D–A alternating conjugated polymers: synthesis and application in polymer photovoltaic cells / G. Li, C. Kang, X. Gong, J. Zhang, C. Li, Y. Chen, Z. Bo // *Macromolecules.* – 2014. – V. 47. – Issue 14. – P. 4645-4652.
57. Li G. 5,6-Difluorobenzothiadiazole and silafluorene based conjugated polymers for organic photovoltaic cells / G. Li, C. Kang, X. Gong, J. Zhang, W. Li, C. Li, Z. Bo // *J. Mater. Chem C.* – 2014. – V. 2. – Issue 26. – P. 5116-5123.
58. Brown C. T. Fluoro monomers, oligomers, and polymers for inks and organic electronic devices / C. T. Brown, E. E. Sheina, T. Xu // US2012/152357A1. – 2012.
59. Shi Q. KO<sup>t</sup>Bu-initiated aryl C–H iodination: a powerful tool for the synthesis of high electron affinity compounds / Q. Shi, S. Zhang, J. Zhang, V. F. Oswald, A. Amassian, S. R. Marder, S. B. Blakey // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – V. 138. – Issue 12. – P. 3946-3949.
60. Chen Z. Low band-gap conjugated polymers with strong interchain aggregation and very high hole mobility towards highly efficient thick-film polymer solar cells / Z. Chen, P. Cai, J. Chen, X. Liu, L. Zhang, L. Lan, Y. Cao // *Adv. Mater.* – 2014. – V. 26. – Issue 16. – P. 2586-2591.
61. Tena A. Polymeric films based on blends of 6FDA–6FpDA polyimide plus several copolyfluorenes for CO<sub>2</sub> separation / A. Tena, R. Vazquez-Guilló, A. Marcos-Fernández, A. Hernández, R. Mallavia // *RSC Adv.* – 2015. – V. 5. – Issue 52. – P. 41497-41505.
62. Shen P. Synthesis and photovoltaic properties of 4,9-dithien-2'-yl-2,1,3-naphthothiadiazole-based DA copolymers / P. Shen, H. Bin, L. Chen, Z. G. Zhang, Y. Li // *Polymer.* – 2015. – V. 79. – P. 119-127.
63. Wudarczyk J. Dicyanobenzothiadiazole Derivatives Possessing Switchable Dielectric Permittivities / J. Wudarczyk, G. Papamokos, T. Marszalek, T. Nevolianis, D. Schollmeyer, W. Pisula, K. Müllen // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2017. – V. 9. – Issue 24. – P. 20527-20535.
64. Susumu K. Potentiometric, electronic structural, and ground-and excited-state optical properties of conjugated bis[(porphinato)zinc(II)] compounds featuring proquinoidal spacer units / K. Susumu, T. V. Duncan, M. J. Therien // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – Issue 14. – P. 5186-5195.
65. Susumu K. Two-photon absorption properties of proquinoidal DAD and ADA quadrupolar chromophores / K. Susumu, J. A. Fisher, J. Zheng, D. N. Beratan, A. G. Yodh, M. J. Therien // *J. Phys. Chem. A.* – 2011. – V. 115. – Issue 22. – P. 5525-5539.

66. Hwang D. H. Organic semiconductor compound, manufacturing method thereof, and organic electronic device that contains it / D. H. Hwang, J. H. Kim, H. W. Kim, J. M. Im // KR101495152B1. – 2015.
67. Hasegawa T. Thiadiazole-fused Quinoxalineimide as an Electron-deficient Building Block for N-type Organic Semiconductors / T. Hasegawa, M. Ashizawa, K. Aoyagi, H. Masunaga, T. Hikima, H. Matsumoto // *Org.Lett.* – 2017. – V. 19. – Issue 12. – P. 3275-3278.
68. Dallos T. Thiadiazoloquinoxalines: tuning physical properties through smart synthesis / T. Dallos, M. Hamburger, M. Baumgarten // *Org.Lett.* – 2011. – V. 13. – Issue 8. – P. 1936-1939.
69. Keshtov M. L. New electron-accepting quinoxalinothiadiazole-containing heterocycles as promising building blocks for organic optoelectronic devices / M. L. Keshtova, I. O. Konstantinov, M. M. Krayushkin, S. A. Kuklin, S. M. Masoud, S. N. Osipov, A. R. Khokhlov // *Doklady Chem.* – 2016. – V. 468. – № 2. – P. 202-207.
70. Tam T. L. D. From benzobisthiadiazole, thiadiazoloquinoxaline to pyrazinoquinoxaline based polymers: effects of aromatic substituents on the performance of organic photovoltaics / T. L. D. Tam, T. Salim, H. Li, F. Zhou, S. G. Mhaisalkar, H. Su, A. C. Grimsdale // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22. – Issue 35. – P. 18528-18534.
71. Zhang G. Low bandgap EDOT-quinoxaline and EDOT-thiadiazol-quinoxaline conjugated polymers: Synthesis, redox, and photovoltaic device / G. Zhang, Fu Yingying, Q. Zhang, Z. Xie // *Polymer* – 2010. – V. 51. – Issue 11. – P. 2313-2319.
72. Yamashita Y. Synthesis and properties of benzobis(thiadiazole) with nonclassical  $\pi$ -electron ring systems / Y. Yamashita, K. Ono, M. Tomura, S. Tanaka // *Tetrahedron*. – 1997. – V. 53. – Issue 29. – P. 10169-10178.
73. Ono K. Benzobis (thiadiazole) mit hypervalenten schwefelatomen: neuartige heterocyclen mit hohen elektronenaffinitäten und kurzen intermolekularen Abständen zwischen Heteroatomen / K. Ono, S. Tanaka, Y. Yamashita // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 1994. – V. 106. – Issue 19. – P. 2030-2032.
74. Bhanvadia V. J. Synthesis, photophysical, electrochemical and single-crystal x-ray diffraction study of (Z)-2-phenyl-3-(5-(4-(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-7-yl)thiophen-2-yl)acrylonitrile / V. J. Bhanvadia, H. A. Patel, N. N. Sharma, A. L. Patel // *Synth. Commun.* – 2016. – V. 46. – Issue 12. – P. 1052-1061.
75. Zhao J. A difluorobenzoxadiazole building block for efficient polymer solar cells / J. Zhao, Y. Li, A. Hunt, J. Zhang, H. Yao, Z. Li, H. Yan // *Adv. Mater.* – 2016. – V. 28. – Issue 9. – P. 1868-1873.

76. Jiang J. M. Crystalline low-band gap polymers comprising thiophene and 2,1,3-benzoxadiazole units for bulk heterojunction solar cells / J. M. Jiang, P. A. Yang, T. H. Hsieh, K. H. Wei // *Macromolecules*. – 2011. – V. 44. – Issue 23. – P. 9155-9163.
77. Jiang J. M. Synthesis, characterization, and photovoltaic properties of a low-bandgap copolymer based on 2,1,3-benzoxadiazole / J. M. Jiang, P. A. Yang, H. C. Chen, K. H. Wei // *Chem. Commun.* – 2011. – V. 47. – Issue 31. – P. 8877-8879.
78. Behramand B. 2,1,3-Benzoxadiazole and 2,1,3-benzothiadiazole-based fluorescent compounds: synthesis, characterization and photophysical/electrochemical properties / B. Behramand, F. Molin, H. Gallardo // *Dyes Pigm.* – 2012. – V. 95. – Issue 3. – P. 600-605.
79. Huang S. C. Simultaneous substitution of silicon and fluorine atom on donor–acceptor copolymers for photovoltaic applications / S. C. Huang, C. H. Yang, Y. Y. Chuang, T. L. Wang // *Macromol. Chem. Phys.* – 2017. – V. 218. – Issue 7. – P. 1600410.
80. Yoshimura K. Polymer compound / K. Yoshimura, K. Oya. // CN105439976A. – 2016.
81. Do T. T. Effect of the number of thiophene rings in polymers with 2,1,3-benzoxadiazole core on the photovoltaic properties / T. T. Do, Y. E. Ha, J. H. Kim // *Org. Electronics*. – 2013. – V. 14. – Issue 10. – P. 2673-2681.
82. Pilgram K. Synthesis of benzofurazancarbonitriles / K. Pilgram, M. Zupan // *J. Heterocycl. Chem.* – 1974. – V. 11. – Issue 5. – P. 813-814.
83. Blouin N. Toward a rational design of poly(2,7-carbazole) derivatives for solar cells / N. Blouin, A. Michaud, D. Gendron, S. Wakim, E. Blair, R. Neagu-Plesu, M. Leclerc // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – Issue 2. – P. 732-742.
84. Coombs B. A. Photophysical property trends for a homologous series of bis-ethynyl-substituted benzochalcogendiazoles / B. A. Coombs, B. D. Lindner, R. M. Edkins, F. Rominger, A. Beeby, U. H. Bunz // *New J. Chem.* – 2012. – V. 36. – Issue 3. – P. 550-553.
85. He R. Conjugated copolymer–photosensitizer molecular hybrids with broadband visible light absorption for efficient light-harvesting and enhanced singlet oxygen generation / R. He, M. Hu, T. Xu, C. Li, C. Wu, X. Guo, Y. Zhao // *J. Mater. Chem. C*. – 2015. – V. 3. – Issue 5. – P. 973-976.
86. Yan H. Fluorinated benzoxadiazole-based donor-acceptor polymers for electronic and photonic applications / H. Yan, J. Zhao // WO2017/97246A1. – 2017.
87. Moje W. The Structure of two new dibromobenzofurazan oxides from the dehydrobromination of tetrabromotetrahydrobenzofurazan oxide // *J. Org. Chem.* – 1964. – V. 29. – Issue 12. – P. 3722-3723.
88. Boulton A. J. Heterocyclic rearrangements. Part X. A generalised monocyclic rearrangement / A. J. Boulton, A. R. Katritzky, A. M. Hamid // *J. Chem. Soc. C: Org.* – 1967. – P. 2005-2007.

89. Mondal S. Effects of donor and acceptor units attached with benzoselenadiazole: optoelectronic and self-assembling patterns / S. Mondal, M. Konda, B. Kauffmann, M. K. Manna, A. K. Das // *Cryst. Growth Des.* – 2015. – V. 15. – Issue 11. – P. 5548-5554.
90. Yang R. Synthesis and optical and electroluminescent properties of novel conjugated copolymers derived from fluorene and benzoselenadiazole / R. Yang, R. Tian, Q. Hou, W. Yang, Y. Cao // *Macromolecules.* – 2003. – V. 36. – Issue 20. – P. 7453-7460.
91. Yang W. Iodine atom and substituted bis-fluorophenyl monomer preparation conjugated to the heterocycles / W. Yang, W. Zhong, B. Zhang, F. Huang, C. Yong // CN104610178B. – 2018.
92. S. Xiaoxia. Synthesis and characterization of conjugated polymers based on benzoselenadiazole / S. Xiaoxia, L. Xiaolong, H. Yu // *Asian J. Chem.* – 2015. – V. 27. – Issue 7. – P. 2427-2430.
93. Garrett G. E. Chalcogen bonding in solution: interactions of benzotelluradiazoles with anionic and uncharged Lewis bases / G. E. Garrett, G. L. Gibson, R. N. Straus, D. S. Seferos, M. S. Taylor // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – V. 137. – Issue 12. – P. 4126-4133.
94. Liu Z. Effect of single atom substitution in benzochalcogendiazole acceptors on the performance of ternary memory devices / Z. Liu, J. He, H. Zhuang, H. Li, N. Li, D. Chen, L. Wang // *J. Mater. Chem. C.* – 2015. – V. 3. – Issue 35. – P. 9145-9153.
95. Bird C. W. 2,1,3-Benzoselenadiazoles as intermediates in o-phenylenediamine synthesis / C. W. Bird, G. W. H. Cheeseman, A. Sarsfield // *J. Chem. Soc. (Resumed).* – 1963. – P. 4767-4770.
96. Lafia I. Compounds containing electron rich and electron deficient regions and their use in organic electronic applications / I. Lafia, S. M. Tate, C. Haug; M. Gillian, A. B. Senanayake, K. Jiefudiya; A. I. A. Rahman // CN105531280A. – 2016.
97. Yang J. High-efficiency saturated red emitting polymers derived from fluorene and naphthoselenadiazole / J. Yang, C. Jiang, Y. Zhang, R. Yang, W. Yang, Q. Hou, Y. Cao // *Macromolecules.* – 2004. – V. 37. – Issue 4. – P. 1211-1218.
98. Prima D. O. Halogenated(F,Cl)1,3-benzodiazoles, 1,2,3-benzotriazoles, 2,1,3-benzothia(selena)diazoles and 1,4-benzodiazines inducing Hep2 cell apoptosis / D. O. Prima, E. V. Vorontsova, A. G. Makarov, A. Y. Makarov, I. Y. Bagryanskaya, T. F. Mikhailovskaya, A. V. Zibarev // *Mend. Commun.* – 2017. – V. 27. – Issue 5. – P. 439-442.
99. Tsubata Y. Single-component organic conductors based on neutral radicals containing the pyrazino-TCNQ skeleton / Y. Tsubata, T. Suzuki, T. Miyashi, Y. Yamashita // *J. Org. Chem.* – 1992. – V. 57. – Issue 25. – P. 6749-6755.

100. Wu Z. F. Influence of the auxiliary acceptor on the absorption response and photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells / Z. Wu, X. Li, J. Li, J. Hua, H. Ågren, H. Tian // *Chem.–An Asian J.* – 2014. – V. 9. – Issue 12. – P. 3549-3557.
101. Sun Y. High-mobility low-bandgap conjugated copolymers based on indacenodithiophene and thiadiazolo [3,4-c]pyridine units for thin film transistor and photovoltaic applications / Y. Sun, S. C. Chien, H. L. Yip, Y. Zhang, K. S. Chen, D. F. Zeigler, A. K. Y. Jen // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V. 21. – Issue 35. – P. 13247-13255.
102. Zhao H. Two novel ambipolar donor–acceptor type electrochromic polymers with the realization of RGB (red-green-blue) display in one polymer / H. Zhao, D. Tang, J. Zhao, M. Wang, J. Dou // *RSC Adv.* – 2014. – V. 4. – Issue 106. – P. 61537-61547.
103. Zhou H. Enhanced photovoltaic performance of low-bandgap polymers with deep LUMO levels / H. Zhou, L. Yang, S. C. Price, K. J. Knight, W. You // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2010. – V. 122. – Issue 43. – P. 8164-8167.
104. Buckman B. O. Anti-fibrotic pyridines / B. O. Buckman, J. N. Beamond, J. Y. Ramphal, K. Emayan, S. D. Seiwert // US2014/94456A1.– 2014.
105. Ying W. Synthesis and photovoltaic properties of new [1,2,5]thiadiazolo[3,4-c]pyridine-based organic Broadly absorbing sensitizers for dye-sensitized solar cells / W. Ying, X. Zhang, X. Li, W. Wu, F. Guo, J. Li, J. Hua // *Tetrahedron.* – 2014. – V. 70. – Issue 25. – P. 3901-3908.
106. Tamayo A. B. Organic semiconducting compounds for use in organic electronic devices / A. B. Tamayo, C. V. Hoven, T. K. Wood, B. Smith // WO2013/123508A2.– 2013.
107. Joji O.  $\pi$ -Electron conjugated polymer having excellent thermal stability and lower band gap and org. semiconductor and organic semiconductor device using same / O. Joji, H. Hiroshi, M. Yasushi, F. Akio, S. Hiromasa, F. Takashi // JP 2013237813. – 2013.
108. Shigehiro T. Novel 10,13-disubstituted dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazines and their platinum (II) complexes: highly luminescent ICT-type fluorophores based on D–A–D structures / T. Shigehiro, S. Yagi, T. Maeda, H. Nakazumi, H. Fujiwara, Y. Sakurai // *Tetrahedron Lett.* – 2014. – V. 55. – Issue 37. – P. 5195-5198.
109. Fukuzumi M. Synthesis of ortho-phenylenebis(guanidine)derivatives with potential chirality / M. Fukuzumi, W. Nakanishi, T. Ishikawa, T. Kumamoto // *Helv. Chim. Acta.* – 2014. – V. 97. – Issue 11. – P. 1453-1468.
110. Chen M. Block copolymers containing organic semiconductor segments by RAFT polymerization / M. Chen, M. Häussler, G. Moad, E. Rizzardo // *Org. Biomol. Chem.* – 2011. – V. 9. – Issue 17. – P. 6111-6119.
111. Kato S. Strongly red-fluorescent novel donor– $\pi$ -bridge–acceptor– $\pi$ -bridge–donor (D– $\pi$ –A– $\pi$ –D) type 2,1,3-benzothiadiazoles with enhanced two-photon absorption cross-sections / S. I.

- Kato, T. Matsumoto, T. Ishi-i, T. Thiemann, M. Shigeiwa, H. Gorohmaru, S. Mataka // *Chem. Commun.* – 2004. – V. 20. – P. 2342-2343.
112. Ku S. Y. Surface patterning with fluorescent molecules using click chemistry directed by scanning electrochemical microscopy / S. Y. Ku, K. T. Wong, A. J. Bard // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – Issue 8. – C. 2392-2393.
  113. Tsai M. C. A large, ultra-black, efficient and cost-effective dye-sensitized solar module approaching 12% overall efficiency under 1000 lux indoor light / M. C. Tsai, C. L. Wang, C. W. Chang, C. W. Hsu, Y. H. Hsiao, C. L. Liu, C. Y. Lin // *J. Mater. Chem. A*. – 2018– V. 6. – Issue 5. – P. 1995-2003.
  114. Rachwal S. Highly fluorescent and photo-stable chromophores for enhanced solar harvesting / S. Rachwal, P. Wang, B. Rachwal, H. Zhang; M. Yamamoto // US2013/74927A1. – 2013.
  115. Balaji G. Thiadiazole fused indolo[2,3-a]carbazole based oligomers and polymer / G. Balaji, W. L. Shim, M. Parameswaran, S. Valiyaveetil // *Org. Lett.* – 2009. – V. 11. – Issue 19. – P. 4450-4453.
  116. Kato S. Novel 2,1,3-benzothiadiazole-based red-fluorescent dyes with enhanced two-photon absorption cross-sections / S. I. Kato, T. Matsumoto, M. Shigeiwa, H. Gorohmaru, S. Maeda, T. Ishi-i, S. Mataka // *Chem.—Eur. J.* – 2006. – V. 12. – Issue 8. – P. 2303-2317.
  117. Zhang X. Benzo-2,1,3-thiadiazole-based, highly dichroic fluorescent dyes for fluorescent host-guest liquid crystal displays / X. Zhang, H. Gorohmaru, M. Kadowaki, T. Kobayashi, T. Ishi-i, T. Thiemann, S. Mataka // *J. Mater. Chem.* – 2004. – V. 14. – Issue 12. – P. 1901-1904.
  118. Kempf J. Metal-organic synthetic transporters (MOST): efficient chloride and antibiotic transmembrane transporters / J. Kempf, A. R. Schmitzer // *Chem.—Eur. J.* – 2017. – V. 23. – Issue 26. – P. 6441-6451.
  119. Stoessel P. 2,1,3-Benzothiadiazoles for use as electronic active components / P. Stoessel, A. Parham, H. Vestweber, H. Spreitzer // WO 2004002970 A1. – 2004.
  120. Liu T. Naphthothiadiazole-based near-infrared emitter with a photoluminescence quantum yield of 60% in neat film and external quantum efficiencies of up to 3.9% in nondoped OLEDs / T. Liu, L. Zhu, C. Zhong, G. Xie, S. Song, J. Fang, C. Yang // *Adv. Funct. Mater.* – 2017. – V. 27. – Issue 12. – P. 1606384.
  121. Yasuda T. Synthesis, characterization, and optical and electrochemical properties of new 2,1,3-benzoselenadiazole-based CT-type copolymers / T. Yasuda, T. Imase, T. Yamamoto // *Macromolecules*. – 2005. – V. 38. – Issue 17. – P. 7378-7385.
  122. Cheng W. A multifunctional nanoplatfrom against multidrug resistant cancer: merging the best of targeted chemo/gene/photothermal therapy / W. Cheng, J. Nie, N. Gao, G. Liu, W. Tao, X. Xiao, L. Mei // *Adv. Funct. Mater.* – 2017. – V. 27. – Issue 45. – P. 1704135.

123. Keerthi A. Architectural influence of carbazole push–pull–pull dyes on dye sensitized solar cells / A. Keerthi, D. Sriramulu, Y. Liu, C. T. Y. Timothy, Q. Wang, S. Valiyaveetil // *Dyes Pigm.* – 2013. – V. 99. – Issue 3. – P. 787-797.
124. Shinichiro I. Fluorescent dye / I. Shinichiro, M. Shuntaro, S. Shingo // JP2016/196608A. – 2016.
125. Zhang X. Molecular engineering of potent sensitizers for very efficient light harvesting in thin-film solid-state dye-sensitized solar cells / X. Zhang, Y. Xu, F. Giordano, M. Schreier, N. Pellet, Y. Hu, H. Tian // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – V. 138. – Issue 34. – P. 10742-10745.
126. Zhou P. Improved photovoltaic performance of star-shaped molecules with a triphenylamine core by tuning the substituted position of the carbazolyl unit at the terminal / P. Zhou, D. Dang, M. Xiao, Q. Wang, J. Zhong, H. Tan, W. Zhu // *J. Mater. Chem. A.* – 2015. – V. 3. – Issue 20. – P. 10883-10889.
127. Tang T. Regiospecific protonation of organic chromophores / T. Tang, T. Lin, F. Wang, C. He // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2016. – V. 18. – Issue 28. – P. 18758-18766.
128. Liang L. Influence of moiety sequence on the performance of small molecular photovoltaic materials / L. Liang, J. T. Wang, X. Xiang, J. Ling, F. G. Zhao, W. S. Li // *J. Mater. Chem. A.* – 2014. – V. 2. – Issue 37. – P. 15396-15405.
129. Wang G. Comparative study on N,N-di-p-tolylaniline-based D- $\pi$ -A1- $\pi$ -A2 sensitizers by tuning the auxiliary acceptor for dye-sensitized solar cells / G. Wang, Z. Liu, Y. Deng, L. Xie, S. Tan // *Dyes Pigm.* – 2017. – V. 145. – P. 427-435.
130. Sonar P. N-type materials and organic electronic devices / P. Sonar, R. Yee Cheong Shin Koy Sien, Z. Chen, K. Haw Ong, Ng. Ging Meng, A. Zen // US2012/298976A1. – 2012.
131. El-Shehawy A. A. Alternating copolymers based on 2,1,3-benzothiadiazole and hexylthiophene: positioning effect of hexyl chains on the photophysical and electrochemical Properties / A. A. El-Shehawy, N. I. Abdo, A. A. El-Barbary, J. S. Lee // *Eur. J. Org. Chem.* – 2011. – V. 2011. – Issue 25. – P. 4841-4852.
132. Stalder R. Variable-gap conjugated oligomers grafted to CdSe nanocrystals / R. Stalder, D. Xie, R. Zhou, J. Xue, J. R. Reynolds, K. S. Schanze // *Chem. Mater.* – 2012. – V. 24. – Issue 16. – P. 3143-3152.
133. Jiu Y. White Electroluminescence with simultaneous three-color emission from a four-armed star-shaped single-polymer system / Y. Jiu, J. Wang, C. Liu, W. Lai, L. Zhao, X. Li, W. Huang // *Chin. J. Chem.* – 2015. – V. 33. – Issue 8. – P. 873-880.
134. Bao Q. Comparison of two strategies to improve organic ternary memory performance: 3-Hexylthiophene linkage and fluorine substitution / Q. Bao, H. Li, Y. Li, J. He, Q. Xu, N. Li, J. Lu // *Dyes Pigm.* – 2016. – V. 130. – P. 306-313.

135. Padhy H. Synthesis and applications of main-chain Ru (II) metallo-polymers containing bis-terpyridyl ligands with various benzodiazole cores for solar cells / H. Padhy, D. Sahu, I. H. Chiang, D. Patra, D. Kekuda, C. W. Chu, H. C. Lin // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V. 21. – Issue 4. – P. 1196-1205.
136. Song C. CO<sub>2</sub> adsorption of three isostructural metal–organic frameworks depending on the incorporated highly polarized heterocyclic moieties / C. Song, Y. Ling, L. Jin, M. Zhang, D. L. Chen, Y. He // *Dalton Trans.* – 2016. – V. 45. – Issue 1. – P. 190-197.
137. Liu X. Y. Self-directed orientation of molecular columns based on n-type hexaazatrinaphthylenes (HATNAs) for electron transport / X. Y. Liu, T. Usui, J. Hanna // *Chem.—Eur. J.* – 2014. – V. 20. – Issue 44. – P. 14207-14212.
138. Zhu Y. Y. Poly (3-hexylthiophene)-block-poly(5,8-di-p-tolylquinoxaline-2,3-diyl)conjugated rod–rod copolymers: one pot synthesis, self-assembly and highly selective sensing of cobalt // *RSC Adv.* – 2014. – V. 4. – Issue 76. – P. 40241-40250.
139. Zhang W. Q. Robust metal–organic framework containing benzoselenadiazole for highly efficient aerobic cross-dehydrogenative coupling reactions under visible light / W. Q. Zhang, Q. Y. Li, Q. Zhang, Y. Lu, H. Lu, W. Wang, X. J. Wang // *Inorg. Chem.* – 2016. – V. 55. – Issue 3. – P. 1005-1007.
140. Zhou H. New cyano-substituted organic dyes containing different electrophilic groups: aggregation-induced emission and large two-photon absorption cross section / H. Zhou, W. Huang, L. Ding, S. Cai, X. Li, B. Li, J. Su // *Tetrahedron.* – 2014. – V. 70. – Issue 39. – P. 7050-7056.
141. Jones C. Synthesis and Properties of Semiconducting Bispyrrolothiophenes for Organic Field-Effect Transistors / C. Jones, D. Boudinet, Y. Xia, M. Denti, A. Das, A. Facchetti, T. G. Driver // *Chem.—Eur. J.* – 2014. – V. 20. – Issue 20. – P. 5938-5945.
142. Mondal Yang X. Phenothiazine derivatives-based D– $\pi$ –A and D–A– $\pi$ –A organic dyes for dye-sensitized solar cells / X. Yang, J. Zhao, L. Wang, J. Tian, L. Sun // *RSC Adv.* – 2014. – V. 4. – Issue 46. – P. 24377-24383.
143. Häussler M. Benzothiadiazole-containing pendant polymers prepared by RAFT and their electro-optical properties / M. Häussler, Y. P. Lok, M. Chen, J. Jasieniak, R. Adhikari, S. P. King, E. Rizzardo // *Macromolecules.* – 2010. – V. 43. – Issue 17. – P. 7101-7110.
144. Su J. Giant amplification of photoswitching by a few photons in fluorescent photochromic organic nanoparticles / J. Su, T. Fukaminato, J. P. Placial, T. Onodera, R. Suzuki, H. Oikawa, R. Métivier // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2016. – V. 55. – Issue 11. – P. 3662-3666.
145. Yao L. Highly efficient near-infrared organic light-emitting diode based on a butterfly-shaped donor–acceptor chromophore with strong solid-state fluorescence and a large proportion of

- radiative excitons / L. Yao, S. Zhang, R. Wang, W. Li, F. Shen, B. Yang, Y. Ma // *Angew. Chem. Int. Ed.*, – 2014. – V. 126. – Issue 8. – P. 2151-2155.
146. Liang A. Benzosenadiazole-based donor-acceptor small molecule: Synthesis, aggregation-induced emission and electroluminescence / A. Liang, H. Wang, Y. Chen, X. Zheng, T. Cao, X. Yang, F. Huang // *Dyes Pigm.* – 2018. – V. 149. – P. 399-406.
  147. Geng Y. Electronic tuning effects via  $\pi$ -linkers in tetrathiafulvalene-based dyes / Y. Geng, F. Pop, C. Yi, N. Avarvari, M. Grätzel, S. Decurtins, S. X. Liu // *New J. Chem.* – 2014. – V. 38. – Issue 7. – P. 3269-3274.
  148. Hua Y. New simple panchromatic dyes based on thiadiazolo[3,4-c]pyridine unit for dye-sensitized solar cells / Y. Hua, H. Wang, X. Zhu, A. Islam, L. Han, C. Qin, W. K. Wong // *Dyes Pigm.* – 2014. – V. 102. – P. 196-203.
  149. Welch G. C. A modular molecular framework for utility in small-molecule solution-processed organic photovoltaic devices / G. C. Welch, L. A. Perez, C. V. Hoven, Y. Zhang, X. D. Dang, A. Sharenko, G. C. Bazan // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V. 21. – Issue 34. – P. 12700-12709.
  150. Hua Y. Effects of various  $\pi$ -conjugated spacers in thiadiazole[3,4-c]pyridine-cored panchromatic organic dyes for dye-sensitized solar cells / Y. Hua, J. He, C. Zhang, C. Qin, L. Han, J. Zhao, X. Zhu // *J. Mater. Chem. A.* – 2015. – V. 3. – Issue 6. – P. 3103-3112.
  151. Wang B. A Membrane-intercalating conjugated oligoelectrolyte with high-efficiency photodynamic antimicrobial activity / B. Wang, M. Wang, A. Mikhailovsky, S. Wang, G. C. Bazan // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2017. – V. 56. – Issue 18. – P. 5031-5034.
  152. Adachi Y. Synthesis of organic photosensitizers containing dithienogermole and thiadiazolo[3,4-c]pyridine units for dye-sensitized solar cells / Y. Adachi, Y. Ooyama, N. Shibayama, J. Ohshita // *Dalton Trans.* – 2016. – V. 45. – Issue 35. – P. 13817-13826.
  153. Zhang W. Benzotriazine thiophene compounds and preparation and use / W. Zhang, C. Fang, Y. W. Zhang, Q. Liu, X. D. Li // CN103288848B. – 2016.
  154. Welch G. C. Lewis acid adducts of narrow band gap conjugated polymers / G. C. Welch, G. C. Bazan // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133. – Issue 12. – P. 4632-4644.
  155. Wong W. Y. Synthesis, characterization and photovoltaic properties of a low-bandgap platinum (II) polyyne functionalized with a 3,4-ethylenedioxythiophene-benzothiadiazole hybrid spacer / W. Y. Wong, X. Wang, H. L. Zhang, K. Y. Cheung, M. K. Fung, A. B. Djurišić, W. K. Chan // *J. Organomet. Chem.* – 2008. – V. 693. – Issue 24. – P. 3603-3612.
  156. Yuan L. Small molecules incorporating regioregular oligothiophenes and fluorinated benzothiadiazole groups for solution-processed organic solar cells // *J. Mater. Chem. C.* – 2014. – V. 2. – Issue 29. – P. 5842-5849.

157. Neo W. T. Effects of fluorination on the electrochromic performance of benzothiadiazole-based donor–acceptor copolymers / W. T. Neo, K. H. Ong, T. T. Lin, , S. J. Chua, J. Xu // *J. Mater. Chem. C.* – 2015. – V. 3. – Issue 21. – P. 5589-5597.
158. Jheng J. F. Influences of the Non-Covalent Interaction Strength on Reaching High Solid-State Order and Device Performance of a Low Bandgap Polymer with Axisymmetrical Structural Units / J. F. Jheng, Y. Y. Lai, J. S. Wu, Y. H. Chao, C. L. Wang, C. S. Hsu // *Adv. Mater.* – 2013. – V. 25. – Issue 17. – P. 2445-2451.
159. Jia X. Efficient quasi-solid-state dye-sensitized solar cells based on organic sensitizers containing fluorinated quinoxaline moiety // *J. Mater. Chem. A.* – 2014. – V. 2. – Issue 45. – P. 19515-19525.
160. Lee J. Two-dimensionally extended  $\pi$ -conjugation of donor–acceptor copolymers via oligothieryl side chains for efficient polymer solar cells / J. Lee, J. H. Kim, B. Moon, H. G. Kim, M. Kim, J. Shin, K. Cho // *Macromolecules.* – 2015. – V. 48. – Issue 6. – P. 1723-1735.
161. Zaborova E. Thiazole as a weak electron-donor unit to lower the frontier orbital energy levels of donor–acceptor alternating conjugated materials / E. Zaborova, P. Chávez, R. Bechara, P. Lévêque, T. Heiser, S. Méry, N. Leclerc // *Chem. Commun* – 2013. – V. 49. – Issue 85. – P. 9938-9940.
162. Li Z. Electrochromic devices and thin film transistors from a new family of ethylenedioxythiophene based conjugated polymers / Z. Li, Y. Zhang, A. L. Holt, B. P. Kolasa, J. G. Wehner, A. Hampp, D. E. Morse // *New J. Chem.* – 2011. – V. 35. – Issue 6. – P. 1327-1334.
163. Chen L. Color tuning of novel 2,1,3-naphthothiadiazole and 2,1,3-benzoselenadiazole based DAD' type dopants to realize highly efficient saturated red emission in non-polar solvents / L. Chen, L. Wang, X. Jing, F. Wang // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V. 21. – Issue 28. – P. 10265-10267.
164. Pati P. B. Benzooxadiazole-based D–A–D co-oligomers: Synthesis and electropolymerization / P. B. Pati, S. Das, S. S. Zade // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 2012. – V. 50. – Issue 19. – P. 3996-4003.
165. Poverenov E. Unusual doping of donor–acceptor-type conjugated polymers using lewis acids / E. Poverenov, N. Zamoshchik, A. Patra, Y. Ridelman, M. Bendikov // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136. – Issue 13. – P. 5138-5149.
166. Wang Y. Significant enhancement of polymer solar cell performance via side-chain engineering and simple solvent treatment / Y. Wang, Y. Liu, S. Chen, R. Peng, Z. Ge // *Chem. Mater.* – 2013. – V. 25. – Issue 15. – P. 3196-3204.

167. Goker S. 2,1,3-Benzooxadiazole, thiophene and benzodithiophene based random copolymers for organic photovoltaics: thiophene versus thieno[3,2-*b*]thiophene as  $\pi$ -conjugated linkers / S. Goker, G. Hizalan, E. Aktas, S. Kutkan, A. Cirpan, L. Toppare // *New J. Chem.* – 2016. – V. 40. – Issue 12. – P. 10455-10464.
168. Liu B. [2,1,3]Benzoselenadiazole photovoltaic material as well as preparation method and application thereof / B. Liu, Y. Chen, X. Wang, G. Wang, J. Liu; X. Hu, M. He, S. Zhou // CN107286176A. – 2017.
169. Kawabata K. Optical activity of heteroaromatic conjugated polymer films prepared by asymmetric electrochemical polymerization in cholesteric liquid crystals: structural function for chiral induction / K. Kawabata, M. Takeguchi, H. Goto // *Macromolecules.* – 2013. – V. 46. – Issue 6. – P. 2078-2091.
170. M. J. Ingleson, M. L. Turner, D. L. Crossley, D. L. Borylated. Borylated compounds: Patent WO2015/189627A1. – 2015.
171. Cai P. An extended  $\pi$ -conjugated area of electron-donating units in D–A structured polymers towards high-mobility field-effect transistors and highly efficient polymer solar cells / P. Cai, Z. Chen, L. Zhang, J. Chen, Y. Cao // *J. Mater. Chem. C.* – 2017. – V. 5. – Issue 11. – P. 2786-2793.
172. Liu F. Naphthalene diimide and benzothiadiazole copolymer acceptor for all-polymer solar cells with improved open-circuit voltage and morphology / F. Liu, H. Li, Y. Wu, C. Gu, H. Fu // *RSC Adv.* – 2015. – V. 5. – Issue 112. – P. 92151-92158.
173. Lee T. H. Correlation of intermolecular packing distance and crystallinity of DA polymers according to  $\pi$ -spacer for polymer solar cells / T. H. Lee, M. H. Choi, S. J. Jeon, D. K. Moon // *Polymer.* – 2016. – V. 99. – P. 756-766.
174. Wang L. Structural design principle of small-molecule organic semiconductors for metal-free, visible-light-promoted photocatalysis / L. Wang, W. Huang, R. Li, D. Gehrig, P. W. Blom, K. Landfester, K. A. Zhang // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2016. – V. 55. – Issue 33. – P. 9783-9787.
175. Toksabay S. Thieno[3,2-*b*]thiophene as  $\pi$ -bridge at different acceptor systems for electrochromic applications / S. Toksabay, S. O. Hacioglu, N. A. Unlu, A. Cirpan, L. Toppare // *Polymer.* – 2014. – V. 55. – Issue 14. – P. 3093-3099.
176. Velusamy M. Benzo[1,2,5]selenadiazole bridged amines: electro-optical properties / M. Velusamy, K. J. Thomas, J. T. Lin, Y. S. Wen // *Tetrahedron Lett.* – 2005. – T=V. 46. – Issue 44. – P. 7647-7651.
177. Yang R. Deep-red electroluminescent polymers: synthesis and characterization of new low-band-gap conjugated copolymers for light-emitting diodes and photovoltaic devices / R. Yang,

- R. Tian, J. Yan, Y. Zhang, J. Yang, Q. Hou, Y. Cao // *Macromolecules*. – 2005. – V. 38. – Issue 2. – P. 244-253.
178. Shaker M. A facile method to synthesize [A'(D'AD)2]-based push-pull small molecules for organic photovoltaics / M. Shaker, J. H. Lee, C. K. Trinh, W. Kim, K. Lee, J. S. Lee // *RSC Adv.* – 2015. – V. 5. – Issue 81. – P. 66005-66012.
  179. Van Mullekom H. A. M. Band-gap engineering of donor-acceptor-substituted  $\pi$ -conjugated polymers / H. A. M. Van Mullekom, J. Vekemans, E. W. Meijer // *Chem.—Eur. J.* – 1998. – V. 4. – Issue 7. – P. 1235-1243.
  180. Li J. Synthesis and photovoltaic properties of alternating conjugated polymers derived from thiophene-benzothiadiazole block and fluorene/Indenofluorene units / J. Li, J. Tong, P. Zhang, C. Yang, D. Chen, Y. Zhu, D. Fan // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2014. – V. 35. – Issue 2. – P. 505-512.
  181. Hua J. Indene thiophene donor based D-A-pi-A type dye and application thereof / J. Hua, Z. Shen, J. Chen; Y. Yu, H. Ding, W. Wu, H. Tian // CN106118124A. – 2016.
  182. Wang Y. Effect of electron-withdrawing units on triphenylamine-based small molecules for solution-processed organic solar cells / Y. Wang, H. Bai, P. Cheng, M. Zhang, X. Zhan // *Sci. China Chem.* – 2015. – V. 58. – Issue 2. – P. 331-338.
  183. Saravanan C. Benzoselenadiazole fluorescent probes-near-IR optical and ratiometric fluorescence sensor for fluoride ion / C. Saravanan, S. Easwaramoorthi, C. Y. Hsiow, K. Wang, M. Hayashi, L. Wang // *Org. Lett.* – 2013. – V. 16. – Issue 2. – P. 354-357.
  184. Henson Z. B. Pyridalthiadiazole-based narrow band gap chromophores / Z. B. Henson, G. C. Welch, T. van der Poll, G. C. Bazan // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134. – Issue 8. – P. 3766-3779.
  185. Jiang J. Pyridal[2,1,3]thiadiazole as strong electron-withdrawing and less sterically-hindered acceptor for highly efficient donor-acceptor type NIR materials / J. Jiang, X. Li, M. Hanif, J. Zhou, D. Hu, S. Su, Y. Ma // *J. Mater. Chem. C.* – 2017. – V. 5. – Issue 42. – P. 11053-11058.
  186. Bazan G. C. Band gap control in conjugated oligomers and polymers via Lewis acids / G. C. Bazan, G. C. Welch, R. Coffin, J. Peet // US2011/28656A1. – 2011.
  187. Wang J. A fluorine-induced high-performance narrow bandgap polymer based on thiadiazolo[3,4-c]pyridine for photovoltaic applications / J. Wang, X. Bao, D. Ding, , M. Qiu, Z. Du, J. Wang, R. Yang // *J. Mater. Chem. A.* – 2016. – V. 4. – Issue 30. – P. 11729-11737.
  188. Neto B. A. D. Photophysical and electrochemical properties of  $\pi$ -extended molecular 2, 1,3-benzothiadiazoles / B. A. D. Neto, A. S. A. Lopes, G. Ebeling, , R. S. Gonçalves, V. E. Costa, F. H. Quina, J. Dupont // *Tetrahedron*. – 2005. – V. 61. – Issue 46. – P. 10975-10982.

189. Frizon T. E. A. 2,1,3-Benzothiadiazole-based fluorophores. Synthesis, electrochemical, thermal and photophysical characterization / T. E. A. Frizon, J. C. V. Martínez, J. L. Westrup, R. da Costa Duarte, E. Zapp, K. G. Domiciano, A. G. Dal-Bó // *Dyes Pigm.* – 2016. – V. 135. – P. 26-35.
190. Auras F. Synchronized offset stacking: A concept for growing large-domain and highly crystalline 2d covalent organic frameworks / F. Auras, L. Ascherl, A. H. Hakimioun, J. T. Margraf, F. C. Hanusch, S. Reuter, S. Herbert // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – V. 138. – Issue 51. – P. 16703-16710.
191. Du C. Ethynylene-containing donor–acceptor alternating conjugated polymers: Synthesis and photovoltaic properties // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 2013. – V. 51. – Issue 2. – P. 383-393.
192. Yang S. Extension of N-heteroacenes through a four-membered ring / S. Yang, B. Shan, X. Xu, Q. Miao // *Chem.—Eur. J.* – 2016. – V. 22. – Issue 19. – P. 6637-6642.
193. Bryant J. J. Water-soluble bis-triazolyl benzochalcogendiazole cycloadducts as tunable metal ion sensors / J. J. Bryant, B. D. Lindner, U. H. F. Bunz // *J. Org. Chem.* – 2013. – V. 78. – Issue 3. – P. 1038-1044.
194. Park K. W. An investigation of the role the donor moiety plays in modulating the efficiency of ‘donor- $\pi$ -acceptor- $\pi$ -acceptor’ organic DSSCs / K. W. Park, L. A. Serrano, S. Ahn, M. H. Baek, A. A. Wiles, G. Cooke, J. Hong // *Tetrahedron.* – 2017. – V. 73. – Issue 8. – P. 1098-1104.
195. Luo G. G. A D- $\pi$ -A- $\pi$ -A metal-free organic dye with improved efficiency for the application of solar energy conversion / G. G. Luo, H. Lu, Y. H. Wang, J. Dong, Y. Zhao, R. B. Wu // *Dyes Pigm.* – 2016. – V. 134. – P. 498-505.
196. Wang P. A dye photosensitizer and a preparation method and application / P. Wang; M. Zhang, H. Wu, Z. Xue, C. Yao, J. Wang // CN105153735B. – 2017.
197. Marshall R. J. Functional Versatility of a Series of Zr Metal–Organic Frameworks Probed by Solid-State Photoluminescence Spectroscopy / R. J. Marshall, Y. Kalinovsky, S. L. Griffin, C. Wilson, B. A. Blight, R. S. Forgan // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – V. 139. – Issue 17. – P. 6253-6260.
198. Ishi-i T. Benzothiadiazole-based dyes that emit red light in solution, solid, and liquid state / T. Ishi-i, M. Sakai, C. Shinoda // *Tetrahedron.* – 2013. – V. 69. – Issue 45. – P. 9475-9480.
199. Peng J. Branched benzothiadiazole-cored oligomers with terminal carbazoles: Synthesis and fluorescence probing nitroaromatics / J. Peng, K. Ye, J. Sun, Y. Zhan, J. Jia, P. Xue, R. Lu // *Dyes Pigm.* – 2015. – V. 116. – P. 36-45.

200. Bolisetty M. N. K. Benzothiadiazole-based organic dyes with pyridine anchors for dye-sensitized solar cells: effect of donor on optical properties / M. P. Bolisetty, C. T. Li, K. J. Thomas, G. B. Bodedla, K. C. Ho // *Tetrahedron*. – 2015. – V. 71. – Issue 24. – P. 4203-4212.
201. Edwards R. Method and means relating to multiple herbicide resistance in plants / R. Edwards, I. Cummins, P. Steel // WO2009/34396A2. – 2009.
202. Yan H. Influence of molecular structure on the antimicrobial function of phenylenevinylene conjugated oligoelectrolytes // *Chem. Sci.* – 2016. – V. 7. – Issue 9. – P. 5714-5722.
203. Yin C. Organic nanoprobe cocktails for multilocal and multicolor fluorescence imaging of reactive oxygen species / C. Yin, H. Zhu, C. Xie, L. Zhang, P. Chen, Q. Fan, K. Pu // *Adv. Funct. Mater.* – 2017. – V. 27. – Issue 23. – P. 1700493.
204. Xue P. Photocurrent generation of nanofibers constructed using a complex of a gelator and a fullerene derivative / P. Xue, P. Wang, B. Yao, J. Sun, P. Gong, Z. Zhang, R. Lu // *RSC Adv.* – 2015. – V. 5. – Issue 92. – P. 75425-75433.
205. Lin Z. M. Facile synthesis and optoelectronic properties of N,N-difluorenevinylaniline-based molecules / Z. M. Lin, C. Zheng, J. J. Xiao, R. F. Chen, , P. Zhao, J. Song, W. Huang // *New J. Chem.* – 2012. – V. 36. – Issue 7. – P. 1512-1518.
206. Lo M. Y. Highly fluorescent blue-emitting materials from the Heck reaction of triphenylvinylsilane with conjugated dibromoaromatics / M. Y. Lo, A. Sellinger // *Synlett.* – 2006. – V. 2006. – Issue 18. – P. 3009-3012.
207. Shin R. Y. C. Electron-accepting conjugated materials based on 2-vinyl-4,5-dicyanoimidazoles for application in organic electronics / R. Y. C. Shin, P. Sonar, P. S. Siew, Z. K. Chen, A. Sellinger // *J. Org. Chem.* – 2009. – V. 74. – Issue 9. – P. 3293-3298.
208. Bloking J. T. Solution-processed organic solar cells with power conversion efficiencies of 2.5% using benzothiadiazole/imide-based acceptors / J. T. Bloking, X. Han, A. T. Higgs, J. P. Kastrop, L. Pandey, J. E. Norton, A. Sellinger // *Chem. Mater.* – 2011. – V. 23. – Issue 24. – P. 5484-5490.
209. Pennakalathil J. Red emitting, cucurbituril-capped, pH-responsive conjugated oligomer-based nanoparticles for drug delivery and cellular imaging / J. Pennakalathil, E. Jahja, E. S. O. ÖzdemirKonu, D. Tuncel // *Biomacromolecules*. – 2014. – V. 15. – Issue 9. – P. 3366-3374.
210. Gao L. Synthesis and photovoltaic properties of a star-shaped molecule based on a triphenylamine core and branched terthiophene end groups / L. Gao, J. Zhang, C. He, S. Shen, Y. Zhang, H. Liu, Y. Li // *Sci. China Chem.* – 2013. – V. 56. – Issue 7. – P. 997-1003.
211. Ishi-i T. Singlet oxygen generation by two-photon excitation of porphyrin derivatives having two-photon-absorbing benzothiadiazole chromophores / T. Ishi-i, Y. Taguri, S. I. Kato, M.

- Shigeiwa, H. Gorohmaru, S. Maeda, S. Mataka // *J. Mater. Chem.* – 2007. – V. 17. – Issue 31. – P. 3341-3346.
212. Nakamura T. Benzodipyrrole-based donor-acceptor-type boron complexes as tunable near-infrared-absorbing materials / T. Nakamura, S. Furukawa, E. Nakamura // *Chem. – Asian J.* – 2016. – V. 11. – Issue 14. – P. 2016 – 2020.
213. Yamamoto T. Helical poly(quinoxaline-2,3-diyl)s bearing metal-binding sites as polymer-based chiral ligands for asymmetric catalysis / T. Yamamoto, M. Suginome // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2009. – V. 121. – Issue 3. – P. 547-550.
214. Zhang C. Process for preparing a 4,7-bis(5-halothien-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole and a precursor therefor / C. Zhang // US2004/229925A1. – 2004.
215. Zimdars S. Functionalization of the benzo[c][1,2,5] thiadiazole scaffold via Mg-, Zn-and Mn-intermediates / S. Zimdars, H. Langhals, P. Knochel // *Synthesis.* – 2011. – V. 2011. – Issue 8. – P. 1302-1308.
216. Hudack M. L. Halogenated bisdiarylamino polycyclic aromatic compounds and polymers thereof / M. L. Hudack, W. Yu, M. Inbasekaran, W. Wu, D. M. Welsh, J. J. O'Brien // WO2005/49546A1. – 2005.
217. Ni F. Teaching an old acceptor new tricks: rationally employing 2,1,3-benzothiadiazole as input to design a highly efficient red thermally activated delayed fluorescence emitter / F. Ni, Z. Wu, Z. Zhu, T. Chen, K. Wu, C. Zhong, C. Yang // *J. Mater. Chem. C.* – 2017. – V. 5. – Issue 6. – P. 1363-1368.
218. Ye Q. Preparation of aggregation-induced emission dots for long-term two-photon cell imaging / Q. Ye, S. Chen, D. Zhu, X. Lu, Q. Lu // *J. Mater. Chem. B.* – 2015. – V. 3. – Issue 15. – P. 3091-3097.
219. Liu Q. Anthradithiophene-benzothiadiazole-based small molecule donors for organic solar cells / Q. Liu, Y. Liu, Y. Wang, L. Ai, X. Ouyang, L. Han, Z. Ge // *New J. Chem.* – 2013. – V. 37. – Issue 11. – P. 3627-3633.
220. Sakurai H. Synthesis and characterization of p-phenylenediamine derivatives bearing an electron-acceptor unit / H. Sakurai, M. T. Ritonga, H. Shibatani, T. Hirao // *J. Org. Chem.* – 2005. – V. 70. – Issue 7. – P. 2754-2762.
221. Wu J. Novel 2,1,3-benzothiadiazole derivatives used as selective fluorescent and colorimetric sensors for fluoride ion / J. Wu, G. Lai, Z. Li, Y. Lu, T. Leng, Y. Shen, C. Wang // *Dyes Pigm.* – 2016. – V. 124. – P. 268-276.
222. Da Cruz E. H. Design, synthesis and application of fluorescent 2,1,3-benzothiadiazole-triazole-linked biologically active lapachone derivatives / E. H. da Cruz, P. H. Carvalho, J. R. Corrêa,

- D. A. Silva, E. B. Diogode, J. D. de Souza Filho, D. A. da Silva Filho // *New Journal of Chemistry*. – 2014. – V. 38. – Issue 6. – P. 2569-2580.
223. Han X. Mitochondria-dependent benzothiadiazole-based molecule probe for quantitatively intracellular pH imaging / X. Han, Z. Wang, Q. Cheng, X. Meng, D. Wei, , Y. Zheng, H. Hou // *Dyes Pigm.* – 2017. – V. 145. – P. 576-583.
224. Cao J. Series carbazole derivatives and application / J. Cao, S. Wang, R. Hua // CN106967060A. – 2017.
225. Fu Y. A dual-boron-cored luminogen capable of sensing and imaging / Y. Fu, F. Qiu, F. Zhang, Y. Mai, Y. Wang, S. Fu, X. Feng // *Chem. Commun.* – 2015. – V. 51. – Issue 25. – P. 5298-5301.
226. Jung D. Synthesis and characterization of benzothiadiazole derivatives as organic semiconductors for organic thin-film transistors / D. Jung, B. Thirupathaiah, E. Lee, G. Kwon, C. Kim, S. Seo, // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2016. – V. 16. – Issue 1. – P. 924-929.
227. Zhang S. Conjugated microporous polymers with excellent electrochemical performance for lithium and sodium storage / S. Zhang, W. Huang, P. Hu, C. Huang, C. Shang, C. Zhang, G. Cui // *J. Mater. Chem. A*. – 2015. – V. 3. – Issue 5. – P. 1896-1901.
228. Balaguez R. A. Bis-arylsulphenyl-and bis-arylselanyl-benzo-2,1,3-thiadiazoles: synthesis and photophysical characterization / R. A. Balaguez, V. G. Ricordi, R. C. Duarte, J. M. Toldo, C. M. Santos, P. H. Schneider, D. Alves // *RSC Adv.* – 2016. – V. 6. – Issue 55. – P. 49613-49624.
229. Misra R. Aryl-substituted unsymmetrical benzothiadiazoles: synthesis, structure, and properties / R. Misra, P. Gautam, S. M. Mobin // *J. Org. Chem.* – 2013. – V. 78. – Issue 24. – P. 12440-12452.
230. Zhang M. Field-effect transistors based on a benzothiadiazole– cyclopentadithiophene copolymer / M. Zhang, H. N. Tsao, W. Pisula, C. Yang, A. K. Mishra, K. Müllen // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – Issue 12. – P. 3472-3473.
231. Horie M. Cyclopentadithiophene based polymers—a comparison of optical, electrochemical and organic field-effect transistor characteristics / M. Horie, L. A. Majewski, M. J. Fearn, C. Y. Yu, Y. Luo, A. Song, M. L. Turner // *J. Mater. Chem.* – 2010. – V. 20. – Issue 21. – P. 4347-4355.
232. Zhao J. High-efficiency PERL and PERT silicon solar cells on FZ and MCZ substrates / J. Zhao, A. Wang, M. A. Green // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2001. – V. 65. – Issue 1-4. – P. 429-435.

233. Wu W. Q. Maximizing omnidirectional light harvesting in metal oxide hyperbranched array architectures / W. Q. Wu, , H. L. Feng, H. S. Rao, Y. F. Xu, D. B. Kuang, C. Y. Su // *Nat. Commun.* – 2014. – V. 5. – P. 3968.
234. Grätzel M. Dye-sensitized solar cells // *J. Photochem. Photobiol. C.* – 2003. – V. 4. – Issue 2. – P. 145-153.
235. Булавко Г. В., Ищенко А. А. Органические фотовольтаические структуры с объемным гетеропереходом: дизайн, морфология и свойства // *Успехи химии.* – 2014. – Т. 83. – Выпуск 7. – С. 575-599.
236. Аккуратов А. В. Сопряженные полимеры с фрагментами бензотиадиазола, бензоксадиазола и бензотриазола как перспективные полупроводниковые материалы для органических солнечных ячеек / А. В. Аккуратов, П. А. Трошин // *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б.* – 2014. – Т. 56. – № 4. – С. 371-400.
237. Ooyama Y. A new co-sensitization method employing D- $\pi$ -A dye with pyridyl group and D- $\pi$ -Cat dye with catechol unit for dye-sensitized solar cells / Y. Ooyama, K. Uenaka, M. Kanda, T. Yamada, N. Shibayama, J. Ohshita // *Dyes Pigm.* – 2015. – V. 122. – P. 40-45.
238. Zhou X. Investigation of benzo(1,2-b:4,5-b')dithiophene as a spacer in organic dyes for high efficient dye-sensitized solar cell / X. Zhou, X. Li, Y. Liu, R. Li, K. Jiang, & Xia, J. // *Org. Electronics.* – 2015. – V. 25. – P. 245-253.
239. Jiang H. Efficient thieno[3,2-a]carbazole-based organic dyes for dye-sensitized solar cells / H. Jiang, K. Oniwa, A. Islam, J. Zhao, L. Han, Y. J. Sun, T. Jin // *Tetrahedron.* – 2015. – V. 71. – Issue 37. – P. 6534-6540.
240. Gupta K. S. V. Simple fluorene based triarylamine metal-free organic sensitizers / K. S. V. Gupta, S. P. Singh, A. Islam, , L. Han, & M. Chandrasekharam // *Electrochim. Acta.* – 2015. – V. 174. – P. 581-587.
241. Babu D. D. Molecular engineering and theoretical investigation of novel metal-free organic chromophores for dye-sensitized solar cells / D. D. Babu, H. Cheema, D. Elsherbiny, A. El-Shafei, A. V. Adhikari // *Electrochim. Acta.* – 2015. – V. 176. – P. 868-879.
242. Zhu W. Organic D-A- $\pi$ -A Solar Cell Sensitizers with Improved Stability and Spectral Response/ W. H. Zhu, Y. Z. Wu, S. T. Wang, W. Q. Li, X. Li, J. Chen, Z. S. Wang, H. Tian. // *Adv. Funct. Mater.* – 2011. – V. 21. – Issue 4. – P. 756-763.
243. Konstantinova L. S. Recent developments in the synthesis and applications of 1,2,5-thia- and selenadiazoles / L. S. Konstantinova, E. A. Knyazeva, O. A. Rakitin // *Org. Prep. Proc. Int.* – 2014. – V. 46. – Issue 6. – P. 475-544.
244. Todress Z. V. Chalcogenadiazoles: Chemistry and Applications // *Chalcogenadiazoles: Chemistry and Applications*; CCR Press / Taylor & Francis: London, UK, 2012.

245. Koutentis P. A. In *Science of Synthesis*; Eds. R. C. Storr, T. L. Gilchrist, Thieme: Stuttgart, 2003; Vol. 13, pp. 297-348
246. Koutentis A. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*; Eds. A. R. Katritzky, C. A. Ramsden, E. F. V. Scriven, R. J. K. Taylor, Elsevier: Oxford, 2008; – V. 5. – P.516-564.
247. Neto B. A. D. 2,1,3-Benzothiadiazole and derivatives: synthesis, properties, reactions, and applications in light technology of small molecules / B. A. Neto, A. A. Lapis, E. N. da Silva Junior, J. Dupont // *Eur. J. Org. Chem.* – 2013. – V. 2013. – Issue 2. – P. 228-255.
248. Velusamy M. Organic dyes incorporating low-band-gap chromophores for dye-sensitized solar cells / M. Velusamy, K. R. Justin Thomas, J. T. Lin, Y. C. Hsu, K. C. Ho // *Org. Lett.* – 2005. – V. 7. – Issue 10 – P. 1899-1902.
249. Wu Y. Organic sensitizers from D– $\pi$ –A to D–A– $\pi$ –A: effect of the internal electron-withdrawing units on molecular absorption, energy levels and photovoltaic performances / Y. Wu, W. Zhu // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – V. 42. – Issue 5. – P. 2039-2058.
250. Ning Z. Photovoltage improvement for dye-sensitized solar cells via cone-shaped structural design / Z. Q. Ning, H. Pei, J. Luan, C. Lu, Y. Cui, H. Tian // *J. Phys. Chem C.* – 2009. – V. 113. – Issue 23 – P. 10307-10313.
251. Jørgensen M. Stability of polymer solar cells / M. Jørgensen, K. Norrman, S. A. Gevorgyan, T. Tromholt, B. Andreasen, F. C. Krebs // *Adv. Mater.* – 2012. – V. 24. – Issue 5 – P. 580-612.
252. S. Kim. Synthetic strategy of low-bandgap organic sensitizers and their photoelectron injection characteristics / S. Kim, H. Lim, K. Kim, C. Kim, T. Y. Kang, M. J. Ko, K. Kim, N. G. Park // *IEEE J. Quantum Electron.* – 2010. – V. 16. – P. 1627-1634.
253. Haid S. Significant Improvement of Dye-Sensitized Solar Cell Performance by Small Structural Modification in  $\pi$ -Conjugated Donor–Acceptor Dyes / S. Haid, M. Marszalek, A. Mishra, M. Wielopolski, J. Teuscher, J. E. Moser, P. Bäuerle // *Adv. Funct. Mater.* – 2012. – V. 22. – Issue 6. – P. 1291-1302.
254. Ning Z. Improvement of dye-sensitized solar cells: what we know and what we need to know / Z. Ning, Y. Fu, H. Tian // *Energy & Environmental Science.* – 2010. – V. 3. – Issue 9 – P. 1170-1181.
255. Kang X. Effect of molecular structure perturbations on the performance of the D–A– $\pi$ –A dye sensitized solar cells / X. Kang, J. Zhang, D. O’Neil, A. J. Rojas, W. Chen, P. Szymanski, M. A. El-Sayed // *Chem. Mater.* – 2014. – V. 26. – Issue 15 – P. 4486-4493.
256. Chai Q. Rational molecular engineering of cyclopentadithiophene-bridged DA- $\pi$ -A sensitizers combining high photovoltaic efficiency with rapid dye adsorption / Q. Chai, W. Li, J. Liu, Z. Geng, H. Tian, W. H. Zhu // *Scientific Reports.* – 2015. – V. 5. – P. 11330.

257. Eom Y. K. Thieno[3,2-*b*][1]benzothiophene Derivative as a New  $\pi$ -Bridge Unit in D- $\pi$ -A Structural Organic Sensitizers with Over 10.47% Efficiency for Dye-Sensitized Solar Cells / Y. K. Eom, I. T. Choi, S. H. Kang, J. Lee, J. Kim, M. J. Ju, H. K. Kim // *Adv. Energy Mater.* – 2015. – V. 5. – Issue 15 – P. 1500300.
258. Han L. Novel D-A- $\pi$ -A carbazole dyes containing benzothiadiazole chromophores for dye-sensitized solar cells / L. Han, X. Zu, Y. Cui, H. Wu, Q. Ye, J. Gao // *Org. Electronics.* – 2014. – V. 15 – Issue 7. – P. 1536-1544.
259. Joly D. Metal-free organic sensitizers with narrow absorption in the visible for solar cells exceeding 10% efficiency / D. Joly, L. Pelleja, S. Narbey, F. Oswald, T. Meyer, Y. Kervella, R. Demadrille // *Energy Environ. Sci.* – 2015. – V. 8. – Issue 7 – P. 2010-2018.
260. Patel D. G. It takes more than an imine: the role of the central atom on the electron-accepting ability of benzotriazole and benzothiadiazole oligomers / D. G. Patel, F. Feng, Y. Y. Ohnishi, K. A. Abboud, S. Hirata, K. S. Schanze, J. R. Reynolds // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134. – Issue 5 – P. 2599-2612.
261. Zhu H. D-A- $\pi$ -A featured sensitizers containing an auxiliary acceptor of benzoxadiazole: molecular engineering and co-sensitization / H. Zhu, Y. Wu, J. Liu, W. Zhang, W. Wu, W. H. Zhu // *J. Mater. Chem. A.* – 2015. – V. 3. – Issue 19. – P. 10603-10609.
262. Sun Y. Solution-processed small-molecule solar cells with 6.7% efficiency / Y. Sun, G. C. Welch, W. L. Leong, C. J. Takacs, G. C. Bazan, A. J. Heeger // *Nat. Mater.* – 2012. – V. 11. – Issue 1 – P. 44.
263. Chaurasia S. Synthesis, optical and electrochemical properties of pyridal[2,1,3] thiadiazole based organic dyes for dye sensitized solar cells / S. Chaurasia, C. Y. Hsu, H. H. Chou, J. T. Lin // *Org. Electronics.* – 2014. – V. 15. – Issue 2. – P. 378-390.
264. Bolshakov O. I. Design and theoretical study of D-A- $\pi$ -A organic sensitizers with [1,2,5]thiadiazolo[3,4-*c*]pyridine, [1,2,5]selenadiazolo[3,4-*c*]pyridine, and [1,2,5]oxadiazolo[3,4-*c*]pyridine  $\pi$  component / O. I. Bolshakov, M. A. Grishina, A. Galushko, V. A. Potemkin, O. A. Rakitin // *J. Chem.* – 2015. – V. 2015. – P. 1-9.
265. Dyllal L. K. Pyrolysis of aryl azides. VI. Identification of neighbouring group effects in pyrolysis of azidopyridines and azidoquinolines / L. K. Dyllal, W. M. Wah // *Aust. J. Chem.* – 1985. – V. 38. – Issue 7. – P. 1045-1059.
266. Antoine M. Preparation of novel 2,3,8-Trisubstituted pyrido[3,4-*b*]pyrazines and pyrido [2,3-*b*]pyrazines / M. Antoine, M. Czech, M. Gerlach, E. Guenther, T. Schuster, P. Marchand // *Synthesis.* – 2011. – V. 2011. – Issue 05. – P. 794-806.
267. Хмельницкий Л. И. *Химия фуроксанов: строение и синтез.* – Наука, 1996.

268. Karen E. Morpholine derivatives, compositions containing them and their use as therapeutic agents / E. Karen, H. Simon N. Owen, E. Mary Seward // US5877316A. – 1999.
269. A. Quilico, M. Freri // *Gazz. Chim. Ital.* – 1946. - V. 76. - P. 3-12.
270. Ereemeev A. V. Reaction of functionally substituted vinyl ethers with 3, 4-diaminofurazan and furazan-3,4-dicarboxylic acid dihydrazide / A. V. Ereemeev, V. G. Andrianov, Piskunova I. P // *Chem. Heterocycl. Compd.* – 1979. – V. 15. – Issue 3. – P. 261-264.
271. Liscio P. Design, synthesis, crystallographic studies, and preliminary biological appraisal of new substituted triazolo[4,3-b]pyridazin-8-amine derivatives as tankyrase inhibitors / P. Liscio, A. Carotti, S. Ascutti, T. Karlberg, D. Bellocchi, L. Llacuna, E. Camaioni // *J. Med. Chem.* – 2014. – V. 57. – Issue 6. – P. 2807-2812.
272. Tahri A. Quinoxalines and dihydroquinoxalins as respiratory syncytial virus antiviral agents / A. Tahri, T. H. M. Jonkers, P. J.-M. B. Raboisson, S. D. Demin // WO2014/114776. – 2014.
273. Coad P. Nucleophilic substitution at the pyridazine ring carbons. I. synthesis of iodopyridazines / P. Coad, R. A. Coad, S. Clough, J. Hyepock, R. Salisbury, C. Wilkins // *J. Org. Chem.* – 1963. – V. 28. – Issue 1. – P. 218-221.
274. Marn J. Pyridazines. XI. Some reactions of 1,2,5-thiadiazolo(3,4-*d*)peridazines / J. Marn, B. Stanovnic, M. Tisler // *Croatica Chemica Acta.* –1971– V. 43. – P. 101-104.
275. Villena-Blanco M. Tetrasulfur Tetranitride, S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> / M. Villena-Blanco, W. L. Jolly, B. Z. Egan, R. A. Zingaro // *Inorg. Synth.* –1967– V.9. – P. 98-102.
276. Gulab G. A. Two new methods of preparing trichlorocyclotriithiazene / G. A. Gulab, A. J. Banister, B. Bell // *Dalton Trans.* –1972– V. 22. – P. 2399-2400.
277. Duan X. G. Reaction of trithiazyl trichloride with alkenes and alkynes / X. G. Duan, X. L. Duan, C. W. Rees and T. Y. Yue // *J. Chem. Soc, Perkin Trans. 1.* –1997– P. 2597–2602.
278. Sekikawa I. Oxidation of 5-methyl-2,1,3-benzothiadiazole with potassium permanganate // *Bull. Chem. Soc. Japan.* – 1960. – V. 33. – Issue 9. – P. 1229-1231.
279. Sekikawa I. Alkaline hydrolysis of 1,2,5-thiadiazole-3,4-dicarboxylic acid bishydrazide // *J. Heterocycl. Chem.* – 1969. – V. 6. – Issue 1. – P. 129-130.
280. Warren J. D. Synthesis of 5,8-dihydroxynaphtho[2,3-*c*][1,2,5]thiadiazole-6,9-dione and 6,9-dihydroxybenzo[*g*]quinoxaline-5,10-dione / J. D. Warren, V. J. Lee, R. B. Angier // *J. Heterocycl. Chem.* – 1979. – V. 16. – Issue 8. – P. 1617-1624.
281. Tavasli M. Practical syntheses of N-Hexylcarbazol-2-yl-and-3-yl-boronic Acids, their cross-coupled products and a derived Tris-cyclometalated (Pyridin-2-yl) carbazole iridium (III) complex / M. Tavasli, S. Bettington, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, A. P. Monkman // *Synthesis.* – 2005. – V. 2005. – Issue 10. – P. 1619-1624.

282. Fuse S. Elucidating the structure–property relationships of donor– $\pi$ -acceptor dyes for dye-sensitized solar cells (DSSCs) through rapid library synthesis by a one-pot procedure / S. Fuse, S. Sugiyama, M. M. Maitani, Y. Wada, Y. Ogomi, S. Hayase, T. Takahashi // *Chem.– Eur. J.* – 2014. – V. 20. – Issue 34. – P. 10685-10694
283. Liu Y. Toward benzobis (thiadiazole)-based diradicaloids / Y. Liu, H. Phan, T. S. Herng, T. Y. Gopalakrishna, J. Ding, J. Wu // *Chem.– Asian J.* – 2017. – V. 12. – Issue 17. – P. 2177-2182.
284. Abdulrazzaq M. A Low band gap polymer based on selenophene and benzobis (thiadiazole) / M. Abdulrazzaq, M. I. Ozkut, G. Gokce, S. Ertan, E. Tutuncu, A. Cihaner // *Electrochimica Acta.* – 2017. – V. 249. – P. 189-197.
285. Abdo M. Design, synthesis, and photochemical validation of peptide linchpins containing the S, S-tetrazine phototrigger / M. Abdo, S. P. Brown, J. R. Courter, M. J. Tucker, R. M. Hochstrasser, A. B. Smith III // *Org. Lett.* – 2012. – V. 14. – Issue 13. – P. 3518-3521.
286. Pop F. Tetrathiafulvalene-s-tetrazine: versatile platform for donor–acceptor systems and multifunctional ligands / F. Pop, J. Ding, L. M. L. Daku, A. Hauser, N. Avarvari // *RSC Adv.* – 2013. – V. 3. – Issue 10. – P. 3218-3221.
287. Subramanyam C. Discovery, synthesis and SAR of azinyl-and azolylbenzamides antagonists of the P2X7 receptor / C. Subramanyam, A. J. Duplantier, M. A. Dombroski, S. P. Chang, C. A. Gabel, C. Whitney-Pickett, M. Fisher // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2011. – V. 21. – Issue 18. – P. 5475-5479.
288. Thaker H. D. Synthetic mimics of antimicrobial peptides from triaryl scaffolds / H. D. Thaker, F. Sgolastra, D. Clements, R. W. Scott, G. N. Tew // *J. Med. Chem.* – 2011. – V. 54. – Issue 7. – P. 2241-2254.
289. Tang R. Aromatic azaheterocycle-cored luminogens with tunable physical properties via nitrogen atoms for sensing strong acids / R. Tang, X. Wang, W. Zhang, X. Zhuang, S. Bi, W. Zhang, F. Zhang // *J. Mater. Chem. C.* – 2016. – V. 4. – Issue 32. – P. 7640-7648.
290. Christoforou I. C. Regiospecific Suzuki coupling of 3, 5-dichloroisothiazole-4-carbonitrile / I. C. Christoforou, P. A. Koutentis, C. W. Rees // *Org. Biomol. Chem.* – 2003. – V. 1. – Issue 16. – P. 2900-2907.
291. Oikawa A. Simple preparation of aryltributylstannanes and its application to one-pot synthesis of diaryl ketones / A. Oikawa, G. Kindaichi, Y. Shimotori, M. Okimoto, M. Hoshi // *Tetrahedron.* – 2015. – V. 71. – Issue 11. – P. 1705-1711.
292. Guo F. Broad spectral-response organic D–A– $\pi$ –A sensitizer with pyridine-diketopyrrolopyrrole unit for dye-sensitized solar cells / F. Guo, X. Liu, Y. Ding, F. Kong, W. Chen, L. Zhou, S. Dai // *RSC Adv.* – 2016. – V. 6. – Issue 16. – P. 13433-13441.

293. Oskam G. Pseudohalogens for dye-sensitized TiO<sub>2</sub> photoelectrochemical cells / G. Oskam, B. V. Bergeron, G. J. Meyer, P. C. Searson // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – V. 105. – Issue 29. – P. 6867-6873.
294. Mathew S. Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers / S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. F. Curchod, N. Ashari-Astani, M. Grätzel // *Nat. Chem.* – 2014. – V. 6. – Issue 3. – P. 242.
295. Mao J. Thiadiazolo[3,4-c]pyridine acceptor based blue sensitizers for high efficiency dye-sensitized solar cells / J. Mao, J. Yang, J. Teuscher, T. Moehl, C. Yi, R. Humphry-Baker, H. Tian // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – V. 118. – Issue 30. – P. 17090-17099.
296. Mátravölgyi B. Synthesis and investigation of solar cell photosensitizers having a fluorazone backbone / B. Mátravölgyi, T. Hergert, A. Thurner, B. Varga, N. Sangiorgi, R. Bendoni, A. Sanson // *Eur. J. Org. Chem.* – 2017. – V. 2017. – Issue 14. – P. 1843-1854.
297. Wang D. Near-infrared absorbing isoindigo sensitizers: synthesis and performance for dye-sensitized solar cells / D. Wang, W. Ying, X. Zhang, Y. Hu, W. Wu, J. Hua // *Dyes Pigm.* – 2015. – V. 112. – P. 327-334.
298. Prim D. Bimetallic  $\pi$ -conjugated complexes modulated by a carbonyl spacer: synthesis of arenetricarbonylchromium-ferrocene derivatives / D. Prim, A. Auffrant, Z. F. Plyta, J. P. Tranchier, F. Rose-Munch, E. Rose // *J. Organomet. Chem.* – 2001. – V. 624. – Issue 1-2. – P. 124-130.
299. Kitagawa T. Electrochemistry of the self-assembled monolayers of dyads consisting of tripod-shaped trithiol and bithiophene on gold / T. Kitagawa, H. Matsubara, T. Okazaki, K. Komatsu // *Molecules.* – 2014. – V. 19. – Issue 9. – P. 15298-15313.
300. Leliege A. Structural modulation of internal charge transfer in small molecular donors for organic solar cells / A. Leliege, C. H. Le Régent, M. Allain, P. Blanchard, J. Roncali // *Chem. Commun.* – 2012. – V. 48. – Issue 71. – P. 8907-8909.
301. Dunn P. J. Organic heterocyclothiazenes. Part 5. Cycloaddition reactions of tetrasulphur tetranitride with highly electron deficient alkynes / P. J. Dunn, C. W. Rees // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* – 1987. – P. 1579-1584.
302. Mataka S. The effect of fused heterocycles on the liquid crystalline properties of di(alkoxy substituted phenyl) pyridazines and di(alkoxy substituted phenyl) pyridines / S. Mataka, O. Misumi, W. H. Lin, M. Tashiro, K. Takahashi, A. I. Tori // *J. Heterocycl. Chem.* – 1992. – V. 29. – Issue 1. – P. 87-92.
303. Klinge D. E. Ring transformations in reactions of heterocyclic halogeno compounds with nucleophiles (XXXVI). Conversion of 4-amino-3-halogenopyridazines into pyrazoles and of 4-

amino 3,6-dihalogenopyridazines into 1,2,4-triazoles / D. E. Klinge, H. C. Van der Plas, G. Geurtsen, A. Koudijs // *Rec. Trav. Chim.*— 1974. — V. 93. — Issue 8. — P. 236-239.