

Гудим Никита Сергеевич

«Новые электронодонорные блоки для красителей – путь к созданию перспективных материалов для органической электроники»

Шифр специальности – 1.4.3 – Органическая химия

Химические науки

Шифр диссертационного совета Д 24.1.092.01

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

119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.:(499) 137-13-79

E-mail: sci-secr@ioc.ac.ru

Дата размещения полного текста диссертации на сайте Института

<http://zioc.ru/>

05 июля 2022 года

Дата приема к защите

14 июля 2022 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК <https://vak.minobrnauki.gov.ru>

15 июля 2022 года

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

На правах рукописи



Гудим Никита Сергеевич

**Новые электронодонорные блоки для красителей – путь к созданию
перспективных материалов для органической электроники**

1.4.3 – органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в лаборатории полисераазотистых гетероциклов № 31
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук» (ИОХ РАН)

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ: **Князева Екатерина Александровна**
к. х. н., старший научный сотрудник
лаборатории полисераазотистых гетероциклов № 31
ФГБУН ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ: **Федорова Ольга Анатольевна**
д. х. н., профессор, заведующая лабораторией
фотоактивных супрамолекулярных систем ФГБУН
Института элементоорганических соединений им. А.
Н. Несмеянова РАН

Баранов Михаил Сергеевич
к. х. н., старший научный сотрудник, руководитель
группы лаборатории молекулярной биомедицины
ФГБУН Института биоорганической химии им. М.М.
Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Иркутский институт химии им.
А. Е. Фаворского СО РАН

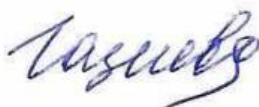
Защита диссертации состоится «5» октября 2022 г. в 11:00 на заседании Диссертационного
совета Д24.1.092.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН по адресу: 119991, Москва,
Ленинский проспект, д. 47, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института органической химии им. Н. Д.
Зелинского РАН и на официальном сайте института <http://zioc.ru/>

Автореферат разослан « ___ » июля 2022 г.

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенный гербовой печатью, просим направлять по адресу:
119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47, ученому секретарю Диссертационного совета
ИОХ РАН.

Ученый секретарь
Диссертационного совета
24.1.092.01 ИОХ РАН



д.х.н. Газиева Г.А.

Актуальность проблемы

Растущие потребности человечества в экологически чистых и дешевых источниках энергии обуславливают неугасающий на протяжении последних десятилетий интерес к возобновляемым энергоресурсам, среди которых преобразование солнечной энергии в электрический ток с помощью фотовольтаических технологий является наиболее многообещающим направлением. На сегодняшний день существует несколько основных типов устройств, превращающих солнечный свет в электричество: ячейки на основе кристаллического кремния, тонкопленочные ячейки, устройства на основе органических соединений. Одним из перспективных направлений развития органических солнечных батарей являются сенсibilизированные красителем солнечные ячейки (СКСЯ). К их достоинствам относят легкость, прочность, высокое соотношение эффективности к затратам на их изготовление и сроку службы, простоту изготовления, дешевизну составляющих компонентов, экологичность, возможность работы при низкой освещенности и в условиях рассеянного света, а также вариативность свойств за счет применяемых красителей. Ключевую роль в солнечных ячейках играют красители - фотосенсибилизаторы, от строения которых зависит способность устройств к поглощению и их эффективность. В частности, высокой фотовольтаической эффективности или коэффициента полезного действия (КПД) удалось достичь при использовании рутениевых красителей, которые, однако, являются довольно дорогими. Применение красителей на основе комплексов порфиринов также приводит к хорошей эффективности солнечных батарей, но широкому распространению этих соединений мешает трудность их синтеза и очистки. В ряде публикаций ученые использовали в качестве дешевых, доступных и экологичных красителей природные вещества, однако их применение приводило к невысоким значениям КПД устройств. На сегодняшний день активно развивается область безметалльных органических красителей, которые недороги и просты в получении, а солнечные ячейки на их основе демонстрируют хорошие фотовольтаические характеристики.

За последние десятилетия дизайн таких красителей претерпел существенные изменения от структур типа D-A к D- π -A, затем к D-A- π -A', а далее к более сложным D- π -A- π -A', D-D-A- π -A, D-A- π -A- π -A' и другим (где D – электронодонорный блок, A - электроноакцепторный блок, π – π -спейсер, служащий для улучшения поглощения вещества и усиления фотоиндуцированного разделения зарядов, а A' – акцепторная и анкерная группа, служащая для иммобилизации красителя на поверхности полупроводника, как правило двуокиси титана TiO₂). Одним из наиболее перспективных направлений является дизайн соединений D-A- π -A', позволяющий достигать оптимального размера молекул, не вызывающего уменьшение концентрации красителя на полупроводниковом слое солнечных ячеек, а также повышенной фотостабильности и оптимизации энергий граничных орбиталей, что находит свое отражение в

улучшении адсорбционных и фотовольтаических характеристик. Бензо[с][1,2,5]халькогенадиазолы и 2,3-диарилхиноксалины являются эффективными акцепторными блоками, структуры на основе которых демонстрируют хорошую способность к поглощению и оптимальное положение граничных орбиталей. Поиск же эффективного донорного блока остается на сегодняшний день важной задачей: варьируя электронодонорные блоки в структурах красителей можно совершенствовать фотофизические характеристики путем тонкой настройки положения высшей занятой молекулярной орбитали красителя, улучшая фотовольтаические параметры конечных устройств.

Цель работы

Целью настоящей диссертационной работы является разработка методов получения новых электронодонорных блоков и синтез на их основе фотовольтаических сенсibilизаторов с бензо[с][1,2,5]халькогендиазолами, 3,4-диарилхиноксалинами и малоизученным бензо[д][1,2,3]тиадиазолом в качестве акцепторов для сенсibilизированных красителем солнечных ячеек (СКСЯ).

Научная новизна и практическая ценность работы

Разработан подход к получению новых эффективных электронодонорных блоков на основе *N*-замещенных гексагидроциклопента[*b*]индолов, гексагидро-1*H*-карбазолов и гексагидро-1*H*-1,4-метаноккарбазолов для получения красителей для солнечных ячеек (СКСЯ) и органических светодиодов (ОСД); показано, что палладий-катализируемая реакция Мияуры с бис(пинаколато)дибором является общим методом получения борированных производных этих донорных блоков.

Предложен оптимизированный метод синтеза электроноакцепторного блока - 4,7-дибромбензо[д][1,2,3]тиадиазола. Изучено поведение этого акцепторного блока в реакциях нуклеофильного замещения, кросс-сочетания по Сузуки, по Стилле, прямого СН-присоединения. Показана селективность при получении моно-производных, а также синтезирован ряд соединений типа π -A- π , являющихся перспективными компонентами ОСД.

Осуществлен направленный синтез ряда новых фотосенсibilизаторов дизайна D-A- π -A' на основе бензо[с][1,2,5]халькогендиазолов (где халькоген = O, S, Se), бензо[д][1,2,3]тиадиазола и 2,3-диарилхиноксалинов в качестве электроноакцепторных блоков, а также полученных электронодонорных блоков. Полученные красители продемонстрировали хорошую способность к поглощению в широкой области спектрального диапазона 365-558 нм ($\epsilon = 4.57-51.29 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) и узкие значения ширины запрещенной зоны.

На основе полученных фотосенсibilизаторов сконструированы солнечные ячейки, для которых измерена фотовольтаическая эффективность. Максимальное значение эффективности

(5.86%) продемонстрировало устройство на основе красителя с бензо[с][2,1,3]тиадиазолом в качестве акцептора и новым 9-(*n*-толил)-гексагидро-1*H*-карбазолом в роли донора.

Путем палладий-катализируемой реакции Сузуки синтезирован ряд соединений дизайна D-A-D, фотофизические свойства которых показали принципиальную возможность их использования в органических светодиодах (ОСД). Максимальная яркость ОСД составляла 144 Кд/м² при 8 В.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы были представлены на международной конференции 8th International Workshop «Organic Electronics of Highly-Correlated Molecular Systems» (Суздаль, 2018), VIII и IX Молодежных конференциях ИОХ РАН (Москва, 2019, 2021), Всероссийской конференции «Взаимосвязь ионных и ковалентных взаимодействий в дизайне молекулярных и наноразмерных химических систем CHEMSCI-2019» (Москва, 2019), Международной конференции «Catalysis and Organic Synthesis – ICCOS-2019» (Москва, 2019), II Всероссийской молодежной научно-практической конференции «Вершины науки – покорять молодым» (Уфа, 2021), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2022» (Москва, 2022).

Публикации

Содержание диссертации изложено в восьми статьях и восьми тезисах в сборниках докладов научных конференций.

Структура и объем работы

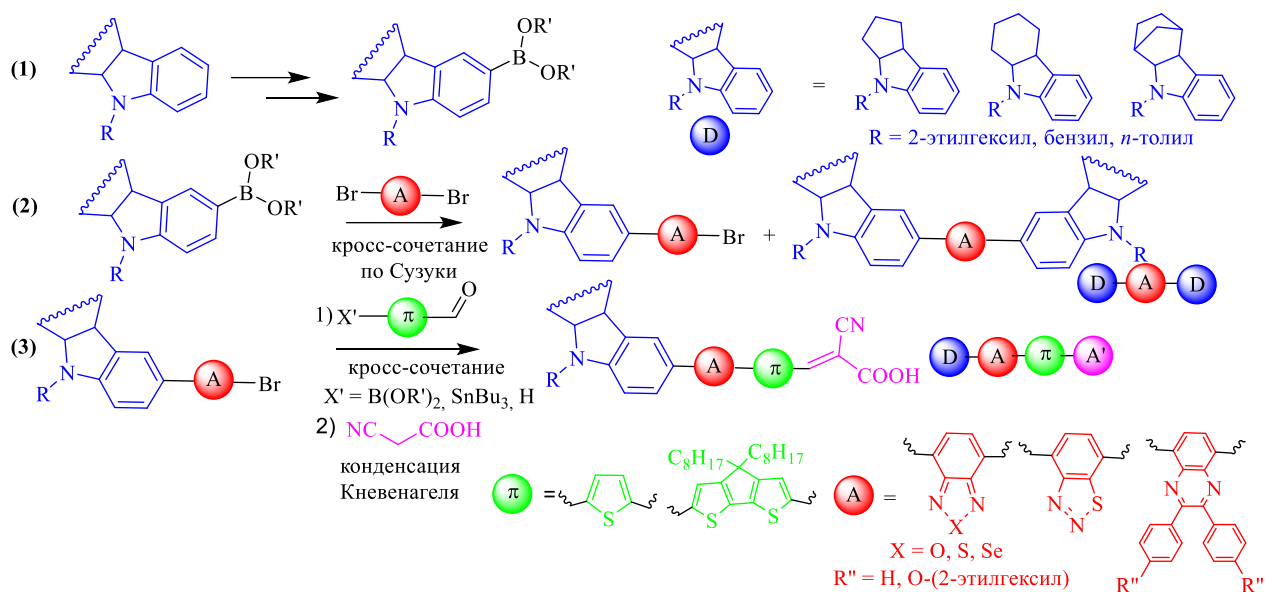
Диссертация изложена на 163 страницах, состоит из введения, трех глав, выводов, списка сокращения и списка литературы. Первая глава представляет собой литературный обзор и посвящена рассмотрению основных типов органических безметалльных фотосенсибилизаторов дизайна D-A-π-A', а также анализу влияния блоков, входящих в структуру красителей на фотофизические и электрохимические свойства соединений. Во второй главе обсуждены результаты исследования. Третья глава содержит описание эксперимента. Список литературы включает 183 наименования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 15-13-10022), Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-43-740003), Научной школы НШ № 31 в рамках Программы «Научные школы ИОХ РАН».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Данный раздел диссертации посвящен синтезу новых электронодонорных блоков (строка 1) и последующему получению красителей дизайна D-A-π-A' (строка 3), изучению их фотофизических и фотоэлектронных свойств и созданию СКСЯ на их основе. Кроме того, отдельно рассмотрено получение красителей типа D-A-D и π-A-π (строка 2), которые могут найти

применение в органических светодиодах и изучены их фотофизические свойства. Также исследованы свойства производных малоизученного в литературе бензо[*d*][1,2,3]тиадиазола, являющегося изомером широко используемого акцептора – бензо[*c*][2,1,3]тиадиазола.

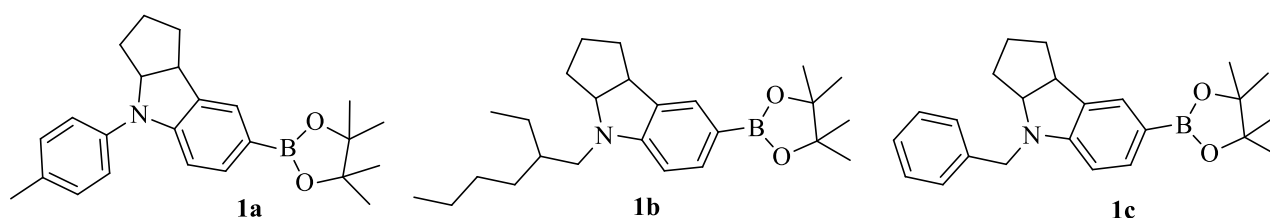


1. Синтез новых электронодонорных блоков

С целью получения реакционноспособных бороновых эфиров донорных блоков для введения их в реакции кросс-сочетания по Сузуки с дибромпроизводными акцепторов и дальнейшего синтеза целевых фотосенсибилизаторов, нами была разработана синтетическая последовательность, включающая в себя создание донорной гетероциклической системы, введение алкильного или арильного заместителей у атома азота индолинового цикла, бромирование и борирование. В качестве электронодонорных соединений в рамках данной диссертации было решено использовать практически неописанные в литературе *N*-алкил- и *N*-арил-замещенные производные гексагидроциклопента[*b*]индолов, гексагидро-1*H*-карбазолов и их 1,4-метанокрбазольных аналогов.

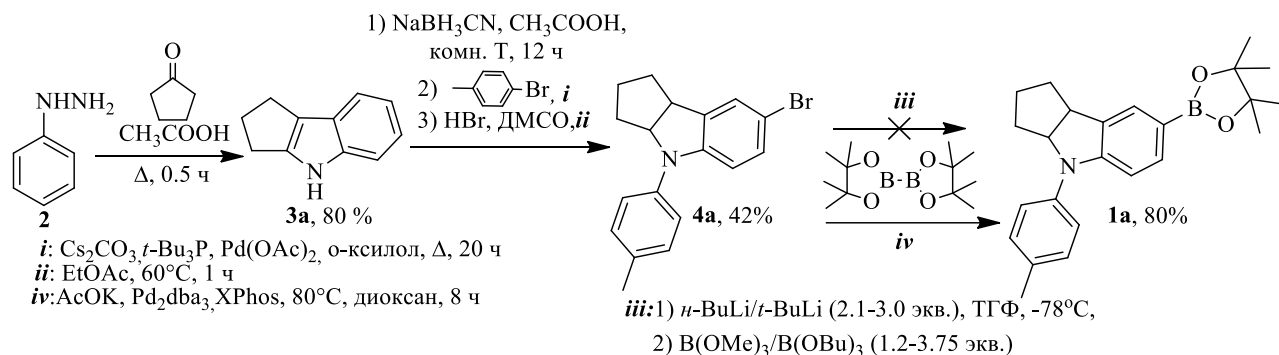
1.1. Синтез *N*-замещенных 1,2,3,3а,4,8*b*-гексагидроциклопента[*b*]индолов

Расширение ряда донорных производных гексагидроциклопента[*b*]индола мы начали с варьирования заместителей при атоме азота индолинового цикла введением наряду с описанным в литературе *n*-толильным заместителем **1a**, *N*-2-этилгексильного **1b** и *N*-бензильного **1c**.

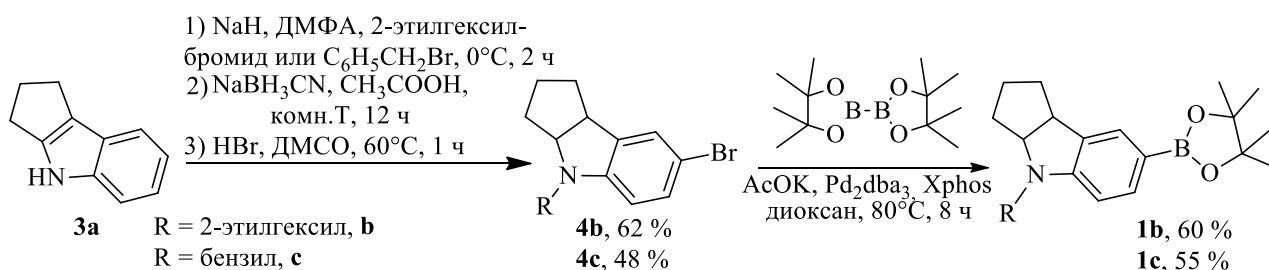


Бороновый эфир 4-(*n*-толил)-гексагидроциклопента[*b*]индола **1a** мы попытались получить исходя из коммерчески доступных фенилгидразина и циклопентанона. В ходе изучения реакции борирования бромзамещенного гексагидро-1*H*-карбазола **4a** оказалось, что вне зависимости от

типа и избытка литирующего (*n*-BuLi; *t*-BuLi) и борировующего (B(OMe)₃ или B(OBu)₃) агентов не наблюдалось образования даже следов продукта **1a**, что потребовало проведения дополнительного исследования данной стадии. Исследования реакции борирования **4a** показали, что наилучшего выхода целевого боронового эфира (80%) удается достичь путем проведения реакции Мияуры в диоксане с использованием каталитической системы Pd₂dba₃/XPhos; использование других катализаторов (Pd(OAc)₂ в присутствии (*t*-Bu)₃P или Pd(dppf)Cl₂) в тех же условиях приводит к ухудшению выходов **1a** до 10-31 %.



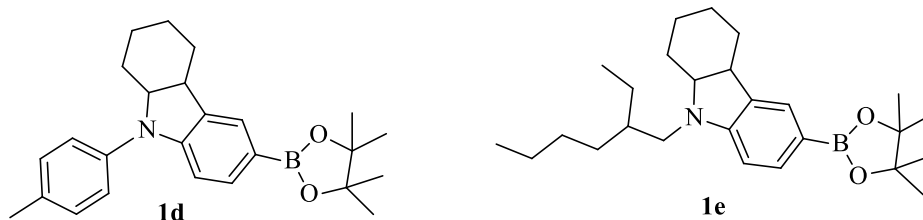
Неописанные в литературе *N*-алкилзамещенные производные гексагидроциклопента[*b*]индола **1b,c** синтезировали из **3a** путем последовательных реакций нуклеофильного замещения (2-этилгексилбромидом или бензилбромидом), гидрирования двойной связи NaBH₃CN, реакцией бромирования бромоводородной кислотой HBr в присутствии диметилсульфоксида, и реакции Мияуры с бис(пинаколато)дибором.



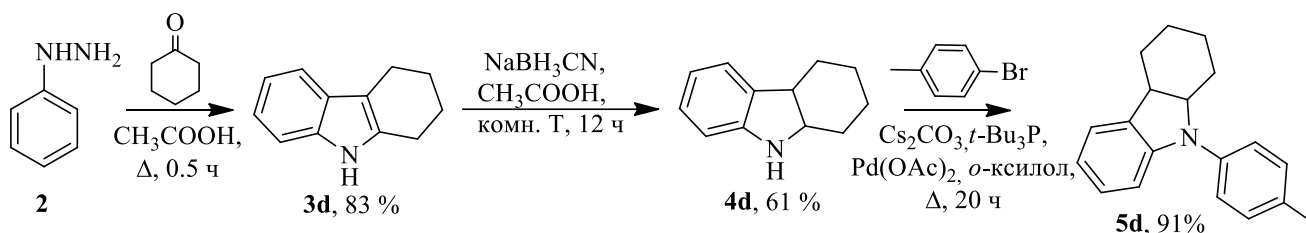
Таким образом, на основе гексагидроциклопента[*b*]индола было получено три донорных блока **1**, два из которых (**1b** и **1c**) ранее в литературе описаны не были.

1.2. Синтез *N*-замещенных 2,3,4,4a,9,9a-гексагидро-1*H*-карбазолов

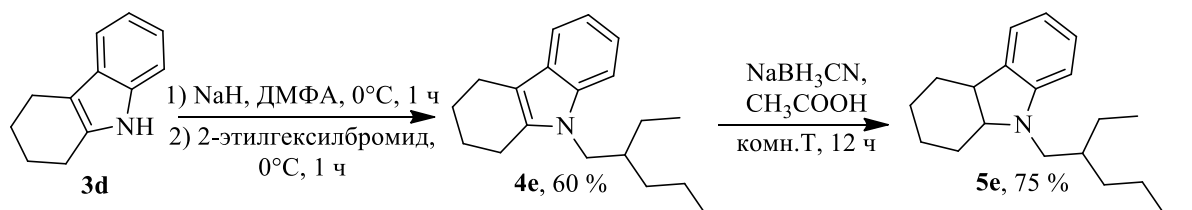
В литературе известно множество *N*-замещенных производных карбазолов, в то время как гексагидро-1*H*-карбазольные аналоги оставались практически неизученными. В рамках диссертации осуществлен синтез неописанных ранее бороновых эфиров *N*-(*n*-толил)- и *N*-(2-этилгексил)-замещенных гексагидро-1*H*-карбазолов **1d** и **1e**.



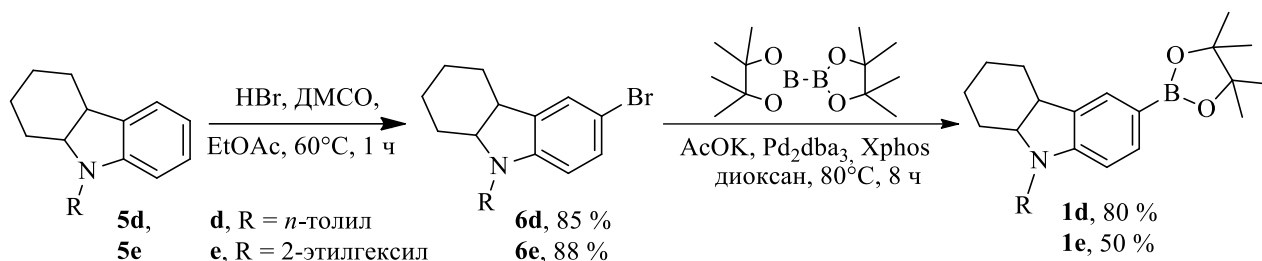
Получение гексагидро-1*H*-карбазола **4d** проведено по литературным методикам, исходя из фенилгидразина **2** и циклогексанона, включая реакцию конденсации по Фишеру с последующим гидрированием двойной связи. Для введения в структуру **3d** *n*-толильного заместителя и получения неопisanного в литературе 9-(*n*-толил)-гексагидро-1*H*-карбазола **5d** использована палладий-катализируемая реакция Бухвальда-Хартвига с *n*-бромтолуолом. Кипячение реакционной смеси в *o*-ксилоле приводило к получению продукта **5d** с высоким выходом.



Для синтеза 2-этилгексилзамещенного производного **5e** была использована реакция нуклеофильного замещения 2-этилгексилбромидом негидрированного производного **3d** с последующим гидрированием двойной связи цианоборгидридом натрия NaBH_3CN . Суммарный выход **5e** по двум стадиям составил 45%.



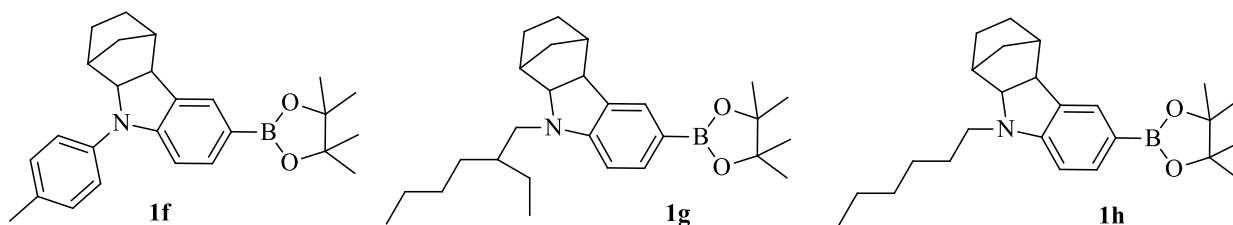
Бромирование *N*-замещенных гексагидро-1*H*-карбазолов **5d** и **5e** было проведено смесью бромоводородной кислоты HBr и диметилсульфоксида. Наилучшие выходы продуктов **5d** и **5e** были получены при проведении реакции при 60 °C. Следует отметить, что при повышении температуры наблюдалось снижение выхода продуктов **5** вплоть до 45%, что, по-видимому, обусловлено уменьшением селективности процесса. Понижение температуры приводило к неполной конверсии: по окончании реакции было выделено около 50% непрореагировавшего субстрата **5**. *N*-Замещенные гексагидро-1*H*-карбазолы **5d** и **5e** успешно вводили в реакцию борирования по Мияуре, целевые продукты **1d** и **1e** были выделены с выходами 80 и 50%.



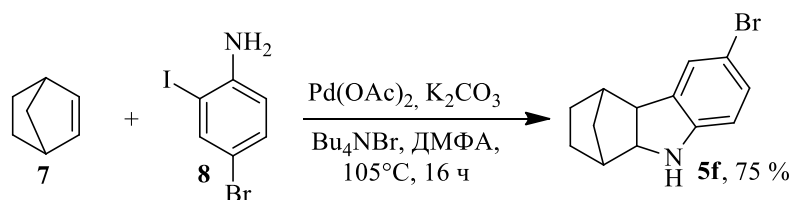
Таким образом, было получено два новых донорных *N*-алкилзамещенных гексагидро-1*H*-карбазолов – **1d** и **1e**, которые в дальнейшем были использованы для синтеза красителей для СКСЯ.

1.3. Синтез *N*-замещенных 2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-1,4-метанокарбазолов

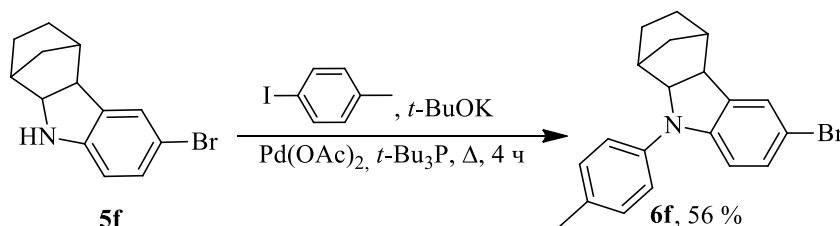
Нами были изучены синтетические подходы к практически неизученным до наших работ *N*-замещенным донорным блокам на основе гексагидро-1*H*-1,4-метанокарбазола **1f-h**, обладающих повышенной жесткостью и нелинейностью каркаса в сравнении с полученными выше структурами.



6-Бром-гексагидро-1*H*-1,4-метанокарбазол **5f** получали по литературной методике путем палладий-катализируемой реакции конденсации норборнена **7** и 4-бром-2-иоданилина **8** в диметилформамиде; выход соединения **5f** составил 75%.



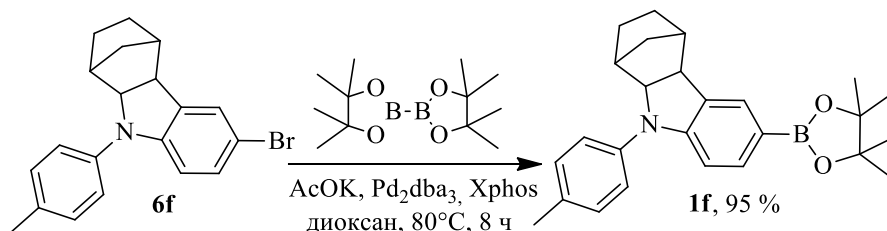
Введение *n*-толильного заместителя по атому азота 6-бром-гексагидро-1*H*-1,4-метанокарбазола **5f** осуществляли путем реакции кросс-сочетания по Бухвальду-Хартвигу. Было показано, что наилучший выход **6f** был получен с *n*-иодтолуолом с использованием *tert*-бутилата калия в качестве основания.



Алкилирование алкилгалогенидами субстрата **5f** в условиях, использованных для получения соединения **4e**, не привело к образованию *N*-алкил-замещенных гексагидро-1*H*-1,4-

метанокарбазолов **1g,h**: даже при увеличении времени реакции, температуры, добавлении избытка бромалканов был выделен исходный субстрат. Поскольку синтез алкилированных производных стандартным методом оказался невозможным, было решено ограничиться в этой серии *n*-толил-замещенным субстратом **6f**.

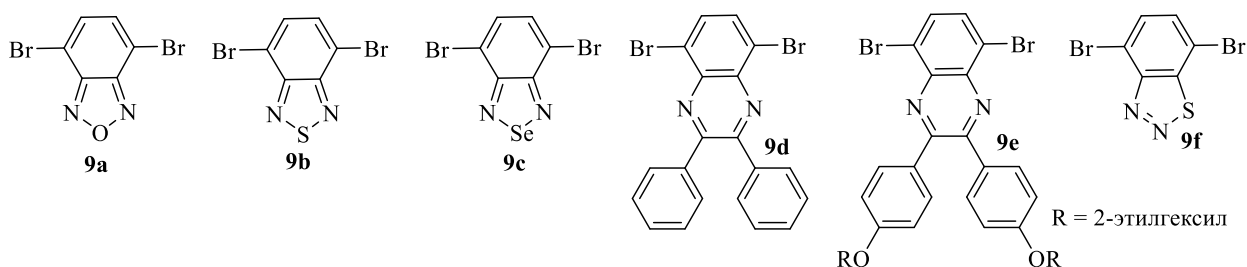
Бромпроизводное гексагидро-1*H*-1,4-метанокарбазола **6f** вводили в палладий-катализируемую реакцию Мияуры с бис(пинаколато)дифтором в диоксане. Выход целевого боронового эфира **1f** был близок к количественному.



Таким образом, был осуществлен синтез нового донорного блока на основе *N*-(*n*-толил)-замещенного гексагидро-1*H*-1,4-метанокарбазола **1f**.

2. Получение электроноакцепторных блоков

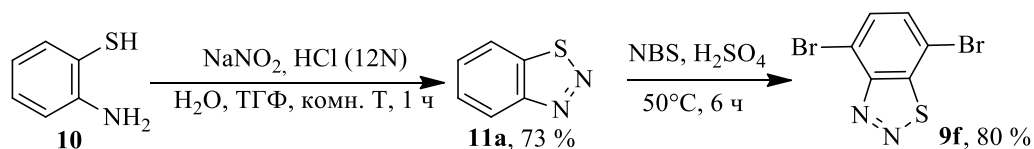
Используемые в данной работе электроноакцепторные блоки **9a-e** были синтезированы по литературным методикам, методика получения **9f** была оптимизирована.



Стоит отметить, что малоизученный 4,7-дибромбензо[*d*][1,2,3]тиадиазол **9f**, в отличие от остальных акцепторов, использованных в рамках данной диссертации, имеет несимметричное строение, что делает положения 4 и 7 в его структуре неэквивалентными в химических реакциях и открывает подходы к селективному замещению атомов брома в одном из положений. Поэтому нами были подробно рассмотрены неизученные ранее свойства **9f**, в частности, его поведение в реакциях нуклеофильного замещения, кросс-сочетания по Сузуки и по Стилле, а также в реакциях прямого CН-присоединения.

2.1. Оптимизация метода синтеза 4,7-дибромбензо[*d*][1,2,3]тиадиазола

В литературе описан метод синтеза 4,7-дибромбензо[*d*][1,2,3]тиадиазола **9f**, заключающийся в реакции диазотирования *o*-аминотиофенола **10** и последующем бромировании бензо[*d*][1,2,3]тиадиазола **11a** избытком *N*-бромсукцинимидом (NBS) в серной кислоте с общим выходом 58%.



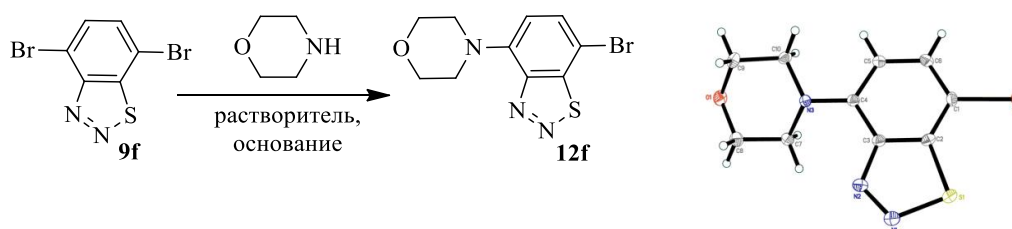
Нами было показано, что целевой 4,7-дибромбензо[*d*][1,2,3]тиадиазол **9f** может быть получен с высоким выходом (80%) путем использования двухкратного избытка NBS, при сокращении количества используемой в реакции серной кислоты вдвое по сравнению с литературными данными.

3. Исследование реакций 4,7-дибромбензо[*d*][1,2,3]тиадиазола

3.1. Реакция нуклеофильного замещения 4,7-дибромбензо[*d*][1,2,3]тиадиазола

4,7-Дибромбензо[*d*][1,2,3]тиадиазол **9f** может быть использован в качестве перспективного блока для синтеза ряда материалов для органической электроники. Тем не менее, в литературе химия этого соединения ограничена лишь перекрестной сополиконденсацией по Стилле, поэтому углубленное изучение реакций 4,7-дибром-бензо[*d*][1,2,3]тиадиазола **9f**, включая нуклеофильное замещение, поможет улучшить понимание реакционной способности этого субстрата и привести к получению новых полезных соединений.

При изучении реакции нуклеофильного замещения 4,7-дибромбензо[*d*][1,2,3]тиадиазола **9f** в качестве модельного нуклеофила был использован морфолин. Нами было показано, что кипячение **9f** в среде морфолина, как и проведение реакций в полярных растворителях (диметилформамид, диметилсульфоксид, ацетонитрил) с 1.1-кратным избытком оснований (триэтиламин, ДАБЦО, ДБУ) и 2-кратным избытком морфолина приводит к образованию исключительно одного 4-замещенного продукта **12f** с выходами 28-83%. Строение соединения **12f** было однозначно доказано методом рентгеноструктурного анализа.

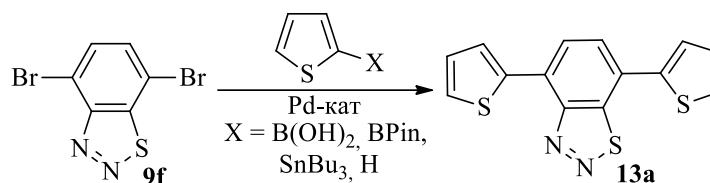


Таким образом, на примере морфолина было показано, что нуклеофильное замещение 4,7-дибромбензо[*d*][1,2,3]тиадиазола **9f** является региоселективным.

3.2. Синтез бис-аддуктов в реакции кросс-сочетания 4,7-дибромбензо[*d*][1,2,3]тиадиазола с π -спейсерами

Несмотря на то, что для 4,7-дибром[*c*][1,2,5]бензотиадиазола **9b** в литературе известен широкий ряд реакций кросс-сочетания (по Стилле, по Сузуки, CН-присоединение и др.), аналогичные процессы для изомерного 4,7-дибромбензо[*d*][1,2,3]тиадиазола **9f** оставались практически неизученными. Поскольку в рамках данной диссертации планировалось получить

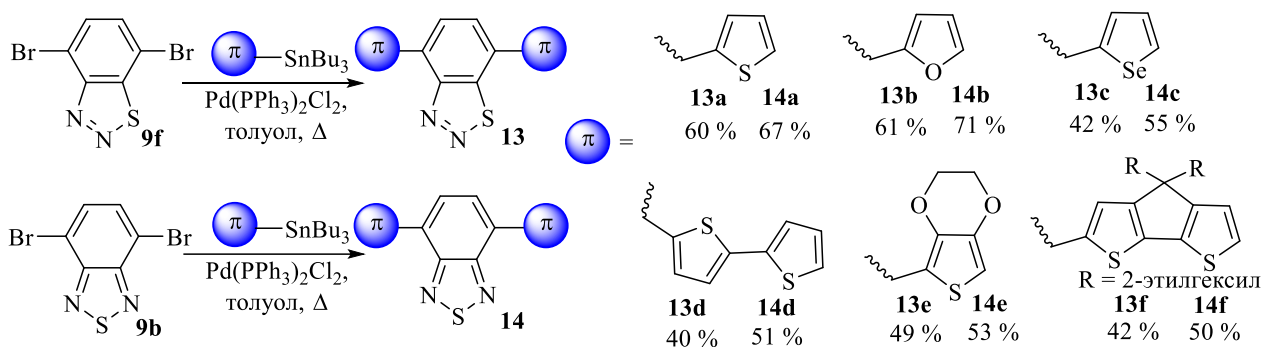
красители на основе этого блока, требовалось углубленное изучение данного типа реакций, как ключевых стадий в синтезе целевых красителей.



Для получения бис-аддуктов нами была осуществлена отработка условий реакций с 2.2-кратным избытком производных тиофена. Исследование реакции кросс-сочетания по Сузуки проводили как с тиенилбороновой кислотой, так и с ее пинаконовым эфиром. Оказалось, что выход целевого бис-аддукта **13a** составлял около 50% при проведении синтеза в смеси растворителей, способных растворять органические субстраты (толуол, тетрагидрофуран, бензол, диоксан) и неорганические соли (вода, этанол). При использовании какого-либо одного типа растворителя (толуол или вода) выход **13a** резко снижался до 5-9%.

Проведение реакций прямого CН-присоединения 4,7-дибромбензо[*d*][1,2,3]тиадиазола **9f** с избытком тиофена (2.2-10 экв.) приводило к получению целевого продукта **13a** с низким выходом вне зависимости от условий синтеза (12-33%), что, вероятно, объясняется олигомеризацией продукта. При исследовании реакции Стилле с 2-трибутилстаннилтиофеном было показано, что результат реакции слабо зависит от используемых условий: варьирование катализаторов (Pd(PPh₃)₂Cl₂, Pd(PPh₃)₄, Pd₂dba₃), растворителей (толуол, тетрагидрофуран, диметилформамид, диоксан) и температуры (66-110 °С) не приводило к значительному изменению выходов (45-60%).

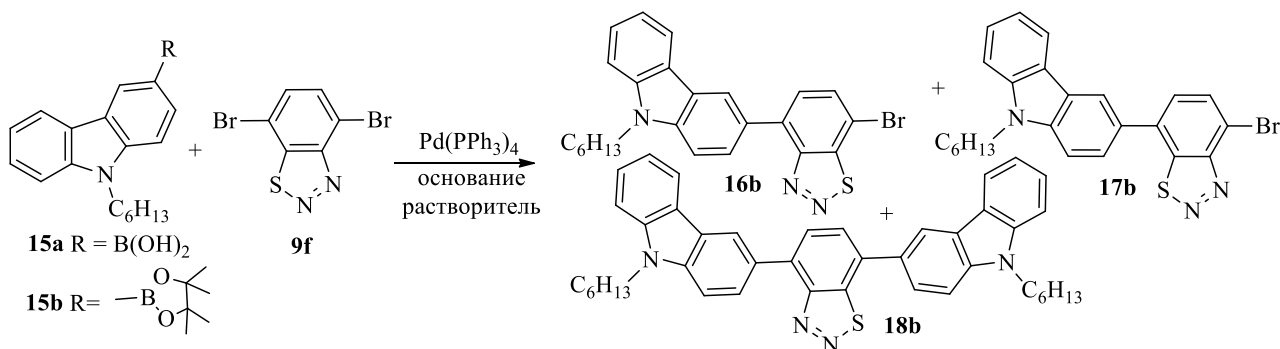
Наиболее высокий выход продукта **13a** достигнут при проведении реакции Стилле в толуоле с PdCl₂(PPh₃)₂. Эти условия были использованы в дальнейшем для наработки ряда бис-аддуктов типа π-А-π. Такие соединения представляют интерес как органические люминофоры для органических светодиодов (ОСД), а также как структурные блоки для получения фотосенсибилизаторов более сложного дизайна (например, D-π-А-π-А'). Для сравнительного анализа фотофизических свойств с изомерными структурами, отличающихся лишь положением гетероатомов в цикле, нами синтезированы аналогичные соединения на основе бензо[*c*][1,2,5]тиадиазола. Целевые продукты **13**, **14a-f** были получены с умеренными выходами (41-61%).



Таким образом, было изучено поведение 4,7-дибромбензо[*d*][1,2,3]тиадиазола **9f** в реакциях кросс-сочетания, осуществлен синтез ряда неописанных бис-аддуктов **13** на основе бензо[*d*][1,2,3]тиадиазольного акцепторного блока, а также известных производных **14** на основе изомерного бензо[*c*][2,1,3]тиадиазола.

3.3. Синтез моно-аддуктов в реакции кросс-сочетания 4,7-дибромбензо[*d*][1,2,3]тиадиазола с π -спейсерами и донорами

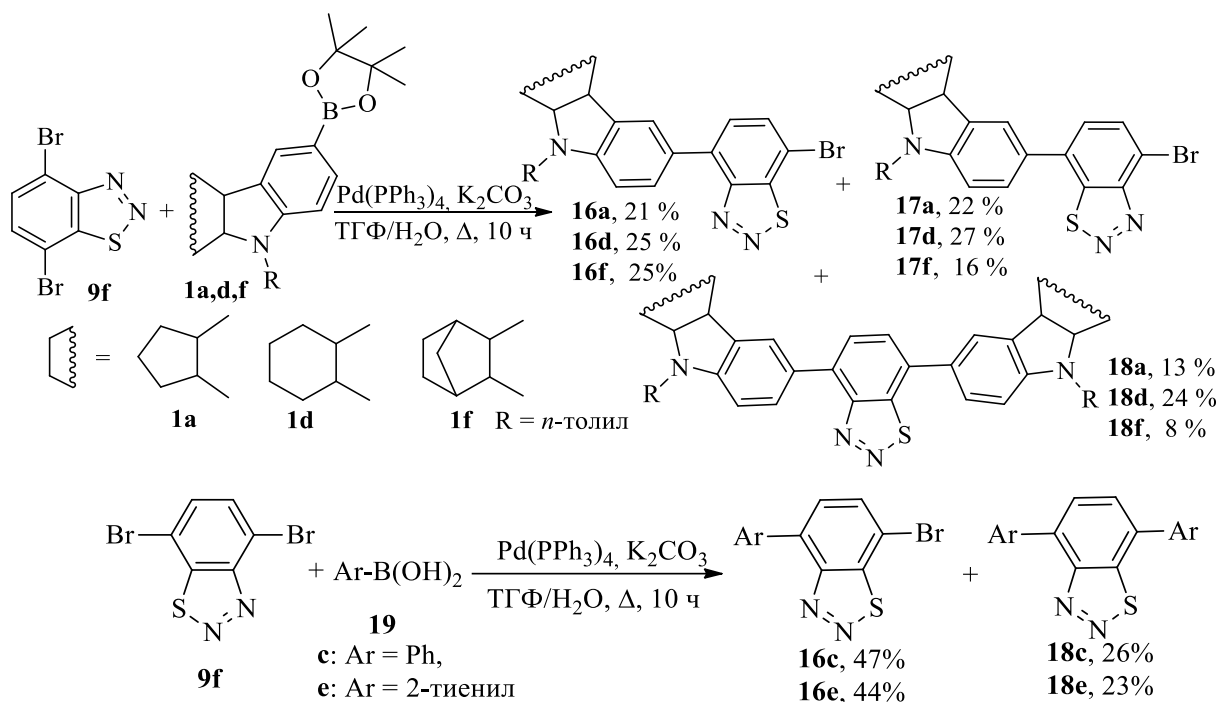
С целью получения моно-арил(гетарил)бензо[*d*][1,2,3]тиадиазолов **16** и **17** из 4,7-дибромбензо[*d*][1,2,3]тиадиазола **9f** была изучена реакция кросс-сочетания по Сузуки с эквимольным соотношением (9-гексил-9*H*-карбазол-3-ил)бороновой кислоты **15a** и ее пинаколатного эфира **15b**. Изучение превращения включало в себя варьирование оснований (K_2CO_3 ; Cs_2CO_3), растворителей (тетрагидрофуран, диметилформамид, толуол, диоксан), температуры проведения реакции (20-120 °C).



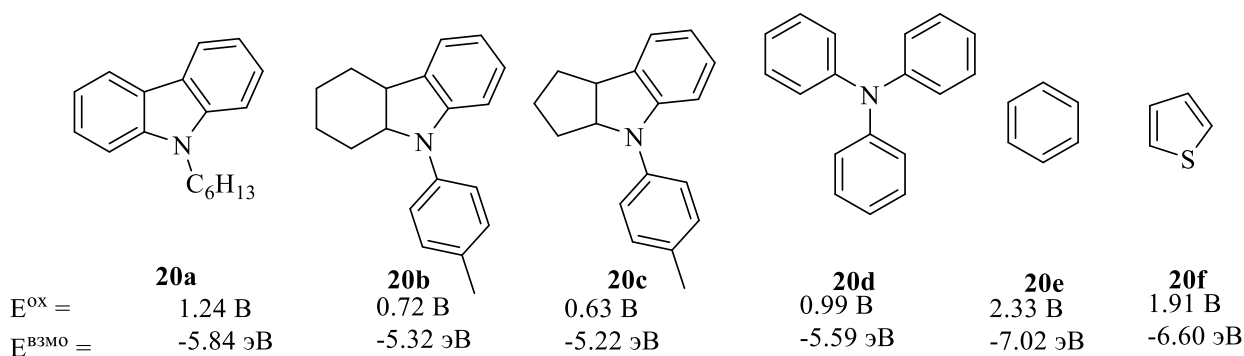
Изучение реакции Сузуки между **9f** и **15a,b** показало, что реакция не является селективной и приводит к смеси двух моно-гетарильных производных **16b** и **17b**, а также бис-аддукта **18b**, выход каждого из продуктов составил около 20%. Изменение природы растворителей, добавление воды, способной растворять неорганические соли, не влияли на результаты реакции. Выходы двух моно-аддуктов в превращениях с бороновым эфиром **15b** были немного выше, чем для бороновой кислоты **15a**. Проведение реакции в среде тетрагидрофурана давало наилучшие выходы моно-замещенных производных **16b** и **17b** (23 и 24%, соответственно).

Найденные условия синтеза моно-гетарильных производных **16,17b** были использованы для бороновых кислот **19c,e** и бороновых эфиров **1a,d,f**. Нами было установлено, что в случае индолиновых доноров **1** реакция остается неселективной – во всех этих случаях выделяют два

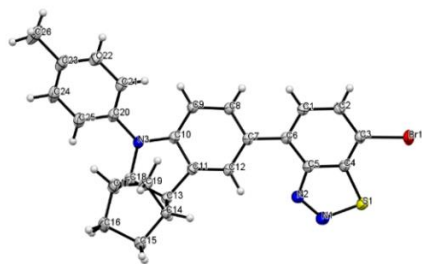
моно-замещенных производных **16-17a,d,f** с выходами около 20%. Однако при реакции фенил- и 2-тиенилбороновых кислот **19c,e** с 4,7-дибромбензо[*d*][1,2,3]тиадиазолом **9f** образуется только один моно-изомер **16c,e** с удвоенным выходом, по сравнению с выходами моно-продуктов **17a,d,f** вместе с бис-производными **18c,e** (около 40%).



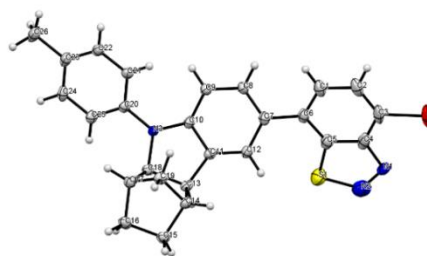
Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) было показано, что гетероциклические структуры **20a-d** имеют значительно более высокие значения $E_{\text{ВЗМО}}$ (от -5.22 до -5.84 эВ), чем **20e-f** (от -6.60 до -7.02 эВ), что свидетельствует о том, что первые являются гораздо более сильными донорами по сравнению со вторыми. Можно предположить, что относительная легкость переноса электронов в промежуточном образующимся комплексе с металлом в случае **1a,d,f** может являться одним из факторов того, что реакция для них становится неселективной.



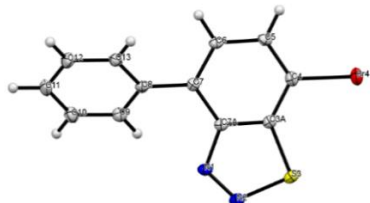
Строение соединений **16-17f**, **16c,e** было доказано методом рентгено-структурного анализа (РСА).



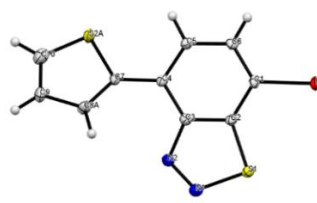
16f



17f

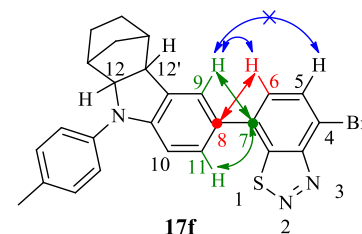
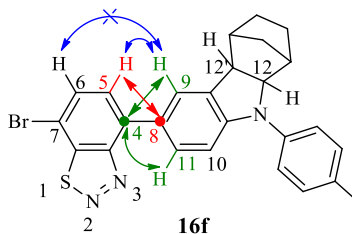
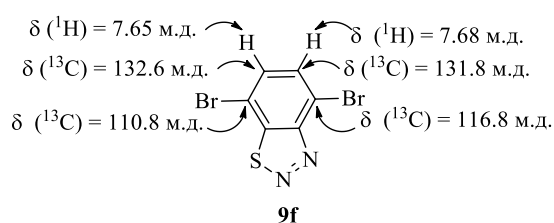


16c



16e

Для моно-замещенных производных **16-17f** с целью нахождения корреляции сигналов в спектрах ^1H и ^{13}C была осуществлена регистрация серии двумерных НМВС спектров ЯМР. Ключевые межатомные взаимодействия для обоих изомеров **16f** и **17f** показаны ниже.



Объединение результатов, полученных спектроскопией ЯМР и РСА, позволило провести полную корреляцию сигналов в спектрах ^1H и ^{13}C для **9f** и изомеров **16f**, **17f**, установить, что введение донорного заместителя приводит к сильному сдвигу сигналов как ближайшего протона, так и соответствующего углерода бензо[*d*][1,2,3]тиадиазольной системы по сравнению с исходным 4,7-дибромбензо[*d*][1,2,3]тиадиазолом **9f**.

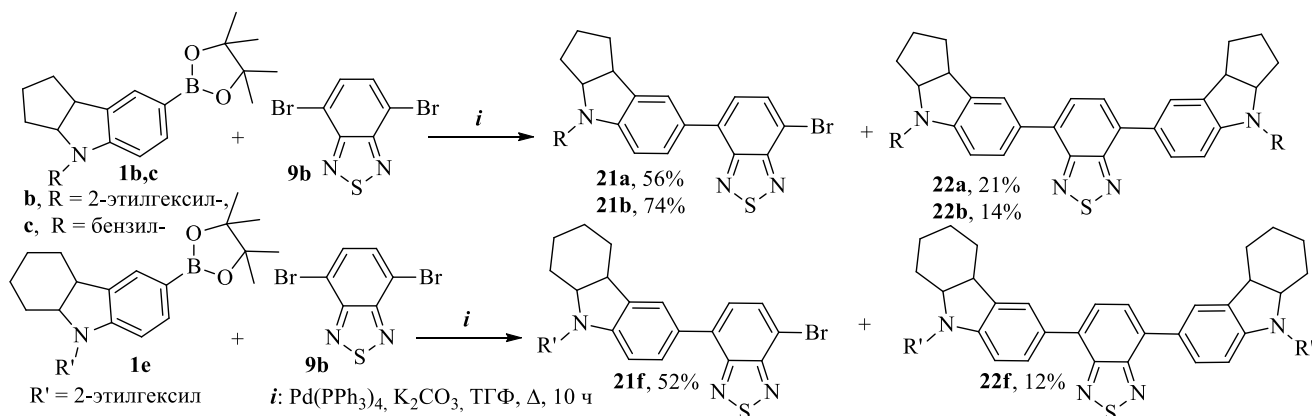
Таким образом, было проведено исследование поведения 4,7-дибромбензо[*d*][1,2,3]тиадиазола **9f** в реакциях кросс-сочетания по Сузуки с бороновыми кислотами **15a**, **19c,e** и эфирами **1a,d,f**. Показано, что в зависимости от энергии ВЗМО донорного блока, вступающего в превращение, в ходе реакции могут образовываться как два моно-аддукта (реакции бороновых эфиров **1a,d,f**), так и селективно один моно-аддукт (реакции бороновых кислот **19c,e**).

4. Синтез целевых красителей типа D-A-π-A' для солнечных ячеек и типа D-A-D для органических светодиодов

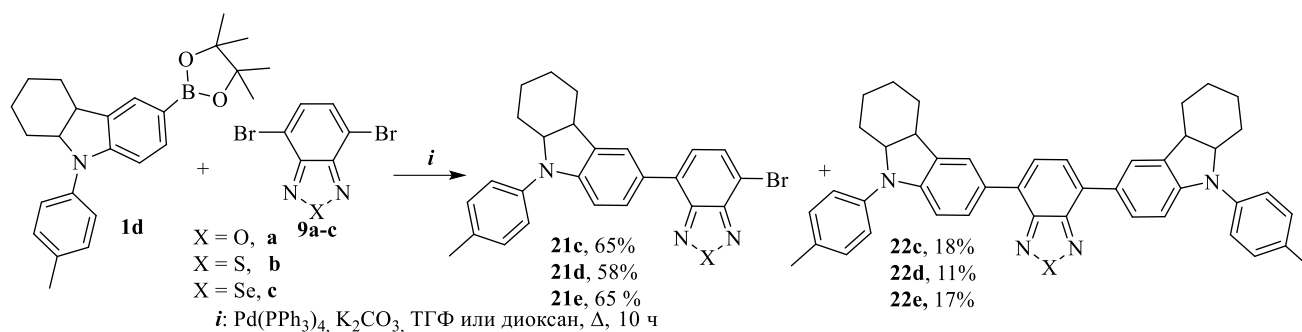
4.1. Реакции кросс-сочетания по Сузуки внутренних акцепторов A с донорными (D) бороновыми кислотами и их эфирами для получения соединений D-A-Br и D-A-D

Для синтеза структур дизайна D-A-Br, которые в дальнейшем являлись исходными соединениями для получения целевых красителей D-A-π-A', нами были исследованы реакции кросс-сочетания по Сузуки донорных блоков **1**, содержащих реакционноспособные боронатные группы, с дибромпроизводными акцепторных блоков **9**. В описанных для аналогов литературных

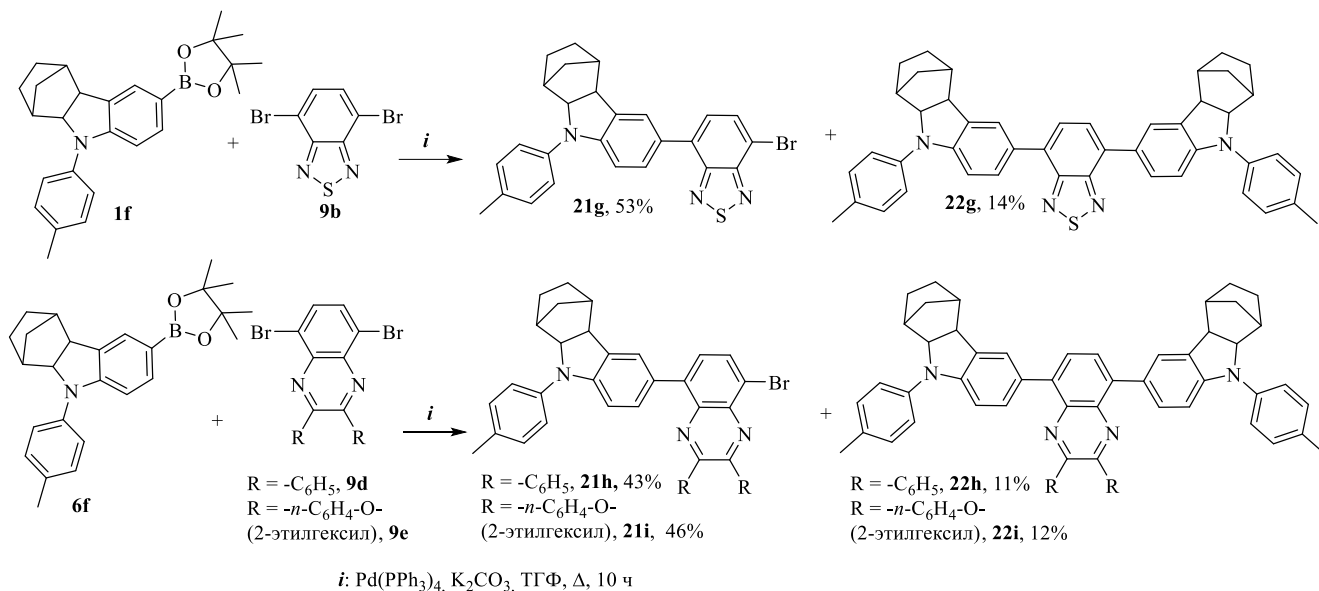
условиях нами были проведены реакции кросс-сочетания по Сузуки для бороновых эфиров **1b,c,e** с акцепторным дибромидом **9b**. Нами показано, что синтез не является селективным и в его результате наряду с целевыми моно-замещенными аддуктами **21a,b,f** образуются и бис-аддукты **22a,b,f**, которые могут использоваться, например, в органических светодиодах.



В случае боронового эфира **1d** реакция кросс-сочетания по Сузуки (1:1) с дибромпроизводными различных бензо[с][1,2,5]халькогендиазольных акцепторов **9a-c** протекала с хорошими выходами моно-аддуктов **21c-e** (52-65%), а выходы бис-аддуктов **22c-e** составляли 11-18%.



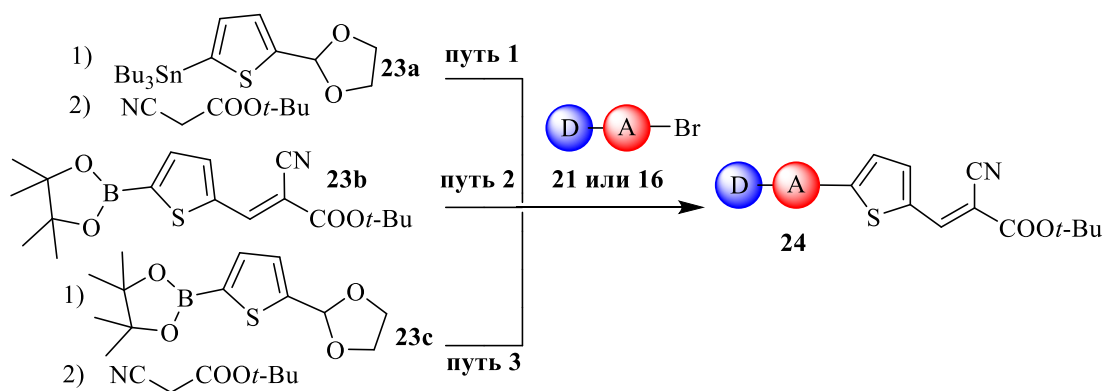
Бороновый эфир гексагидро-1*H*-1,4-метанокарбазольного донорного блока **1f** был введен в реакцию кросс-сочетания по Сузуки как с бензо[с][2,1,3]тиадиазольным акцептором **9b**, так и с его хиноксалиновыми аналогами – **9d,e**. При этом нами было показано, что превращения протекают с полной конверсией, выходы моно-аддуктов **21g-i** составляют 43-53%, выходы бис-аддуктов **22g-i** – 11-14%.



Таким образом, нами были проведены реакции кросс-сочетания по Сузуки, позволившие получить как структуры типа D-A-Br **21a-i**, которые были использованы в качестве исходных соединений для синтеза фотосенсибилизаторов дизайна D-A-π-A' для СКСЯ, так и соединения типа D-A-D **22a-i**, которые могут быть использованы в ОСД.

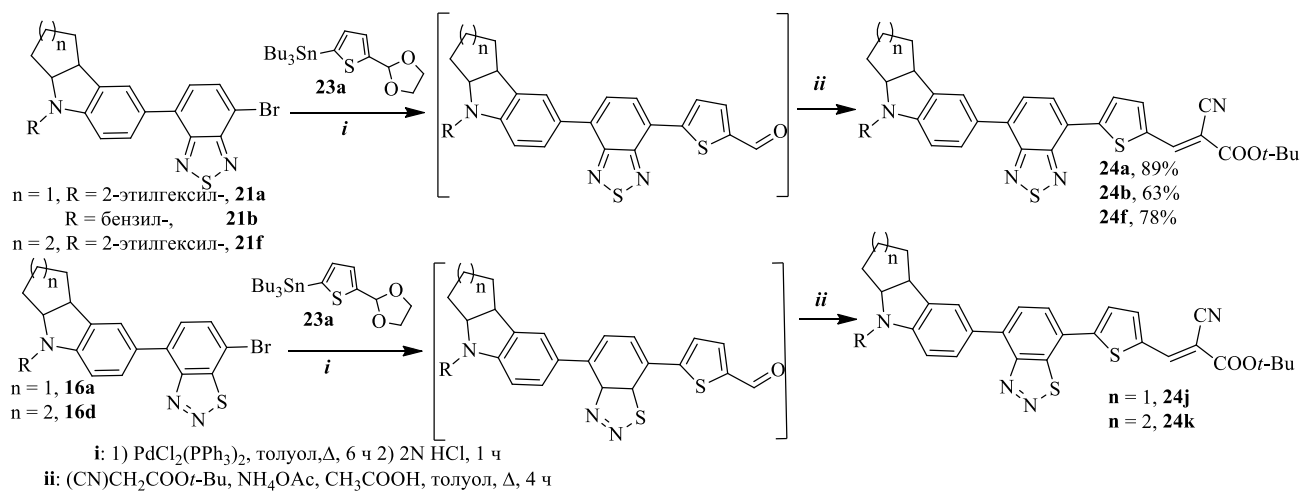
4.2. Получение *трет*-бутиловых эфиров цианакриловых кислот на основе тиофенового π-спейсера

С целью синтеза новых фотосенсибилизаторов для СКСЯ полученные в рамках данной диссертации соединения типа D-A-Br **21** и **16** вводились в реакции кросс-сочетания с π-спейсерными блоками с последующим формированием анкерной группы. Согласно литературным данным, подобные превращения для введения тиофеновых π-спейсеров можно осуществить путем реакций кросс-сочетания по Стилле со станнаном **23a** (путь 1) или по Сузуки с бороновым эфиром **23c** (путь 3) с последующей конденсацией по Кневенагелю с *трет*-бутилцианакрилатом. Альтернативный путь заключается в использовании в реакции по Сузуки уже готового блока π-A' **23b** (путь 2).

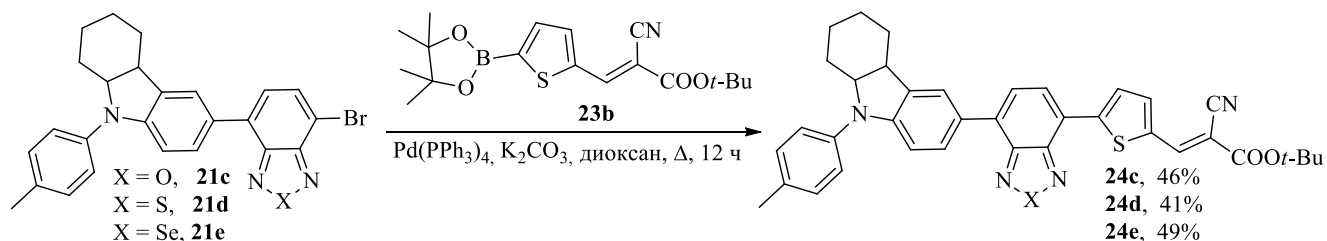


Согласно литературным данным, реакция Стилле, как правило, дает лучшие результаты: превращения протекают быстрее, а выходы в них выше. Именно поэтому этот путь использовали для получения ряда *трет*-бутиловых эфиров **24**.

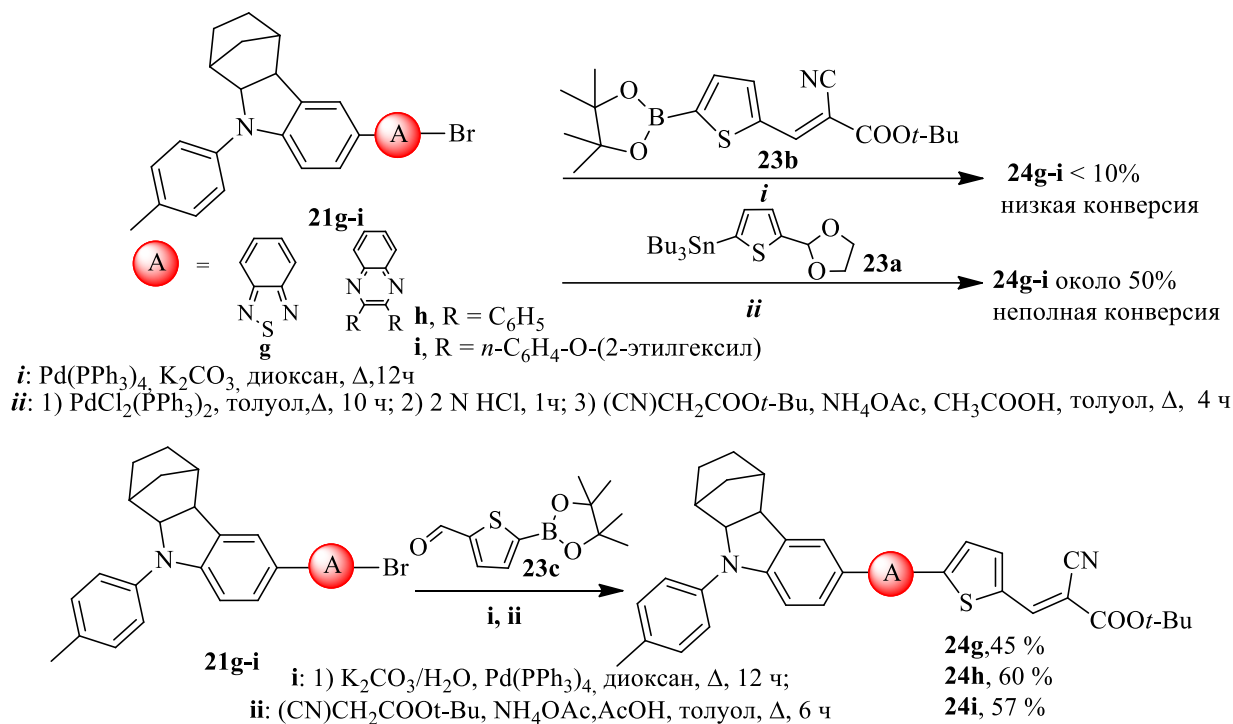
В реакцию кросс-сочетания по Стилле, в частности, нами были введены D-A-Br **21a,b** и **16a,d** на основе гексагидроциклопента[*b*]индольных донорных блоков, а также **21f** на основе гексагидро-1*H*-карбазола. Превращения проводили со станнаном **23a** в толуоле. Кипячение в течение нескольких часов и дальнейшее снятие защитной группы приводило к образованию альдегидов, которые без выделения были введены в реакцию конденсации по Кневенагелю с цианакрилатом.



С целью уменьшения количества стадий и упрощения очистки целевых веществ нами было решено проводить кросс-сочетание по Сузуки с реакционноспособным π -A' блоком **23b**. В частности, в данное превращение были вовлечены соединения типа D-A-Br на основе бензо[*c*][2,1,3]халькогендиазолов **21c-e**. Реакция протекала при кипячении в диоксане в течение 12 часов с получением продуктов **24c-e** с умеренными выходами.



Несмотря на уменьшение количества стадий и упрощение очистки, выходы в данных превращениях оказались довольно низкими. Для субстратов на основе гексагидро-1*H*-1,4-метанокарбазола **21g-i** нами было показано, что реакция кросс-сочетания по Сузуки с π -A' блоком **23b** протекает с крайне низкими выходами даже после кипячения в диоксане в течение 48 ч (<10%). Введение соединений **21g-i** в кросс-сочетание по Стилле с **23a** привело к улучшению результатов: выходы выросли в несколько раз, но добиться полной конверсии не удалось. Дальнейшего улучшения удалось добиться путем проведения кросс-сочетания по Сузуки с использованием боронового эфира **23c** с последующей конденсацией Кневенагеля: продукты **21g-i** выделены с выходами 45-60 %.

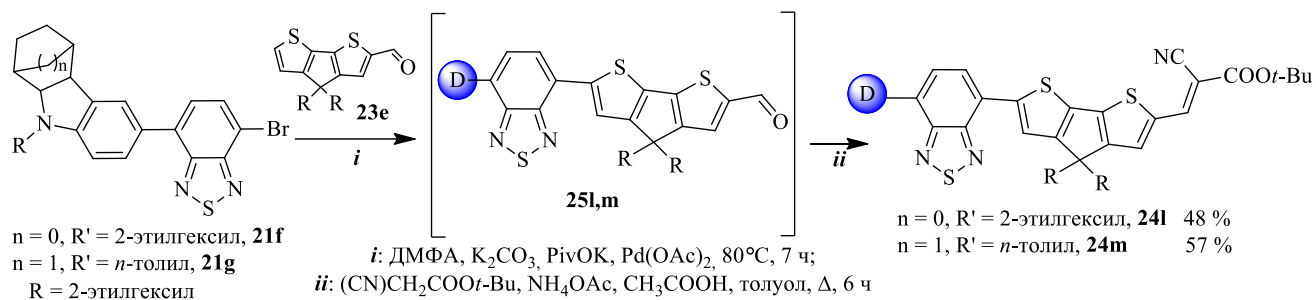


Таким образом, нами был получен ряд *трет*-бутиловых эфиров цианакриловых кислот **27**, являющихся предшественниками целевых фотосенсибилизаторов дизайна D-A-π-A' для СКСЯ.

4.3. Получение *трет*-бутиловых эфиров цианакриловых кислот на основе 4,4-бис(2-этилгексил)-4*H*-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофенового π-спейсера

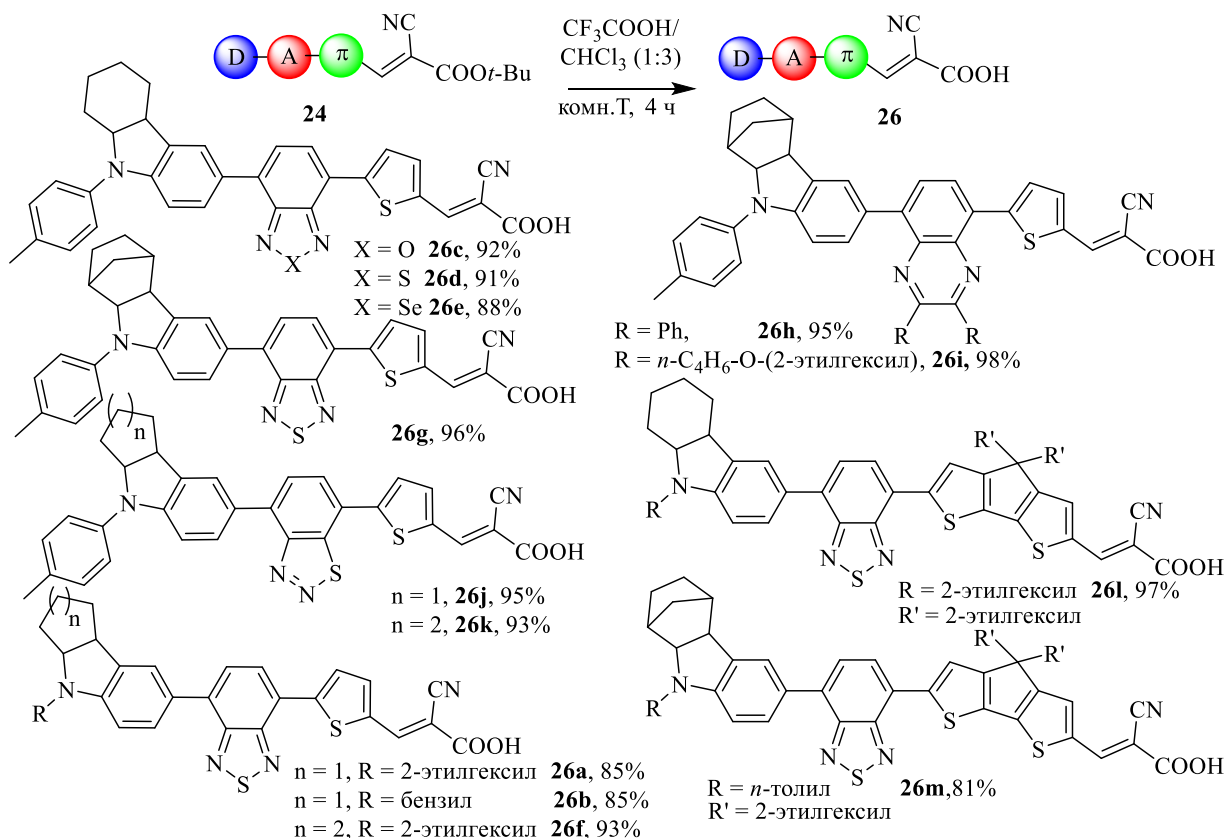
Помимо тиофена в качестве π-спейсера в рамках данной работы нами был использован 4,4-бис(2-этилгексил)-4*H*-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен (CPDT). В силу сложности многостадийного синтеза этого блока наличие дополнительных стадий функционализации этого соединения приводит к снижению суммарных выходов конечных продуктов. Поэтому нами было изучено прямое СН-присоединение диалкилзамещенного 4*H*-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен-2-карбальдегида **25e** к арилбромидам **21f,g**. Образующиеся альдегиды **25l,m** также без выделения и очистки вводились в последующую реакцию Кневенагеля с *трет*-бутилцианакрилатом, в результате которой продукты **24l,m** были получены с выходами 48-57% на две стадии.

Таким образом, в рамках данной работы путем последовательных реакций прямого СН-присоединения и конденсации Кневенагеля нами было получено два соединения **24l** и **24m** на основе диалкилзамещенного 4*H*-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофенового π-спейсера.



4.4. Реакции кислотного гидролиза цианакриловых эфиров

Для получения целевых фотосенсибилизаторов дизайна D-A- π -A' полученные ранее цианакриловые эфиры **24** были введены в реакцию кислотного гидролиза для снятия защитной *tert*-бутильной группы. Согласно литературным данным, как правило, эту реакцию проводят в среде трифторуксусной кислоты при комнатной температуре, добиваясь выходов выше 90%. Основываясь на этих данных, нами были проведены реакции кислотного гидролиза эфиров **24** в смеси трифторуксусная кислота/хлороформ – 1:3 с получением целевых продуктов **26** с высокими выходами в 81-98%.



Таким образом, путем реакции кислотного гидролиза цианоакриловых эфиров **24** нами было получено 13 новых фотосенсибилизаторов **26** дизайна D-A- π -A' для СКСЯ.

5. Свойства фотосенсибилизаторов типа D-A-π-A' и солнечных ячеек на их основе

5.1. Фотофизические свойства красителей типа D-A-π-A'

Для оценки способностей красителей **26** к светопоглощению была произведена регистрация электронных спектров поглощения для их растворов в CH_2Cl_2 . В спектрах красителей **26** наблюдается два пика, первый из которых располагается в коротковолновой области (356-403 нм) и соответствует π - π^* переходу ($\epsilon = 4.57$ - $29.67 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), а второй, смещенный в длинноволновую часть спектра (482-558 нм), относится к внутримолекулярному переносу заряда (ICT) между электронодонорной и акцепторной частями молекулы ($\epsilon = 7.08$ - $51.29 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Для органических фотосенсибилизаторов наиболее важной зоной поглощения является диапазон 570-670 нм, соответствующий повышенной интенсивности солнечного излучения.

В целом, большинство красителей продемонстрировали хорошее поглощение света в коротко- и длинноволновых областях видимого спектра. Наибольшее смещение ICT-максимумов, как и наивысшие молярные коэффициенты экстинкции, соответствующие им, были зафиксированы для фотосенсибилизаторов на основе CPDT – **26m** и **26l**. Наилучшую способность к светопоглощению демонстрируют красители **26a,b,d,f,l,m**, содержащие бензо[*c*][2,1,3]тиадиазол в качестве акцептора. Также было установлено, что включение в структуру красителя дизайна D-A-π-A' *N*-(*n*-толил)замещенного гексагидро-1*H*-1,4-метанокарбазола в качестве донора (структуры **26g-i,m**) способствует, как правило, наибольшему смещению спектров поглощения в дальневолновую область.

5.2. Электрохимические свойства красителей типа D-A-π-A'

Важную роль для фотовольтаических характеристик СКСЯ играет энергия граничных орбиталей (ВЗМО и НСМО), а также ширина запрещенной зоны (E_g) красителей. Эффективный фотосенсибилизатор должен обладать минимальным значением E_g , что обеспечивает переход электрона между энергетическими уровнями в процессе возбуждения молекул красителя, происходящего в результате поглощения света.

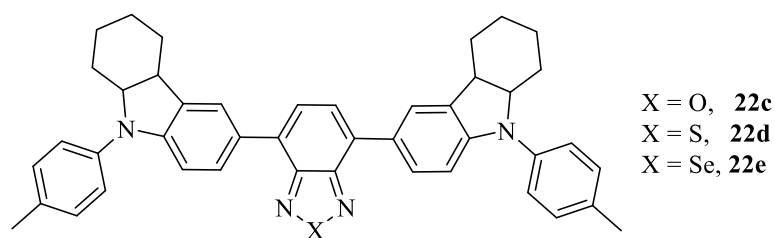
Энергии НСМО и ВЗМО красителей **26** были определены методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Все вещества **26** (за исключением **26l**, который в последствии не был использован в СКСЯ) удовлетворяют условиям, необходимым для их использования в СКСЯ: их НСМО находятся выше НСМО_{TiO2} (-4.2 эВ), а ВЗМО – ниже, чем ВЗМО_{I-13} (-5.2 эВ). Наименьшей энергетической щелью обладают соединения на основе бензо[*d*][1,2,3]тиадиазола - **26j** и **26k** (1.51 эВ и 1.61 эВ, соответственно). Показано, что замена акцептора на изомерный бензо[*c*][2,1,3]тиадиазол приводит к увеличению E_g (например, при переходе от **26k** (1.61 эВ) к **26d** (1.91 эВ)). Замечено, что E_g повышается при переходе к структурам на основе *N*-(*n*-толил)замещенного гексагидро-1*H*-1,4-метанокарбазола.

5.3. Фотовольтаические характеристики солнечных ячеек сенсублизированных красителями типа D-A-π-A'

В рамках данной работы на основе красителей **26a-k,m** были созданы СКСЯ с I^-/I_3^- окислительно-восстановительным электролитом, измерены их фотовольтаические характеристики. В целом, КПД полученных устройств варьировались от 2.34 до 5.86%. Наибольший КПД продемонстрировало устройство с красителем **26d** (5.86%). В целом, наилучшие характеристики были получены для соединений на основе бензо[с][2,1,3]тиадиазола (**26a,d,f**) и его изомера – бензо[*d*][1,2,3]тиадиазола (**26j,k**). Среди донорных блоков наиболее высокие характеристики были зафиксированы для производных гексагидро-1*H*-карбазола (**26c,d,f**). Разветвленный 4*H*-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофеновый π-спейсер оказался неэффективным, поскольку сильно увеличивал размер объемных молекул, что приводило к сокращению концентрации красителя на поверхности TiO_2 в СКСЯ и, как следствие, к невысоким характеристикам солнечных ячеек.

5.4. Фотофизические и электрохимические свойства соединений типа D-A-D на основе 9-(*n*-толил)-2,3,4,9а,9,9а-гексагидро-1*H*-карбазола **22c-e**

Соединения дизайна D-A-D, как и π-A-π, представляют интерес для создания активных светоизлучающих слоев в органических светодиодах (ОСД).



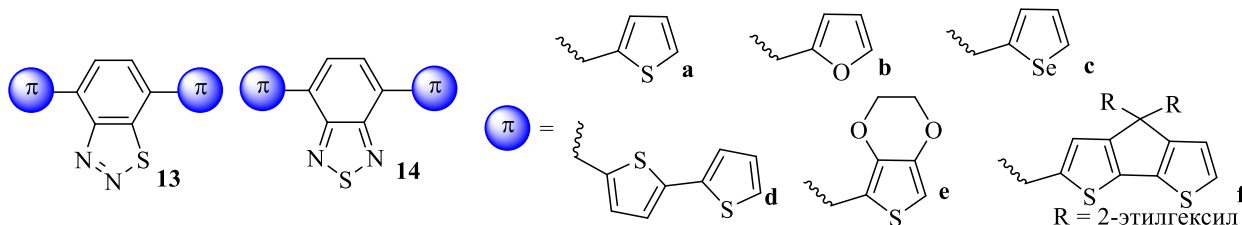
Для красителей **22c-e** была осуществлена регистрация электронных спектров поглощения (ЭСП). Наибольшим коэффициентом экстинкции ICT-максимума обладает краситель на основе бензо[с][1,2,5]тиадиазольного блока **22d** ($\epsilon = 136.63 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), что практически в 10 раз превосходит значения ϵ , зафиксированные для окса- ($\epsilon = 13.21 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) и селенадиазольного ($\epsilon = 14.75 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) аналогов.

Согласно данным ЦВА, наименьшей шириной запрещенной зоны обладает селенадиазольный краситель **22e** (1.81 эВ). В целом, изменение энергий граничных орбиталей в ряду **22c-22d-22e** нелинейно: энергия НСМО для оксадиазольного красителя (2.05 эВ) ниже, чем для тиадиазольного (2.14 эВ), но выше, чем у селенового аналога. Изменение энергий ВЗМО в ряду (-5.35; -5.36; -5.32 эВ) слабо выражено из-за схожести структур веществ.

На основе красителей **22c,d** были созданы ОСД. Напряжение, при котором появляется видимая электролюминесценция для устройства с **22d** составило 2.4 В, а для ОСД на основе **22c** – 3.0 В. Наибольшая полученная яркость составила 144 Кд/м^2 для **22d** при 8 В, тогда как зарегистрированная яркость для устройства с **22c** не превышала 20 Кд/м^2 . Таким образом, нами было показана принципиальная возможность использования наших структур в ОСД.

5.5. Фотофизические и электрохимические свойства соединений типа π -A- π на основе бензо[*d*][1,2,3] и бензо[*c*][1,2,5]тиадиазолов **13** и **14**

Для понимания влияния изменения порядка атомов в гетероциклической части бензотиадиазольного фрагмента на оптические свойства структур типа π -A- π и для сравнения закономерностей при изменении π -спейсеров в ряду соединений **13** и **14**, были зарегистрированы их электронные спектры поглощения и эмиссионные спектры.

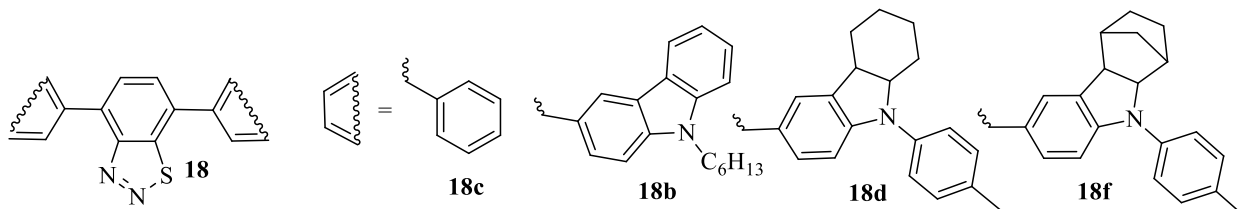


Анализ полученных данных позволяет сделать общий вывод о том, что нарушение симметрии тиадиазольного кольца при переходе от серии красителей **14** к серии **13** приводит к общему снижению интенсивности люминесценции и батохромному сдвигу в ЭСП, что может быть обусловлено менее эффективным внутримолекулярным переносом заряда. Тем не менее, значения $\lambda_{\text{макс}}$ в спектрах поглощения позволяют рассматривать соединения серии **13** как перспективные блоки для создания новых материалов для органической электроники.

Методом ЦВА установлено, что величина энергетической щели уменьшается с увеличением донорной силы заместителей: минимальные значения наблюдаются для соединений с 4*H*-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофеновым заместителем **13f** (1.36 эВ) и **14f** (1.76 эВ). При переходе от бензо[*c*][1,2,5]тиадиазольных производных **14** к изомерным соединениям с бензо[*d*][1,2,3]тиадиазольным акцептором наблюдается увеличение ширины запрещенной зоны для всех пар синтезированных соединений, кроме 2,2'-бифиофеновых производных **14,15d**.

5.6. Фотофизические и электрохимические свойства соединений типа D-A-D на основе бензо[*d*][1,2,3]тиадиазола **18b,d,f**

Фотофизические свойства соединений D-A-D на основе бензо[*d*][1,2,3]тиадиазола **18b,d,f** были изучены в сравнении с бис-аддуктом **18c**. Нами осуществлена регистрация ЭСП и эмиссионных спектров веществ в растворителях разной полярности.



Максимумы полос в спектрах испускания **18b,d,f** изменяются в зависимости от растворителя: с увеличением полярности растворителя происходит коротковолновое смещение полос поглощения. При замене гексана на ДМСО максимумы полос испускания изменяются от 476 до 526 нм для **18b**, от 530 до 616 нм для **18d** и от 538 до 616 нм для **18f**, в то время как

максимумы полос поглощения демонстрируют незначительное коротковолновое смещение (< 10 нм). Это означает, что дипольные моменты растворителей в большей степени влияют на возбужденное состояние, чем на основное, что дополнительно свидетельствует о наличии ICT. Рассчитанные Стоксовы сдвиги также увеличиваются с увеличением полярности растворителя.

Потенциалы электровосстановления **18b** (-1.97 В), **18d** (-2.02 В) и **18f** (-2.03 В), полученные методом ЦВА, имеют значение на 0.16-0.22 В отрицательнее, чем в случае модельного соединения **18c** (-1.81 В), что связано, вероятно, с донорным характером заместителей при бензо[*d*][1,2,3]тиадиазоле. Электрохимические параметры **18d,f** практически совпадают, вклад донорных фрагментов в энергии граничных молекулярных орбиталей для этих соединений одинаков. В случае **18b** $E_{\text{ВЗМО}}$ на 0.42-0.44 эВ ниже, чем для **18d,f**, что, вероятно, объясняется большей делокализацией электронной плотности в донорных фрагментах **18b**. На основании схожести строения и данных ЭСП и эмиссионных спектров, а также значений потенциалов восстановления **18d** и **22d**, можно утверждать, что вещества **18** могут быть использованы в органических светодиодах.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы получения новых электронодонорных блоков: производных *N*-алкил и *N*-(*n*-толил)-замещенных гексагидроциклопента[*b*]индолов, гексагидро-1*H*-карбазолов и гексагидро-1*H*-1,4-метанокарбазолов, на основе которых синтезированы новые красители для устройств органической электроники: сенсibilизированных красителем солнечных ячеек (СКСЯ) и органических светодиодов (ОСД).
2. Впервые показана высокая селективность 4,7-дибромбензо[*d*][1,2,3]тиадиазола в реакциях нуклеофильного замещения. Найдены оптимальные условия получения как моно-, так и бис-продуктов замещения атомов брома в 4,7-дибромбензо[*d*][1,2,3]тиадиазоле путем реакций кросс-сочетания, а также получен ряд симметричных структур типа π -A- π - перспективных компонентов ОСД.
3. Изучено поведение новых полученных донорных блоков в реакциях кросс-сочетания по Сузуки с бензо[*d*][1,2,3]тиадиазолом, бензо[*c*][2,1,3]халькогендиазолами, а также 3,4-диарилхиноксалинами. Путем комбинации этих блоков осуществлен направленный синтез 13 новых фотосенсibilизаторов дизайна D-A- π -A'.
4. На основе полученных соединений сконструированы сенсibilизированные красителем солнечные ячейки (СКСЯ), для которых определены их фотофизические свойства, в том числе эффективность преобразования света, которая достигала 5.86%. Показано, что наилучшие характеристики демонстрируют фотосенсibilизаторы на основе впервые полученных нами *N*-замещенных гексагидро-1*H*-карбазолов.

5. Реакциями кросс-сочетания получены соединения дизайна D-A-D, исследованы их фотофизические и электрохимические свойства и показано, что они могут быть использованы в ОСД. На основе производных *N*-(*n*-толил)-замещенного гексагидро-1*H*-карбазола созданы светодиодные устройства, максимальная яркость излучения которых составила 144 Кд/м² при 8 В.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Mikhailov M. S. 9-(*p*-Tolyl)-2,3,4,4a,9,9a-hexahydro-1*H*-carbazole - A new donor building-block in the design of sensitizers for dye-sensitized solar cells. / M.S. Mikhailov, **N.S. Gudim**, E.A. Knyazeva, E. Tanaka, L. Zhang, L.V. Mikhalchenko, O.A. Rakitin // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2020. – V. 391. – P.112333.

2. **Gudim N.S.** 4-(7-Bromobenzo[*d*][1,2,3]thiadiazol-4-yl)morpholine. / **N.S. Gudim**, E.A. Knyazeva, N.V. Obruchnikova, O.A. Rakitin, V.V. Popov // *Molbank*. – 2021. – V.2021. – Issue 2. – P.M1202.

3. Korshunov, V. M. Novel D-A-D Fluorescent Dyes Based on 9-(*p*-Tolyl)-2,3,4,4a,9,9a-hexahydro-1*H*-carbazole as a Donor Unit for Solution-Processed Organic Light-Emitting-Diodes. / V.M. Korshunov, M.S. Mikhailov, T.N. Chmovzh, A.A. Vashchenko, **N.S. Gudim**, L.V. Mikhalchenko, O.A. Rakitin // *Molecules*. – 2021. – V. 26. – Issue 10. – P. 2872.

4. **Gudim, N. S.** Benzothiadiazole vs. iso-Benzothiadiazole: Synthesis, Electrochemical and Optical Properties of D–A–D Conjugated Molecules Based on Them. / **N.S. Gudim**, E.A. Knyazeva, L.V. Mikhalchenko, I.S. Golovanov, V.V. Popov, N.V. Obruchnikova, O.A. Rakitin // *Molecules*. – 2021. – V.26. – Issue 16. – P. 4931.

5. Tanaka, E. Structural features of indoline donors in D–A– π –A type organic sensitizers for dye-sensitized solar cells. / E. Tanaka, M.S. Mikhailov, **N.S. Gudim**, E.A. Knyazeva, L.V. Mikhalchenko, N. Robertson, O.A. Rakitin // *Molecular Systems Design & Engineering*. – 2021. – V. 6. – Issue 9. – P. 730-738.

6. **Gudim N.S.** 7,7'-(4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene-2,6-diyl)bis(4-bromo-benzo[*c*][1,2,5]thiadiazole). / **N.S. Gudim**, E.A. Knyazeva, O.A. Rakitin // *Molbank*. – 2021. – V. 2022. – Issue 1. – P. M1310.

7. **Gudim N. S.** Monitoring the dependence of the photovoltaic properties of dye-sensitized solar cells from the structure of D-A- π -A-type sensitizers with a 9-(*p*-tolyl)-2,3,4,4a,9,9a-hexahydro-1*H*-1,4-methanocarbazole donor building block. / **N.S. Gudim**, M.S. Mikhailov, E.A. Knyazeva, D.M. Almenningen, L.V. Mikhalchenko, S.P. Economopoulos, O.A. Rakitin. // *Molecular Systems Design & Engineering*. – 2022. – V.7. – P. 755-766.

8. **Gudim N.S.** Novel D-A- π -A1 type organic sensitizers from 4,7-dibromobenzo[*d*][1,2,3]thiadiazole and indoline donors for dye-sensitized solar cells. / **N. S. Gudim**, E. A. Knyazeva,

- L.V. Mihalchenko, M. S. Mikhailov, L. Zhang, N. Robertson, O. A. Rakitin // *Molecules*. – 2022. – doi: 10.3390/molecules27134197
9. Mikhailov M.S. 9-(*p*-Tolyl)-2,3,4,4a,9,9a-hexahydro-1*H*-carbazole in the design of sensitizers for dye-sensitized solar cells / M.S. Mikhailov, **N.S. Gudim**, E.A. Knyazeva, N. Robertson, O.A. Rakitin // 8-th International Workshop “Organic Electronics of Highly-Correlated Molecular Systems”, Suzdal, – 2018. – P. 55.
10. **Гудим Н.С.** Новые органические красители структуры D-A-π-A' для ячеек Гретцеля / **Н.С. Гудим**, М.С. Михайлов, Е.А. Князева, О.А. Ракитин // Всероссийская конференция «Взаимосвязь ионных и ковалентных взаимодействий в дизайне молекулярных и наноразмерных химических систем» (ChemSci-2019), Москва, – 2019. – С. 44.
11. **Гудим Н.С.** Новые фотосенсибилизаторы на основе 2,1,3-бензотиадиазола для ячеек Гретцеля / **Н.С. Гудим**, М.С. Михайлов, Е.А. Князева, О.А. Ракитин // VIII Молодежная конференция ИОХ РАН, Москва, – 2019. – С. 57.
12. **Gudim N.S.** Efficient electron-donating building blocks based on hexahydrocarbazole derivatives for new photovoltaic materials / **N.S. Gudim**, M.S. Mikhailov, E.A. Knyazeva, O.A. Rakitin // International Conference "Catalysis and Organic Synthesis", ICCOS-2019, Moscow, – 2019. – P.132.
13. **Гудим Н.С.** Фотосенсибилизатор на основе нового норборнанового донора для ячеек Гретцеля / **Н.С. Гудим**, Е.А. Князева, О.А. Ракитин // II Всероссийская молодежная научно-практическая конференция УФИЦ РАН, – Уфа, – 2021. – С. 14.
14. **Гудим Н.С.** Фотосенсибилизаторы дизайна D-A-π-A' на основе новых электронодонорных билдинг-блоков / **Н.С. Гудим**, Е.А. Князева, О.А. Ракитин // IX Молодежная Конференция ИОХ РАН, – Москва, – 2021. – С.20.
15. Устименко О.О. Синтез и изучение свойств красителей на основе бензо[*c*][1,2,5]тиадиазола для новых фотоэлектрических материалов / О.О. Устименко, **Н.С. Гудим**, М.С. Михайлов, Е.А. Князева, О.А. Ракитин // IX Молодежная Конференция ИОХ РАН, – Москва, – 2021. – С.253.
16. Устименко О.О. Синтез и изучение свойств красителей на основе бензо[*c*][1,2,5]тиадиазола для новых фотоэлектронных материалов / О.О. Устименко, **Н.С. Гудим**, М.С. Михайлов, Е.А. Князева, О.А. Ракитин // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2022», секция химия, МГУ, – Москва 2022. – С.616.