

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук

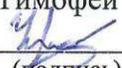
Научный доклад об основных результатах подготовленной научно-
квалификационной работы (диссертации) по теме

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

04.06.01 – «Химические науки»
02.00.03 – «Органическая химия»

Квалификация «Исследователь. Преподаватель-исследователь»

Исполнитель: Чмовж Тимофей Николаевич



(подпись)

Научный руководитель:
Ракитин О.А., д.х.н., профессор



(подпись)

Заведующий лабораторией:
Ракитин О.А., д.х.н., профессор



(подпись)

Москва 2018 г.

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

В последние годы в области химии материалов происходят революционные изменения. Лавинообразно растет количество публикаций, посвященных созданию концептуально новых электропроводящих материалов и магнетиков на основе 1,2,5-халькогенадиазолов. 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 на основе пиридина и пиридазина.

Наиболее удобными субстратами для получения новых материалов являются дигалогензамещенные гетероциклы. Поскольку к началу наших работ единственным описанным соединением являлся 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*c*]пиридин **1** (Схема 1), то целью настоящей диссертационной работы является разработка эффективных методов синтеза неизвестных ранее 4,7-дигалоген[1,2,5]халькогенадиазоло[3,4-*c*]пиридинов **2,3** и [3,4-*d*]пиридазинов **4-6(a,b)**, исследование их химических свойств и получение на их основе сенсibilизаторов типа донор-акцептор- π -спейсер-акцептор¹ с целью создания солнечных батарей и органических светодиодов и изучения их полезных физических свойств.

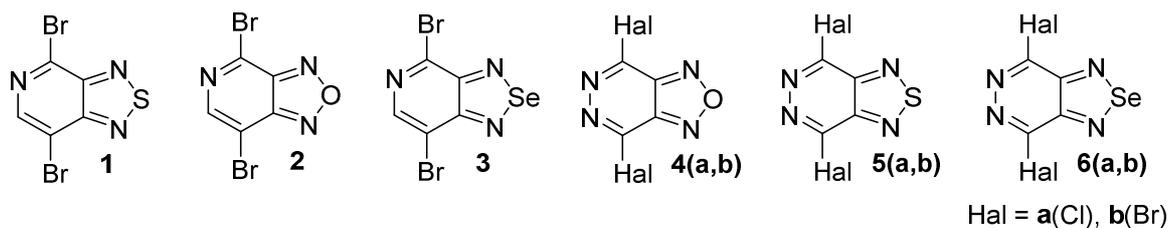


Схема 1

На первом этапе наше внимание было направлено на получение 4,7-дибром[1,2,5]окса- и селенадиазоло[3,4-*c*]пиридинов. Ретросинтетический анализ показал, что наиболее подходящим исходным соединением для получения [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*c*]пиридина **10** может быть соответствующий *N*-оксид **9**, синтез которого из 4-азидо-3-нитропиридина описан в литературе. 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-*c*]пиридина **9** в необходимых количествах. Поэтому нами была исследована

альтернативная возможность формирования фуроксанового цикла из 2-амино-3-нитропиридина **8**, синтез которого осуществляли из коммерчески доступного 4-аминопиридина **7** путем его нитрования смесью $\text{HNO}_3(\text{конц.})/\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.})$. Нами были исследованы различные условия замыкания фуроксанового цикла в 2-амино-3-нитропиридине **8**. Было показано, что наибольший выход пиридофуроксана **9** (74%) достигался под действием (диацетоксиiodo)бензола ($\text{PhI}(\text{OAc})_2$, PIA) в кипящем бензоле в течение 4 часов, причем для завершения реакции требовался небольшой избыток реагента. Восстановление пиридофуроксана **9** трифенилфосфином в хлористом метиле приводило к образованию неопisanного в литературе [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*c*]пиридина **10** с высоким выходом (78%) (Схема 2).

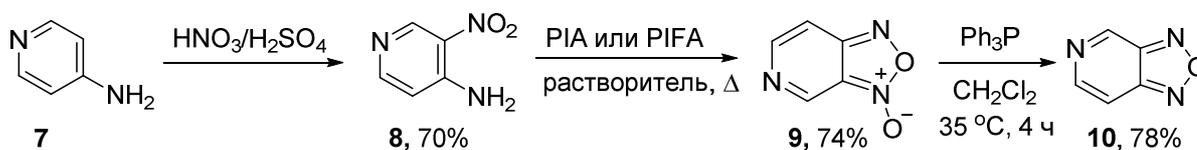


Схема 2

Для получения новых материалов для органической фотовольтаики на основе [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*c*]пиридина **10** необходимо было синтезировать его 4,7-дибромпроизводное **2**. С этой целью нами были исследованы реакции бромирования фуразана **10** различными бромирующими агентами (Схема 3).

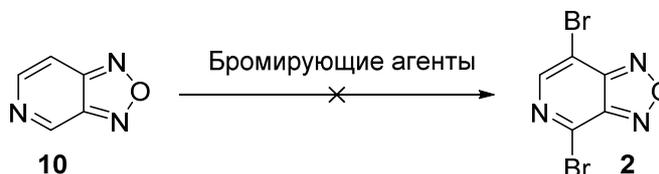


Схема 3

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

Диамин **11** был исследован в реакции с двуокисью 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-*c*]пиридина **3** с выходом 84%. Увеличение продолжительности кипячения вело к медленному разложению целевого дибромиды **11** с образованием смеси неидентифицируемых соединений (Схема 4).

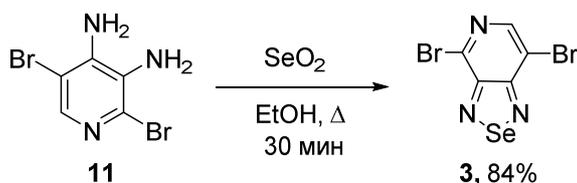


Схема 4

Далее перед нами стояла задача разработать удобные методы синтеза 4,7-галоген[1,2,5]халькогенадiazоло[3,4-*d*]пиридазинов **4-6(a,b)**. 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**. Нами была исследована реакция замыкания пиридазинового цикла в дикарбогидразиде 1,2,5-оксадиазол-3,4-дикарбоновой кислоты **13** под действием соляной кислоты. Показано, что наилучший выход оксадиазолопиридазина **12** (41%) достигается нагреванием реакционной массы в течение 1 часа при 75 °С (Схема 5).

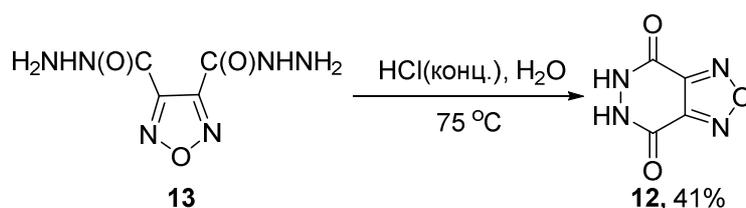


Схема 5

Полученный [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4,7-дион **12** был исследован в реакциях галогенирования с такими реагентами как оксихлорид фосфора (POCl_3), оксидбромид фосфора (POBr_3), трехбромистый фосфор (PBr_3), пентахлорид фосфора (PCl_5), пентабромид фосфора (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(5*H*)-он **19**, полученный с выходом 4 и 8% под действием POBr_3 или PBr_5 , соответственно (Схема 6).

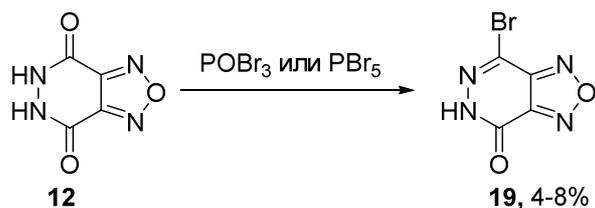


Схема 6

Поскольку галогенирование диона **12** не приводило к образованию дигалогенидов **4a,b**, то нами была предложена альтернативная ретросинтетическая схема, включающая формирование оксадиазольного цикла из 4-амино-3,6-дигалоген-5-нитропиридазинов **20a,b**. Были исследованы различные условия замыкания фуросанового цикла в 4-амино-3,6-дихлор-5-нитропиридазине **20a**. Было показано, что наибольший выход пиридофуроксана **27a** (65%) достигался под действием $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ (PIA) в кипящем бензоле в течение 2 часов, причем для завершения реакции требовался небольшой избыток реагента. Восстановление пиридофуроксана **27a** трифенилфосфином в хлористом метиле приводило к образованию неопisanного в литературе 4,7-дихлор[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*c*]пиридазина **4a** с низким выходом (10%). Оказалось, что вещество **4a** является крайне нестабильным соединением, разлагающимся в течение нескольких часов, образуя смесь неидентифицируемых веществ.

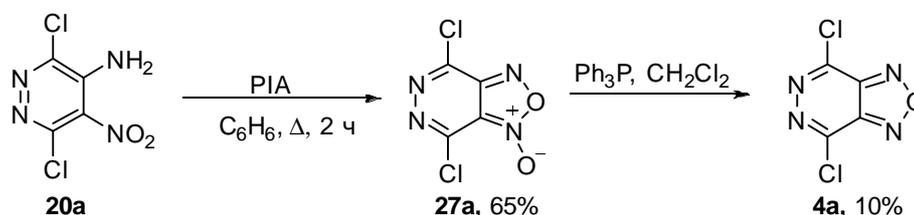


Схема 7

Поскольку 4,7-дихлор[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*d*]пиридазин **4a** оказался 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. Установлено, что для окисления метильной группы 4-метилпиридазин-3,6-диона **23b** до карбоксильной под действием оксида хрома (III) в кислых условиях необходимо нагревание реакционной смеси до 40 °C в течение 2 часов. Далее кислота **24b** была исследована в реакции Шмидта с участием дифенилфосфорилиазида (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%. 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. 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 °C 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 8).

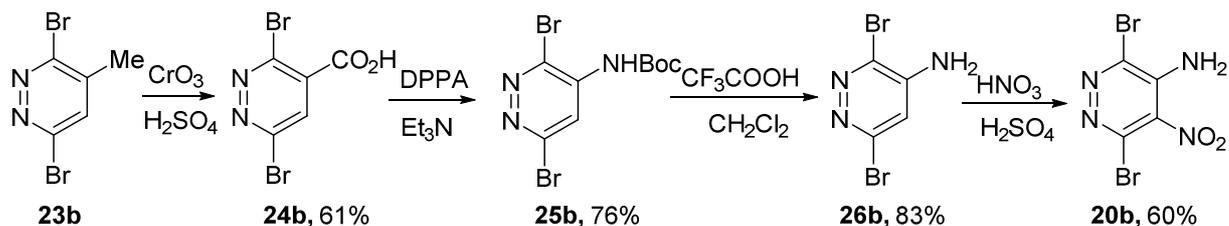


Схема 8

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*]пиридазин.

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

[1,2,5]Тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазины являются хорошо известным классом гетероциклических соединений. 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 описан из 5,6-дигидро[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4,7-диона **28** под действием оксихлорида фосфора. 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** (Схема 9).

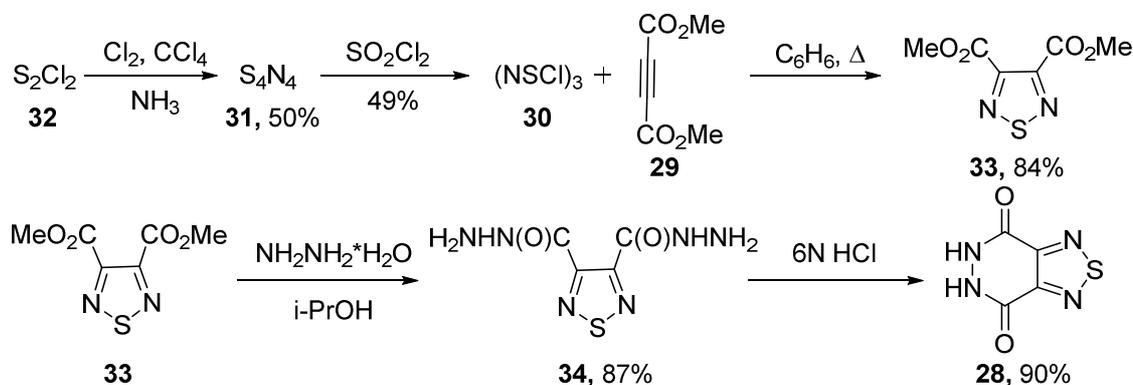


Схема 9

Недостатками данного синтетического подхода являются общий невысокий выход продукта **28** - 16% в расчете на коммерчески доступный монохлорид 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 (Схема 10).

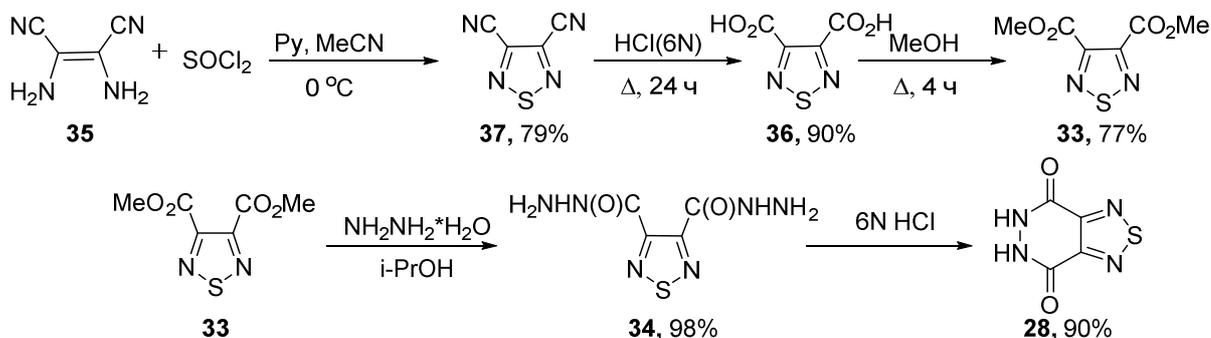


Схема 10

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. Было показано, что соединение **5a** является неустойчивым и не может быть выделено в индивидуальном виде из реакционной смеси. 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*]пиридазин-4,7-диона **28** под действием бромлирующих агентов (POBr_3 , PBr_5 , PBr_3). Тщательное исследование условий реакций показало, что наилучший выход (75%) был достигнут при использовании самого сильного бромлирующего реагента – пентабромида фосфора (PBr_5) путем нагревания реакционной смеси при 105°C в течение 9 ч (Схема 11).

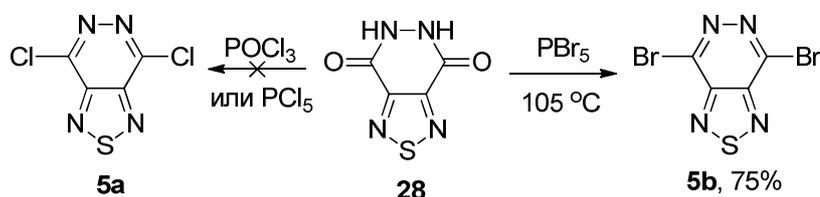


Схема 11

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 диаминмалетонитрила **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.

Неописанный в литературе 5,6-дигидро[1,2,5]селенадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4,7-дион **40** был получен реакцией 4,5-диаминопиридазин-3,6-диона **39** с двуокисью селена в воде с выходом 70%.

К сожалению, галогенирование диона **40** хлорирующими и бромлирующими агентами в различных условиях не привело к образованию целевых дигалогенидов **6a** и **6b**; результатом всех опробованных реакций являлось выделение исходного диона **40** с выходами от 70 до 85%.

Нами был исследован другой путь синтез целевых дигалогенидов **6a,b**, включающий введение атомов галогена в 4,5-диаминопиридазин-3,6-дион **39** с последующим замыканием селенадиазольного цикла. Показано, что использование в качестве бромлирующих агентов пентабромид фосфора и оксидбромид фосфора не приводило к образованию 4,5-диамино-3,6-дибромпиридазина; из реакционных смесей был выделен лишь 4,5-диамино-6-бромпиридазин-3(6*H*)-он **42** с выходами 10-15% (Схема 12).

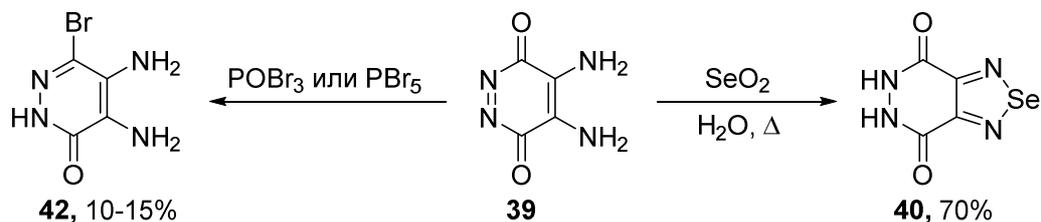


Схема 12

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]тиадиазоло[3,4-*c*]пиридина **1**. Поэтому для исследования возможности получения новых сенсбилизаторов нами были изучены реакции кросс-сочетания и нуклеофильного ароматического замещения 4,7-дибром[1,2,5]селенадиазоло[3,4-*c*]пиридина **3** и 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **5b**.

На первом этапе нами была исследована реакционная способность 4,7-дибром[1,2,5]селенадиазоло[3,4-*c*]пиридина **3** в реакциях кросс-сочетания с 4-(дифениламино)фенилбороновой кислотой **43a** и *N,N*-дифенил-4-(трибутилстаннил)анилином **44a**. Оказалось, что в обоих случаях происходило образование моноарильного продукта **45**, однако реакция Сузуки проходила с гораздо

более высоким выходом (72%), чем реакция Стилле (27%). Исследование реакции 4,7-дибром[1,2,5]селенадиазоло[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% (Схема 13).

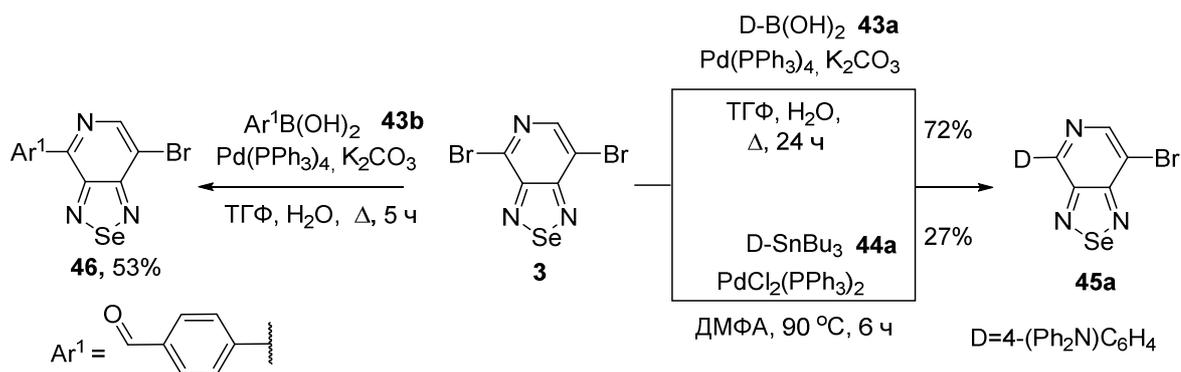


Схема 13

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]селенадиазоло[3,4-с]пиридина **3**; бис-арилпроизводные **47a** и **48** были выделены с выходами 62 и 69%, соответственно (Схема 14).

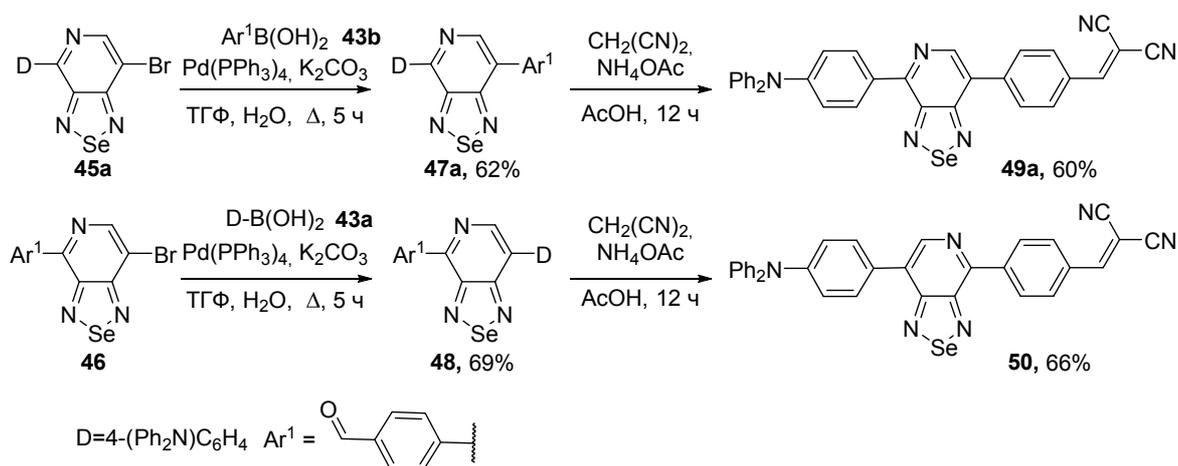


Схема 14

Для синтеза целевых молекул с конфигурацией D-A-π-A¹, которые содержат в качестве π-акцепторной составляющей (π-A¹) бензилиденмалонитрильную группу, соединения **47a** и **48** были введены в реакцию Кнёвенагеля с малондинитрилом в присутствии катализатора – ацетата аммония; показано, что образование

фотосенсибилизаторов **49a** и **50** происходило в течение 12 ч с выходами 60 и 66%, соответственно.

Отработанные условия кросс-сочетания были использованы для получения новых красителей **49b,c** на основе [1,2,5]селена(тия)диазоло[3,4-*c*]пиридинов **1,3**, содержащих в качестве донорной компоненты 9-гексил-9*H*-карбазол, которые представляют интерес не только как материалы для солнечных ячеек с объемным гетеропереходом, но и как компоненты органических светодиодов (Схема 15).

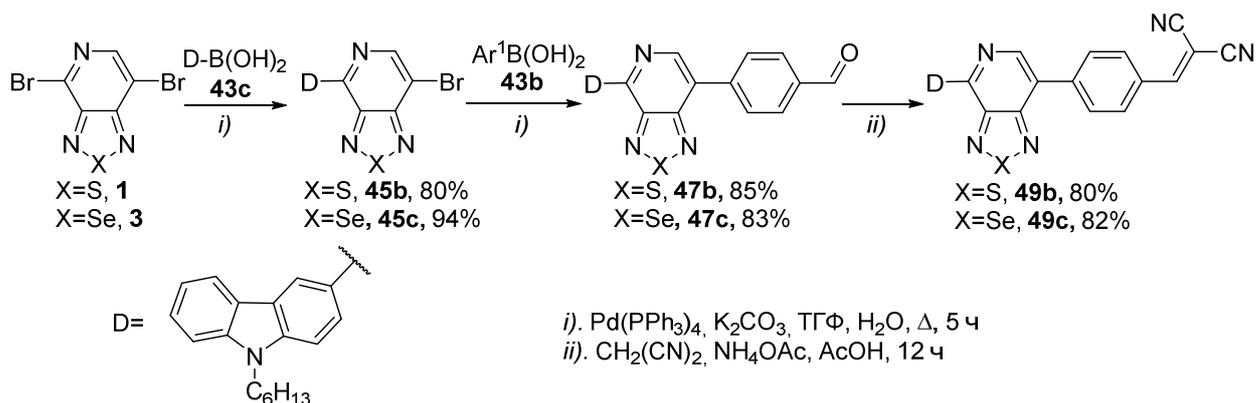


Схема 15

Нами также были получены компоненты сенсibilизированных красителем солнечных ячеек с концевой цианоакриловой кислотной группой. Исследования реакций кросс-сочетания монобромпроизводных **45(a-d)** с эфирами **53, 54** показали, что для успешного протекания реакций необходимо кипячение в смеси тетрагидрофурана и толуола в течение 10 часов. Снятие защитной группы проводили трифторуксусной кислотой при кипячении в хлороформе с образованием целевых кислот **58(a-f)** (Схема 16).

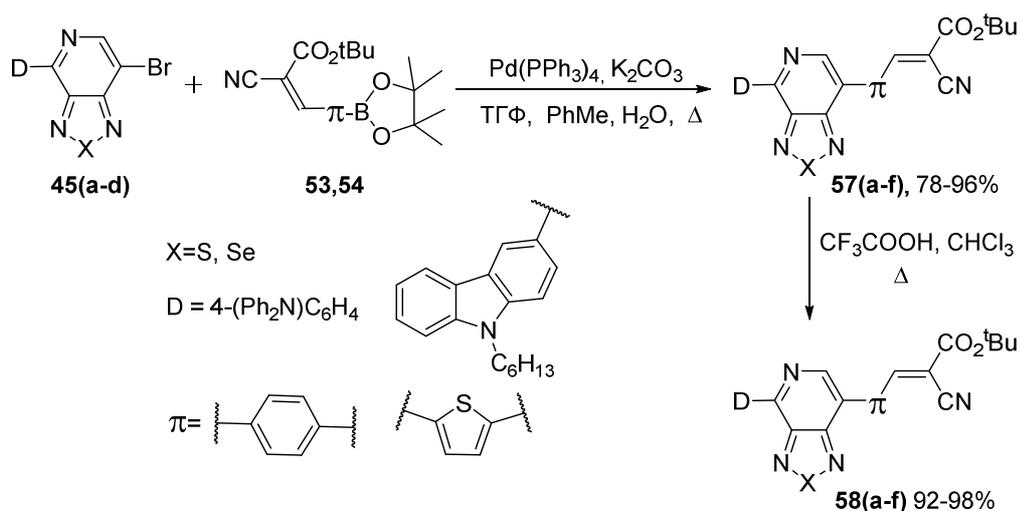


Схема 16

Другим привлекательным центральным акцепторным блоком для получения новых сенсibilизаторов для органической фотовольтаики является [1,2,5]тиадиазоло[3,4-

d]пиридазин. Чтобы выявить электронную природу [1,2,5]тиадиазоло[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 **59(a-f,h)** (Рис. 1).

	59a	59b	59c	59d	59e	59f	59g	59h
$E_{\text{НВМО}}, \text{эВ}$	-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. 1

Тиадиазолопиридазин **59g** обладал не только самым низким значением энергии НВМО, но и наиболее высокими электроноакцепторными свойствами среди всех соединений (кроме соединения **59h**). Это могло привести к необычным свойствам соединений ряда [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина. Значение E_g также является важной характеристикой молекул, применяемых в фотоэлектронных материалах. Обнаружено, что [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин имеет максимальную разницу между $E_{\text{ВЗМО}}$ и $E_{\text{НВМО}}$, что должно обеспечить высокую стабильность молекул в возбужденном состоянии и, как результат, высокую электронную проводимость. Дигалоген- (чаще всего дибром-) производные электроноакцепторных гетероциклов являются наиболее часто используемыми синтонами для различных фотовольтаических материалов. Поэтому нами систематически исследованы реакции замещения атомов галогена в 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазине **5b** с целью получения на его основе новых перспективных материалов.

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.

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**. Реакции с различными спиртами **60** (метанолом, этанолом, бутанолом, *трет*-бутанолом, бензиловым спиртом, фенилпропиловым спиртом) вместо образования алкокси производного неожиданно приводили к монобромпроизводному **38** с высокими выходами (Схема 17).

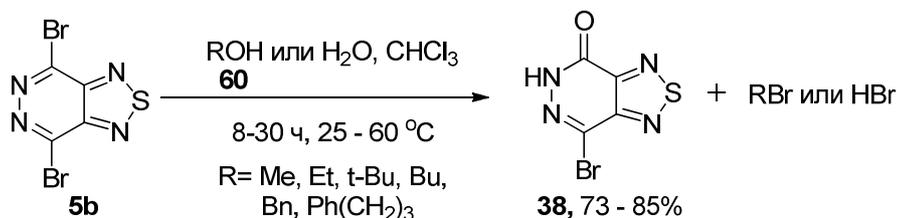


Схема 17

Нами было показано, что при повышении температуры реакции дибромид **5b** с метанолом и бутанолом до 60 и 100 °С, соответственно, образуются 7-метокси(бутоксид)-[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4(5*H*)-оны **64a,b** с высокими выходами. Более слабый нуклеофил – фенол – не вступал в реакцию с дибромтиадиазолопиридазином **5b** (Схема 18).

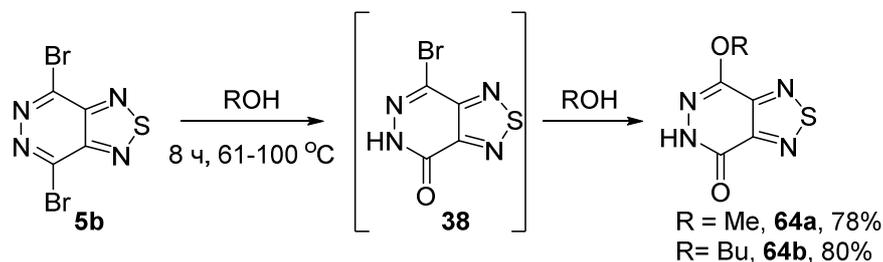


Схема 18

Обработка дибромид **5b** метилатом натрия в MeOH приводила к замещению одного или двух атомов брома в зависимости от количества используемого основания и температуры реакционной среды (Схема 19).

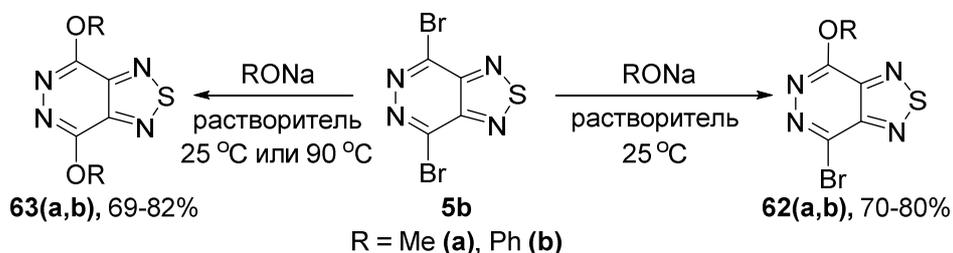


Схема 19

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. Для получения 4,7-дифенокси[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина

63b необходимо было использовать сильный апротонный диполярный растворитель – ДМФА – при повышенной температуре (90 °С).

Нами были изучены реакции 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **5b** с такими *S*-нуклеофилами, как тиофенол **65a**, гексилтиол **65b** и ундекантиол **65c**. Было показано, что при обработке дибромиды **5b** тиофенолом при комнатной температуре в различных органических растворителях (CHCl₃, ТГФ, MeCN и ДМФА) наблюдалось образование только димеркаптопроизводного **66a** даже при использовании менее чем двухкратного эквивалента тиола. Нами было показано, что применение тиолята натрия вело к повышению выхода бис(фенилтио)производного **66a** до 90%. Разработанные нами оптимальные условия получения **66a** были распространены для гексантиола **65b** и ундекантиола **65c**, в результате чего были получены бис-тиолы **66(b,c)** с высокими выходами (Схема 20).

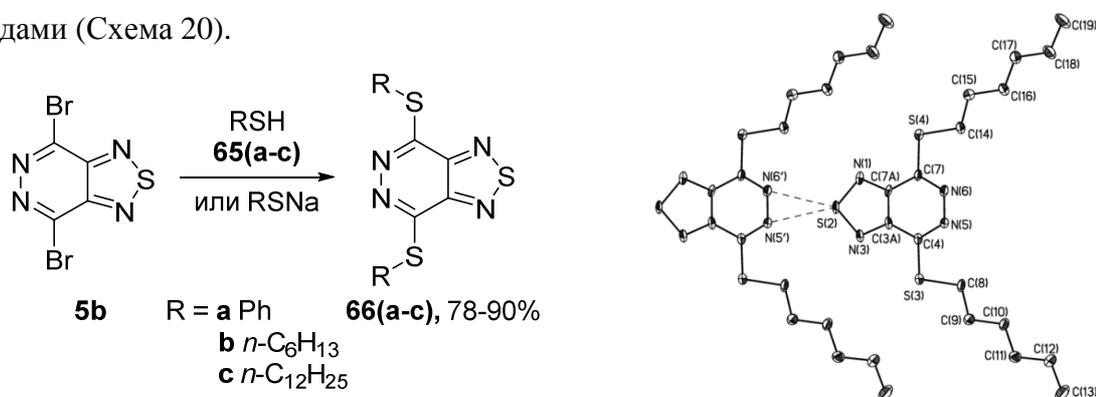


Схема 20

Структура **66b** была однозначно подтверждена методом рентгеноструктурного анализа. 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. Можно ожидать, что образование цепочек $S \dots \eta^2-(N=N)$ и наличие длинных алкильных заместителей *S*-Alk будет положительно сказываться на стабильности соединений, а также может приводить к возникновению жидкокристаллических свойств.

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 одним эквивалентом морфолина в CH₂Cl₂ в присутствии триэтиламина при комнатной температуре в течение 4-х часов селективно происходило образование моноаминопроизводного **67a** высоким выходом. При нагревании реакционной смеси до 80 °С в

MeCN с двумя эквивалентами морфолина в присутствии двух эквивалентов триэтиламина в течение 30 часов был выделен продукт бис-замещения **68a**. Распространение найденных условий реакций на другие амины позволило нам получить широкий ряд продуктов как моно- **67(a-j)**, так и бис-замещения **68(a,g,i,j)** (Схема 21).

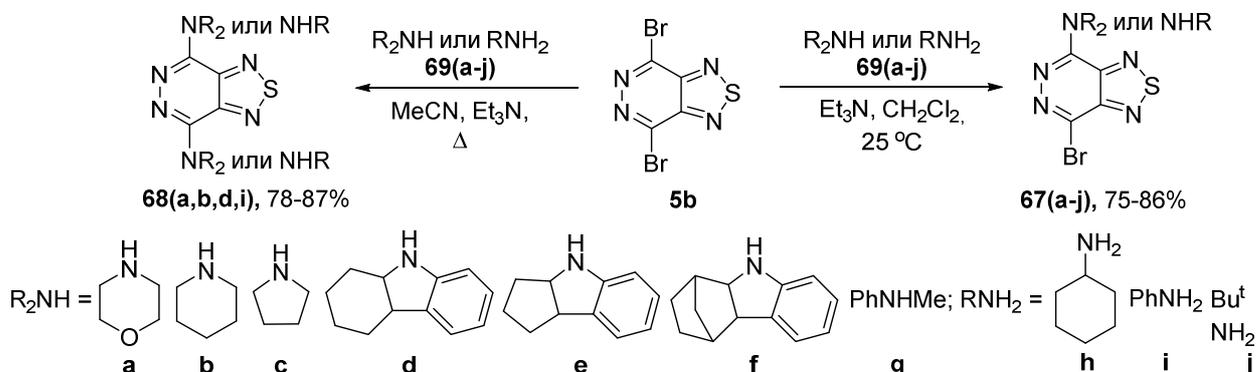


Схема 21

Нами было исследовано поведение 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **5b** в реакциях кросс-сочетания по Сузуки и Стилле, катализируемых комплексами палладия, с целью получения продуктов моно- и бис-арил(гетарил)тиадиазолопиридазинов.

Было показано, что обработка дибромтиадиазолопиридазина **5b** фенолбороновой кислотой **43d** в диоксане в присутствии $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ и водного раствора K_2CO_3 приводила к гидролизу дибромиды **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 (Схема 22).

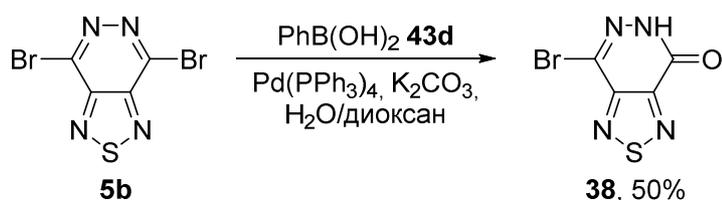


Схема 22

Поэтому для предотвращения реакции гидролиза нами были исследованы безводные условия проведения этих реакций. Изучение условий проведения реакции Сузуки для 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **5b** было проведено на примере реакции с тиенилбороновой кислотой **43e**. Было показано, что использование двух эквивалентов тиенил-2-бороновой кислоты **43e**, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (15 моль %) и карбоната цезия (0.4 моль) при кипячении в толуоле в течение 8 часов приводило к следовым количествам бис-тиенилпроизводного **73e**, в то время как выход моно-замещенного **72e** составлял 60%. 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**. Найденные нами оптимальные условия были использованы для других гетарилбороновых кислот **43(c,f-h)**; при этом продукты моно-сочетания выделялись с умеренными выходами. Арилбороновые кислоты **43(d,i-k)** и тиенил-3-бороновая кислота **43l** давали в данных условиях бис-ариллированные продукты **73(d-k,l)** с умеренными и низкими выходами. Для получения монозамещенных производных **72(j,k,l)** необходимо было использование одного эквивалента бороновой кислоты **43(j,k,l)** и понижение температуры реакции до 60 °С (Схема 23).

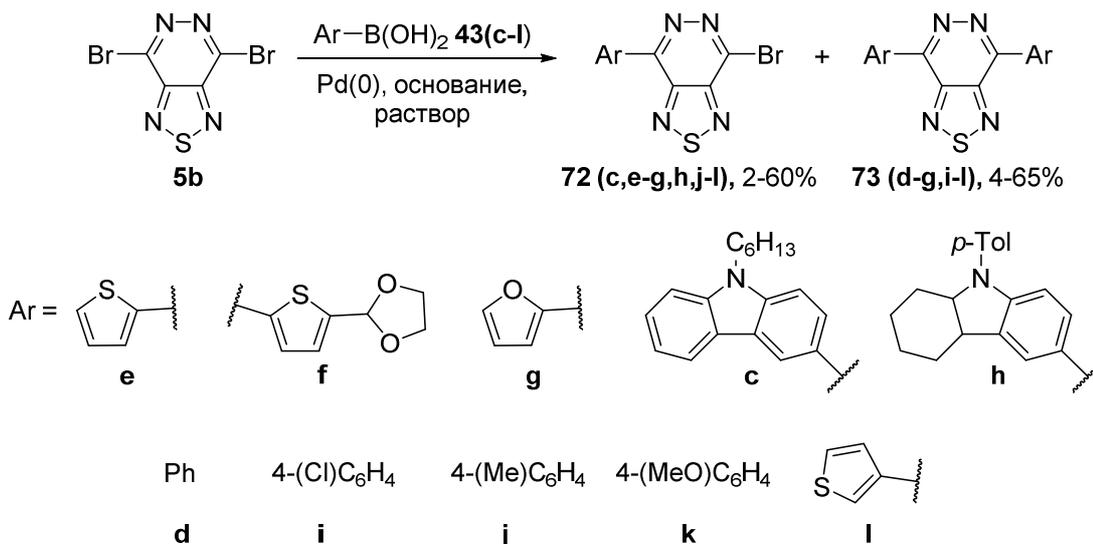


Схема 23

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**.

Нами также была исследована возможность присоединения ароматических и гетероароматических станильных производных к дибромиду **5b** в условиях реакции Стилле с целью селективного получения продуктов моно- и бис-сочетания **72**, **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 при проведении реакции с двумя эквивалентами тиенилтрибутилстанната **44e** в кипящем толуоле был получен продукт бис-замещения **73a** с высоким выходом. 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. Разработанные условия были применены для других арильных(гетарильных) станнатов. В результате химических превращений нами был получен ряд продуктов моно- и бис-замещения **72(f,g,j-l)**, **73(f-n)** с выходами от умеренных до высоких. Таким образом, нами было показано, что реакция Стилле, по сравнению с реакцией Сузуки, проходила более селективно с образованием продуктов как моно-, так и бис-сочетания (Схема 24).

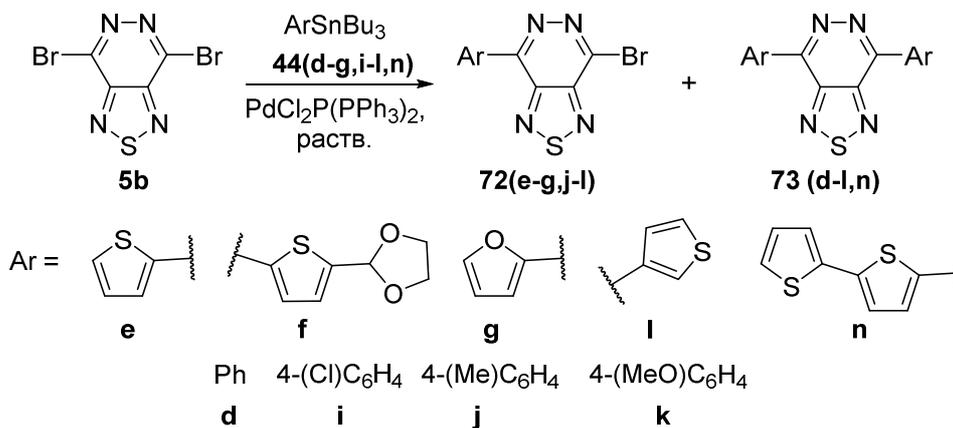


Схема 24

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 °С до 140 °С в присутствии катализаторов Pd(OAc)₂ или Pd₂(dba)₃ даже при использовании различных лигандов (dppf, BINAP, XPhos или Bu^t₃P) и Cs₂CO₃ 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. 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. При проведении реакции Ульмана с использованием иодида меди (I) и 1,2-диметилэтилендиамина нами также был синтезирован продукт **75** с выходом 37% (Схема 25).

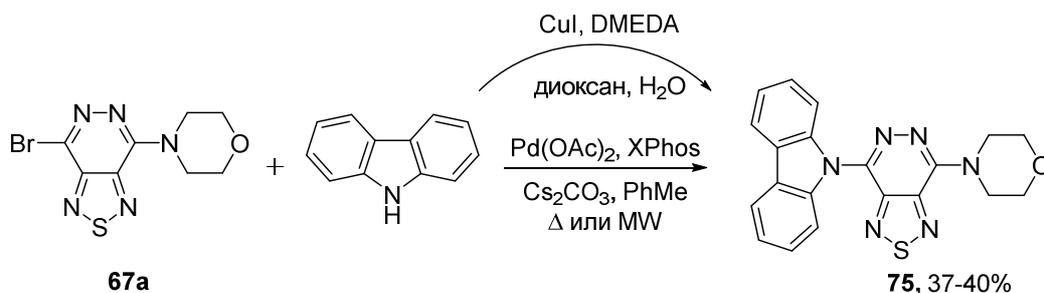


Схема 25

Нами была исследована реакция Стилле монобромпроизводных **67d,e** и **72h** с *tert*-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 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$. 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 (Схема 26).

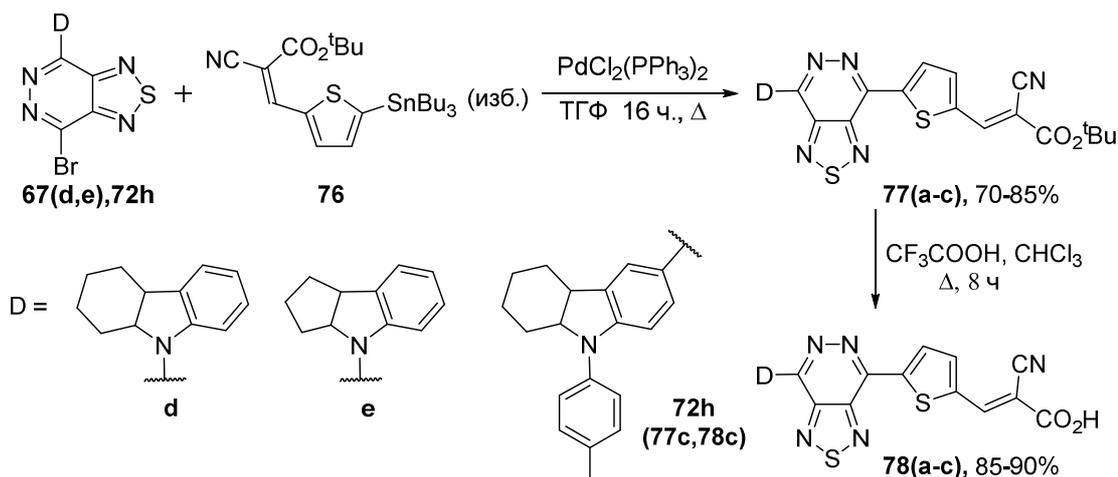


Схема 26

Таким образом, нами впервые были получены красители типа D–A–π–A¹ с [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазином, выступающим в качестве центрального акцепторного блока (A), для сенсibilизированных красителем солнечных батарей.

Ранее было показано, что дибромид **5b** не реагировал с молекулой карбазола ни в реакциях нуклеофильного ароматического замещения, ни в условиях реакций Бухвальда-Хартвига или Ульмана. Между тем известно, что карбазольный фрагмент часто вводился в молекулы 2,1,3-бензотиадиазолов, обеспечивая высокие фотовольтаические характеристики. Мы обнаружили, что 4,7-ди(9*H*-карбазол-9-ил)-[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин **80** может быть успешно синтезирован из бис(гексагидрокарбазолил)производного **67d** путем дегидрирования кипячением в толуоле с 4,5-дихлор-3,6-диоксоциклогекса-1,4-диен-1,2-дикарбонитрилом (DDQ); при

этом целевой продукт **80** образовывался с высоким выходом. Структура соединения **80** была однозначно подтверждена методом рентгеноструктурного анализа.

Таким образом, в ходе выполнения этой части диссертационной работы нами были разработаны методы синтеза различных моно- и бис-замещенных производных тиадиазолопиридазина 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** (Схема 27).

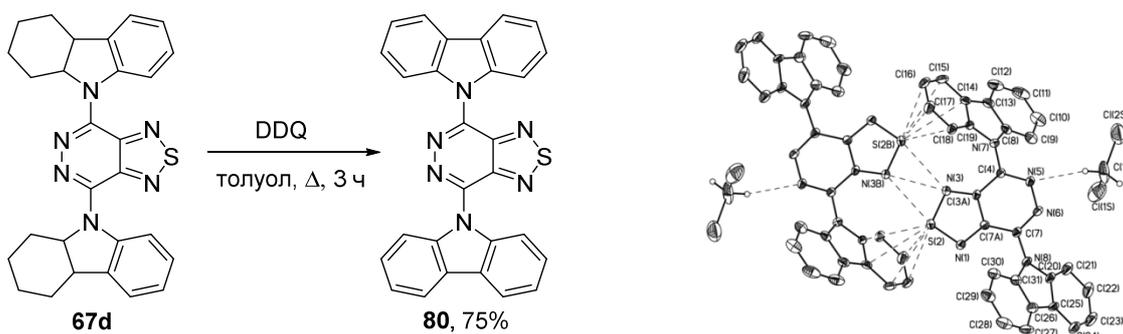


Схема 27

Полученные нами дициановые красители **49(a-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 (Схема 28).

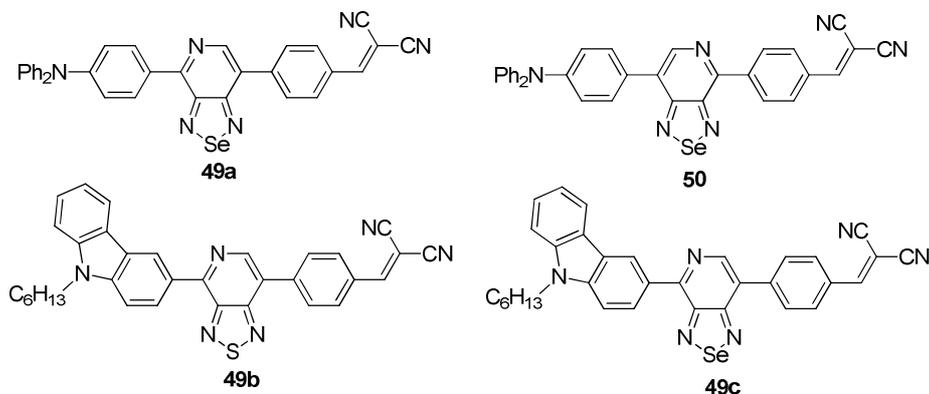


Схема 28

Оказалось, что все четыре красителя поглощали свет в области от 300 до 550 нм. Коротковолновые полосы поглощения с максимумом 300-350 нм относились к π - π^* 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. 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 за внутримолекулярный перенос заряда, в более длинноволновую область спектра на 40 нм по сравнению с соединением **49b**, содержащим карбазольный донорный фрагмент. При замене атома серы в соединении **49b** на селен (**49c**) происходило также смещение в красную область спектра второго максимума поглощения на 18 нм.

Для соединений **49a** и **50** рассчитанные значения E_g составили 1.82 и 1.71 эВ, соответственно, а для красителей **49b,c** - 1.90 и 1.92 эВ, соответственно. Таким образом, полученные спектральные и электрохимические параметры соединений **49(a-c)**, **50** вполне удовлетворяли требованиям, предъявляемым к материалам, используемым в качестве фотосенсибилизаторов. В настоящее время данные соединения исследуются в Университете города Эдинбург (Великобритания) 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-*c*]пиридина **49b** имел самое высокое значение интенсивности флуоресценции по сравнению с другими красителями **49a,c**, **50**. 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 на их основе. Проведенные исследования электролюминесцентных свойств светодиодов на основе [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*c*]пиридина **49b** и [1,2,5]селенадиазоло[3,4-*c*]пиридина **49c** показали, что при малых напряжениях (5-6 В) наблюдалось оранжевое свечение и желтое свечение, соответственно. 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/м² при 15 В, максимальная яркость составила 4800 кд/м² при 42 В и 870 кд/м² при 15 В для соединения **49b** и 4620 кд/м² при 18 В для производного [1,2,5]селенадиазоло[3,4-*c*]пиридина **49c**.

Впервые были получены фотовольтаические характеристики красителей на основе [1,2,5]селенадиазоло[3,4-*c*]пиридина. Показано, что все красители **58(a-g)** имели в УФ-

спектре две характерные области поглощения: между 300-350 нм (π - π^* электронные переходы) и между 450-550 нм (внутримолекулярный перенос заряда между донорной и акцепторной частями молекул). Причем красители, содержащие тиенильный π -спейсер и селенадиазольный акцепторный блок **58b,f**, поглощали свет в более длинноволновой области спектра на 58 и 44 нм по сравнению с красителями **58d,g**, содержащими фенильный π -спейсер и тиadiaзольный внутренний акцепторный блок.

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_{HOMO} ($E_{\text{HOMO}} = -3.90$ – (-4.03) эВ), чем в случае [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*c*]пиридиновых аналогов **58c**, **58e**, **58g** ($E_{\text{HOMO}} = -3.76$ – (-3.97) эВ). При этом значения E_{VMO} для селена- и серасодержащих соединений с одинаковыми заместителями оставались практически одинаковыми. Стоит отметить, что значения E_{HOMO} всех цианакриловых кислот **58(a-g)** оказались выше по энергии, чем значение зоны проводимости нанокристаллического TiO_2 (-4.2 эВ), что необходимо для успешного перехода электронов из возбужденного состояния в зону проводимости TiO_2 . С другой стороны, значения E_{VMO} красителей **58(a-g)** были ниже значения энергии редокс-пары I^-/I_3 (-5.2 эВ), что, в свою очередь, необходимо для успешной регенерации красителя (Схема 29).

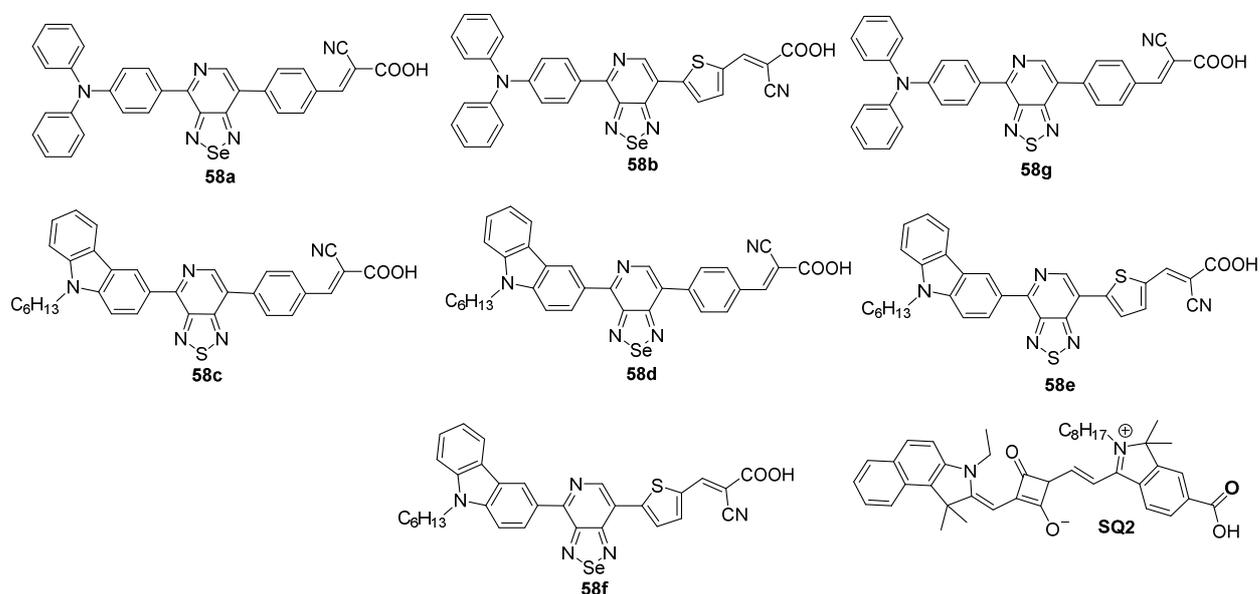


Схема 29

Среди семи соединений **58(a-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 пиридоптиадиазольный центральный акцепторный блок (PCE = 3.1%). Кроме того, 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 увеличить фотовольтаическую эффективность с 3.10 до 4.02 %. 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), типа 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]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **78a** (а-с), для которых были получены УФ-спектры и данные ЦВА (Схема 30).

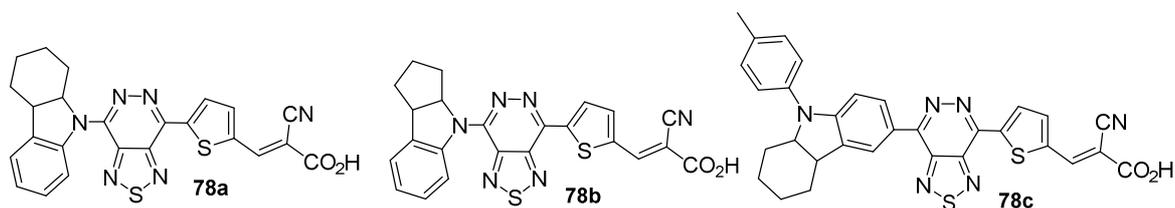


Схема 30

При сравнении оптических свойств соединений **78a** и **78b** выяснилось, что при переходе от цикlopентильного к циклогексильному индолиновому производному в их УФ-спектрах происходил bathochromный сдвиг обоих максимумов поглощения. Интересный результат также был получен для соединения **78c**, в УФ-спектре которого возникал значительный bathochromный сдвиг второго максимума поглощения по сравнению

с УФ-спектрами соединений **78a** и **78b**, 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. Значения энергий ширины запрещенной зоны для красителей **78a** и **78b** ($E_g = 2.11$ эВ для обоих красителей) сопоставимы с пиридо-содержащими 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. Полученные спектральные и электрохимические параметры соединений **78(a-c)** вполне удовлетворяют требованиям, предъявляемым к материалам, используемым в качестве фотосенсибилизаторов. В настоящее время в Университете г. Эдинбург исследуется фотовольтаическая активность красителей **78(a-c)**.

Таким образом, по результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. На основе синтезированных в работе 4,7-дигалогенпроизводных [1,2,5]халькогенадиазоло[3,4-*c*]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-*c*]пиридинов и [3,4-*d*]пиридазинов. Разработаны эффективные и безопасные способы получения 4,7-дибром[1,2,5]селенадиазоло[3,4-*c*]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-*c*]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-*c*]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.

Основные результаты ВКР изложены в следующих работах:

1. Чмовж Т. Н. Короткий и безопасный метод синтеза [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*c*]пиридина / Т. Н. Чмовж, Л. С. Константинова, М. И. Стручкова, О. А. Ракитин // *ХГС*. – 2015. – Т. 51. – № 2. – С. 203-204.
2. Knyazeva E. A. Dye-sensitized solar cells: investigation of D-A- π -A organic sensitizers based on [1,2,5]selenadiazolo[3,4-*c*]pyridine / E. A. Knyazeva, W. Wu, T. N. Chmovzh, N. Robertson, J. D. Woollins, O. A. Rakitin // *Solar Energy*. – 2017. – V. 144. – P. 134-143.
3. Князева Е. А. Реакции кросс-сочетания Сузуки 4,7-дибром[1,2,5]селенадиазоло[3,4-*c*]пиридина – путь к новым компонентам солнечных батарей / Е. А. Князева, Т. Н. Чмовж, О. О. Устименко, Г. Р. Чхетиани, И. С. Палева, Л. С. Константинова, Л. В. Михальченко, О. А. Ракитин // *ХГС*. – 2017. – Т. 53. – № 5. – С. 608-614.
4. Chmovzh T. 4,7-Dichloro [1,2,5]oxadiazolo[3,4-*d*]pyridazine 1-oxide / T. Chmovzh, E. Knyazeva, V. Popov, O. Rakitin // *Molbank*. – 2018. – V. 2018. – Issue 1. – P. M982.
5. Chmovzh, T. N. Synthesis of 4,7-dibromo derivative of ultrahigh electron-deficient [1,2,5]thiadiazolo[3,4-*d*]pyridazine heterocycle and its cross-coupling reactions / T. N. Chmovzh, E. A. Knyazeva, L. V. Mikhilchenko, I. S. Golovanov, S. A. Amelichev, O. A. Rakitin // *Eur. J. Org. Chem.*, 2018, DOI: 10.1002/ejoc.201800961.
6. Chmovzh T. N. Safe synthesis of 4,7-dibromo[1,2,5]thiadiazolo[3,4-*d*]pyridazine and its S_NAr reactions / T. N. Chmovzh, E. A. Knyazeva, K. A. Lyssenko, V. V. Popov, O. A. Rakitin // *Molecules*., 2018, в печати.
7. Чмовж Т. Н. Короткий и безопасный метод синтеза [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*c*]пиридина / Т. Н. Чмовж, Л. С. Константинова, М. И. Стручкова, Е. А. Князева, О. А. Ракитин // *IV Всероссийская конференция по органической химии*, Москва – 2015. – С. 285.
8. Knyazeva E. A. [1,2,5]Chalcogenadiazolo[3,4-*c*]pyridine based organic dyes for dye sensitized solar cells: synthesis, optical and electrochemical properties / E. A. Knyazeva, T. N. Chmovzh, I. S. Paleva, O. A. Rakitin // *Core-to-Core / Leverhulme Trust Fifth Joint Workshop on Organic Electronics of Highly-Correlated Molecular Systems*, Novosibirsk – 2016. – P. 16.
9. Чмовж Т. Н. 4,7-Дибром-[1,2,5]халькогенадиазоло[3,4-*c*]пиридины и - [1,2,5]халькогенадиазоло[3,4-*d*]пиридазины: синтез и получение на их основе компонентов сенсibilizированных красителей солнечных ячеек / Т. Н. Чмовж,

- Е. А. Князева, О. А. Ракитин // VII Молодежная конференция ИОХ РАН, Москва, – 2017. – С. 17-18.
10. Knyazeva E. A. 4,7-Dibromo[1,2,5]selenadiazolo[3,4-*c*]pyridine in the cross-coupling reactions – a new way to solar cells components / E. A. Knyazeva, T. N. Chmovzh, O. O. Ustimenko, G. R. Chkhetiani, O. A. Rakitin // *18th Tetrahedron Symposium*, Budapest, –2017. – P. 2.28.
 11. Knyazeva E. A. Organic sensitizers based on [1,2,5]chalcogenadiazolo[3,4-*c*]pyridine – new efficient components of dye-sensitized solar cells / E. A. Knyazeva, W. Wu, T. N. Chmovzh, N. Robertson, J. D. Woollins, O. A. Rakitin // *18th Tetrahedron Symposium*, Budapest, –2017. – P. 2.29.
 12. Chmovzh T. N. Substitution chemistry in ultrahigh electron-deficient [1,2,5]thiadiazolo[3,4-*d*]pyridazines / T. N. Chmovzh, E. A. Knyazeva, O. A. Rakitin // *16th Belgian Organic Synthesis Symposium*, Brussels, –2018. – P. 212.
 13. ЧМОВЖ Т. Н. Синтез 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина – нового высокоакцепторного билдинг-блока для создания фотовольтаических материалов / Т. Н. ЧМОВЖ, Е. А. Князева, Г. Р. Чхетиани, О. А. Ракитин // *V Всероссийская конференция по органической химии с международным участием*, Владикавказ, –2018. – С. 511.

Список использованной литературы

1. Dyall L. K. Pyrolysis of aryl azides. VI. Identification of neighbouring group effects in pyrolysis of azidopyridines and azidoquinolines / L. K. Dyall, W. M. Wah // *Australian journal of chemistry*. – 1985. – V. 38. – Issue 7. – P. 1045-1059.
2. 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.
3. Хмельницкий Л. И. Химия фураноксанов: строение и синтез. – Наука, 1996.
4. Karen E. Morpholine derivatives, compositions containing them and their use as therapeutic agents / E. Karen, H. Simon N. Owen, E. Mary Seward // US5877316A. – 1999.
5. Eremeev A. V. Reaction of functionally substituted vinyl ethers with 3, 4-diaminofurazan and furazan-3,4-dicarboxylic acid dihydrazide / A. V. Eremeev, V. G. Andrianov, Piskunova I. P // *Chem. Heterocycl. Compd.* – 1979. – V. 15. – Issue 3. – P. 261-264.
6. 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. Ascitti, T. Karlberg, D. Bellocchi, L. Llacuna, E. Camaioni // *J. Med. Chem.* – 2014. – V. 57. – Issue 6. – P. 2807-2812.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. Villena-Blanco M. Tetrasulfur Tetranitride, S₄N₄ / M. Villena-Blanco, W. L. Jolly, B. Z. Egan, R. A. Zingaro // *Inorganic syntheses*, –1967– V.9. – P. 98-102.

11. Gulab G. A. Two new methods of preparing trichlorocyclotrithiazene / G. A. Gulab, A. J. Banister, B. Bell // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. –1972– V. 22. – P. 2399-2400.
12. 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, Perk. Trans. I*. –1997– P. 2597–2602.
13. 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.
14. Sekikawa I. Alkaline hydrolysis of 1,2,5-thiadiazole-3,4-dicarboxylic acid bishydrazide // *J. Het. Chem*. – 1969. – V. 6. – Issue 1. – P. 129-130.
15. 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. Het. Chem.*– 1979. – V. 16. – Issue 8. – P. 1617-1624.
16. 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.
17. Fuse S. Elucidating the structure–property relationships of donor– π -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.–A European Journal*. – 2014. – V. 20. – Issue 34. – P. 10685-10694
18. Liu Y. Toward benzobis (thiadiazole)-based diradicaloids / Y. Liu, H. Phan, T. S. Heng, T. Y. Gopalakrishna, J. Ding, J. Wu // *Chem.–An Asian Journal*. – 2017. – V. 12. – Issue 17. – P. 2177-2182.
19. 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.
20. 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.
21. 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.

22. Subramanyam C. Discovery, synthesis and SAR of azinyl-and azolybenzamides antagonists of the P2X7 receptor / C. Subramanyam, A. J. Duplantier, M. A. Dombroski, S. P. Chang, C. A. Gabel, C. Whitney-Pickett, M. Fisher // *Bio. Med. Chem. Lett.* – 2011. – V. 21. – Issue 18. – P. 5475-5479.
23. 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.
24. 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.
25. Christoforou I. C. Regiospecific Suzuki coupling of 3, 5-dichloro-1,2,4-thiazole-4-carbonitrile / I. C. Christoforou, P. A. Koutentis, C. W. Rees // *Org. Bio. Chem.* – 2003. – V. 1. – Issue 16. – P. 2900-2907.
26. 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.
27. Guo F. Broad spectral-response organic D–A– π –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.
28. Oskam G. Pseudohalogens for dye-sensitized TiO₂ 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.
29. 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.
30. 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.
31. Mátravölgyi B. Synthesis and investigation of solar cell photosensitizers having a fluorazone backbone / B. Mátravölgyi, T. Hergert, A. Thurner, B. Varga, N. Sangiorgi,

- R. Bondoni, A. Sanson // *Eur. J Org. Chem.* – 2017. – V. 2017. – Issue 14. – P. 1843-1854.
32. 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 and Pigments.* – 2015. – V. 112. – P. 327-334.
33. Prim D. Bimetallic π -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.
34. 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.
35. 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. Comm.* – 2012. – V. 48. – Issue 71. – P. 8907-8909.
36. Dunn P. J. Organic heteroclothiazenes. 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.
37. 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. Het. Chem.* – 1992. – V. 29. – Issue 1. – P. 87-92.
38. 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 // *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas.* – 1974. – V. 93. – Issue 8. – P. 236-239.