

ФИО соискателя Трайнов Константин Павлович

Название диссертации **Синтез и изучение спектральных свойств донор-π-акцепторных хромофоров на основе электронодефицитных гидразоноциклопентадиенов**

Шифр специальности –1.4.3. – органическая химия

Химические науки

Шифр диссертационного совета 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/>

29 сентября 2022 года

Дата приема к защите

30 сентября 2022 года

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

5 октября 2022 года

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

На правах рукописи



Трайнов Константин Павлович

**СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ДОНОР- π -АКЦЕПТОРНЫХ
ХРОМОФОРОВ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОНОДЕФИЦИТНЫХ
ГИДРАЗОНОЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВ**

1.4.3 – Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Работа выполнена в лаборатории химии diazosоединений
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:

Томилов Юрий Васильевич
Доктор химических наук, профессор,
заведующий лабораторией химии
diazosоединений Института органической
химии им. Н.Д. Зелинского РАН

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:

Травень Валерий Федорович
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой Сколтеха
Российского химико-технологического
университета им. Д.И. Менделеева

Ворожцов Николай Игоревич
кандидат химических наук, доцент
Химического факультета Московского
государственного университета
им. М.В. Ломоносова

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ:

Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
Институт элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук

Защита диссертации состоится «7» декабря 2022 г. в 11⁰⁰ часов на заседании
Диссертационного совета 24.1092.01 в Федеральном государственном бюджетном
учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН по адресу:
119991 Москва, Ленинский проспект, 47.

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

Автореферат разослан « 14 » октября 2022 г.

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

Ученый секретарь
Диссертационного совета
24.1.092.01 ИОХ РАН



д.х.н. Газилова Г.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. За последнее десятилетие в области органической электроники для создания соединений с подходящим комплексом свойств химиками-органиками была разработана огромная база функциональных групп, а также способов их сочленения, что позволило значительно продвинуться как в изучении процессов, лежащих в основе работы устройств, так и в понимании “каким” должно быть органическое вещество для его наиболее удачного применения в фотовольтаике. Однако следует отметить, что, несмотря на многообразие исследовательских работ, посвященных синтезу соединений с заданными свойствами, теоретические максимумы производительности таких устройств еще не достигнуты, что объясняется как несовершенством инженерии устройств, так и отсутствием полностью удовлетворяющих всем критериям и требованиям “идеальных низкомолекулярных соединений”. В связи с этим поиск новых органических молекул, содержащих новаторские структурные фрагменты и определение корреляции между структурой и проявляемыми свойствами является важной и актуальной задачей, лежащей в рамках междисциплинарных исследований, в которых синтетический аспект просто неизбежен. Множество научных групп занимаются разработкой донор- π -акцепторных хромофоров, пригодных к использованию в солнечных элементах, и основное внимание исследователей в данной области направлено на разработку донорных и линкерных частей, тогда как акцепторные фрагменты заслужили куда меньшее внимание и в подавляющем большинстве структур представлены производными индандиона, роданина и цианоксусной кислоты, связанными с основной π -системой алкилиденовым сочленением.

Цель работы. Основной целью данной диссертации является разработка новых подходов к синтезу гидразоноциклопентадиеновых красителей, содержащих в своем составе электронодефицитные заместители, а также разработка методов построения хромофоров на основе вышеуказанных акцепторных фрагментов, содержащих развитую планарную π -систему. Также важной целью является определение закономерностей влияния замещенности пятичленного цикла на оптические свойства полученных хромофоров, что позволит определить соединения, потенциально пригодные для использования в фотовольтаических устройствах.

Научная новизна и практическая значимость работы.

Разработано три метода синтеза гидразоноциклопентадиеновых хромофоров, первый из которых основан на взаимодействии циклопентадиенильных анионов, содержащих уходящую группу, с солями арилдазония. Второй подход представляет собой взаимодействие циклопентадиенонов и их енолятов с гидрохлоридами гидразинов. Третий метод заключается во взаимодействии

диазоциклопентадиенов с литированными производными ароматических и гетероароматических соединений. Для всех полученных соединений были зарегистрированы спектры поглощения и установлено влияние структурных особенностей синтезированных соединений на их свойства.

Для гидразоциклопентадиеновых хромофоров, содержащих цианоацетамидный фрагмент, были исследованы пути их внутримолекулярной циклизации с образованием еще трех серий соединений. Две серии соединений, образующихся в результате атаки атомом азота гидразона по цианогруппе, показали пониженное поглощение и небольшое «красное» смещение. В одной из серий хромофоров образование имидного цикла с последующей таутомеризацией привело к рекордному «красному» смещению максимумов поглощения на 180 нм.

Показана принципиальная возможность использования хромофоров, содержащих гидразинилиденовый тип сочленения акцепторного фрагмента с основной π -системой молекулы в органических солнечных ячейках с объемным гетеропереходом в качестве донорного материала, лучшие из которых обладали КПД равным 1.85%

Степень достоверности

Строение и чистота соединений, обсуждаемых в диссертационной работе, подтверждены данными спектров ЯМР ^1H , ^{13}C (в том числе, с применением двумерных корреляционных спектров HMQC, NOESY, COSY), ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии высокого разрешения (HRMS). В ряде случаев использованы данные рентгено-структурного анализа.

Публикации. По результатам проведенных исследований опубликовано 6 статей в ведущих отечественных и зарубежных журналах и 6 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях.

Аппробация работы Материалам диссертации были представлены в формате устных и постерных докладов на следующих научных конференциях: «VII Молодежной конференции ИОХ РАН» Москва, 2017; IX молодежной конференции «Инновации в химии: Достижения и перспективы». Москва 2018; 4th International Fall School on organic electronics – 2018 (IFSOE-2018), Moscow, 2018; Всероссийской научной конференции Марковниковские чтения (WSOC-2020), Красновидово, 2020; 7th International Fall School on Organic Electronics (IFSOE-2021).

Личный вклад соискателя состоит в поиске, анализе и обобщении научной информации по тематике исследования, выполнению описанных в диссертации химических экспериментов, выделению и очистке образующихся соединений. Диссертант устанавливал строение полученных соединений с помощью физико-химических методов анализа, обрабатывал и интерпретировал полученные результаты.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Введение

Анализ литературы показал, что в ряду хромофоров с алкилиденовым, или гидразинилиденовым фрагментом полярность соединений возрастает, что приводит к увеличению коэффициентов экстинкции и смещению максимумов поглощения в красную область. В связи с этим интересным объектом исследований являются хромофоры на основе гидразоциклопентадиенового акцепторного фрагмента – проароматический пятичленный цикл, а также электронодефицитные заместители в нем стабилизируют отрицательный заряд, а гидразинилиденное сочленение дополнительно увеличивает поляризацию.

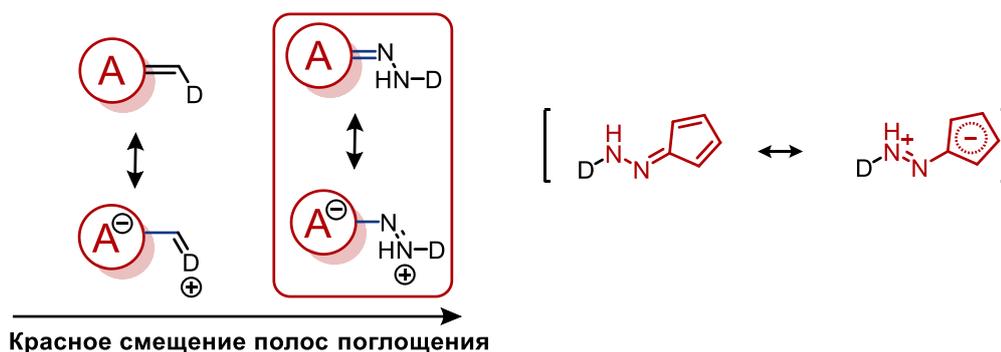


Рисунок 1

На первых этапах работы нами был разработан оригинальный метод синтеза двух ключевых прекурсоров: пиридиниевого енолята дицианометилентрис-(метоксикарбонил)циклопентадиенона **1** и пента(метоксикарбонил)циклопентадиенида калия **2**. Было установлено, что приводящие к ним каскадные реакции ди(метоксикарбонил)ацетилендикарбоксилата с пиридином в присутствии уксусной кислоты протекают с образованием ди(метоксикарбонил)винилпиридиния **3** как ключевого интермедиата, а также было показано, что данный интермедиат можно генерировать из диметилдибромсукцината или диметилброммалеата, что позволило заменить дорогой, легко полимеризующийся, летучий лакриматор ДМАД на более удобные в использовании прекурсоры.

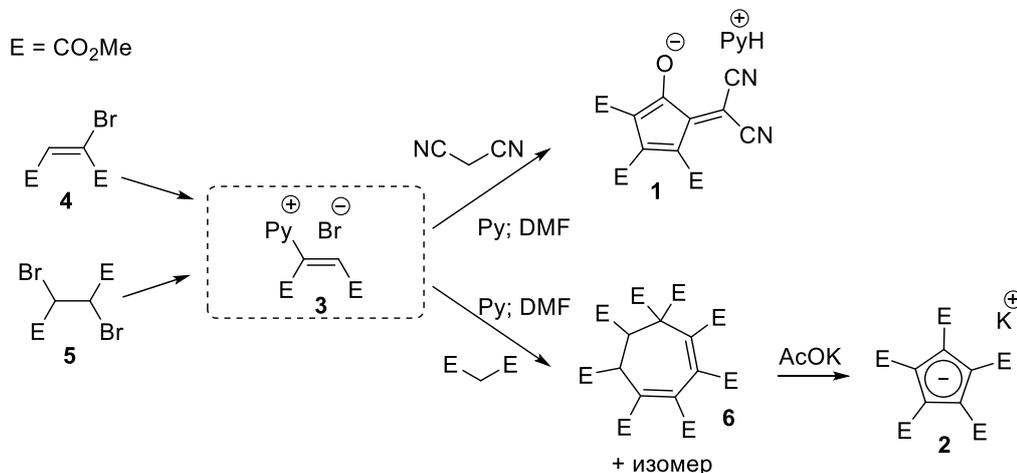


Схема 1

2 Разработка методов синтеза гидразоноциклопентадиенов

Далее перед нами стояла задача разработать различные методы построения гидразоноциклопентадиенового фрагмента, при этом в качестве донорных блоков были использованы модельные ароматические или гетероароматические фрагменты.

Первый подход к синтезу гидразоноциклопентадиенов был разработан на основе результатов, полученных ранее в нашей лаборатории. Так, при исследовании химических свойств ГМЦГ **7** было установлено, что его взаимодействие с мезилазидом дает циклопентадиенильный анион **8**, который легко вступает в реакцию декарбоксилирующего азосочетания с солями диазония. При этом замещенные циклопентадиены получались неселективно из-за наличия двух реакционных центров в винилциклопентадиенильном анионе **8**.

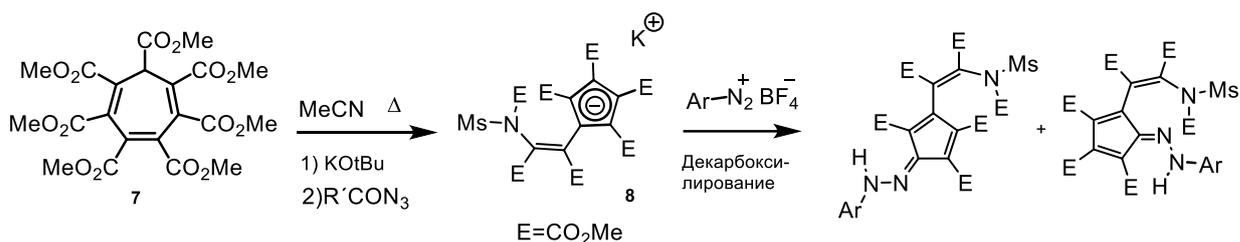


Схема 2

Решить проблему региоселективности помогло использование симметричного субстрата. Так, пента(метоксикарбонил)циклопентадиенид калия **2** вступал в реакции декарбоксилирующего азосочетания с тетрафторборатами арилдиазония с образованием соответствующих гидразоноциклопентадиенов **9a–e** при нагревании в ацетонитриле в присутствии трифторуксусной кислоты.

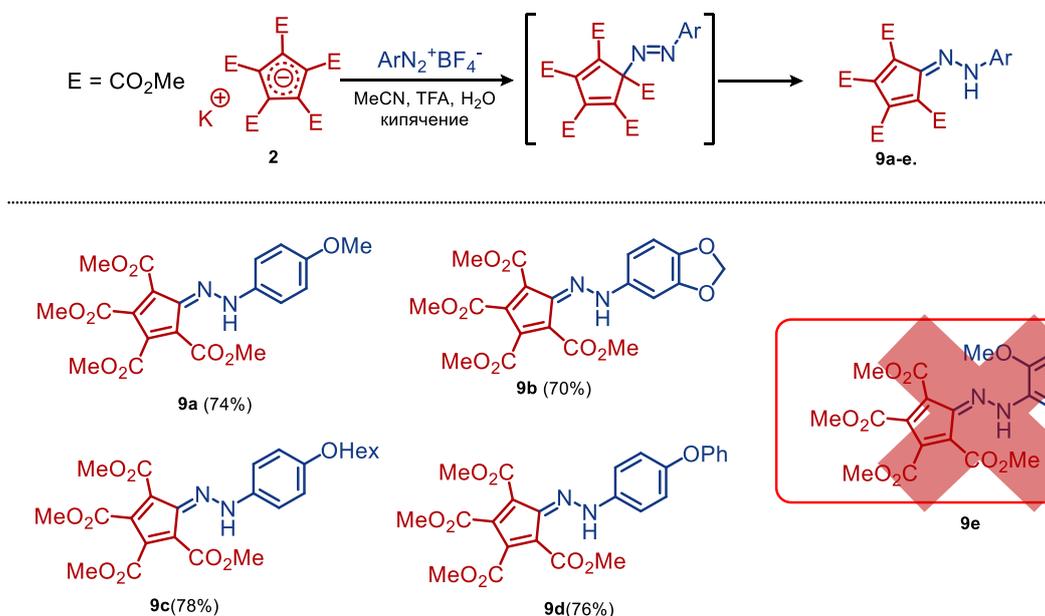


Схема 3

Механизм данной реакции включает в себя азосочетание с образованием азосоединения и последующее декарбоксилирование до **9a–e**. Реакция приводит к образованию желаемых продуктов с хорошими выходами от 70 до 78%, в то время

как использование солей арилдiazония с более сильными донорными свойствами (2,4-диметокси- и 4-диметиламинофенилдиазоний) дает смесь олигомерных продуктов, которые образуются в результате реакции дальнейшего азосочетания арилгидразоноциклопентадиенов.

Второй подход к синтезу целевых молекул был основан на том, что гидразоноциклопентадиены можно рассматривать как гидразоны циклопентадиенона с точки зрения их синтеза. Известно, что циклопентадиеноны редко бывают стабильными и имеют тенденцию к образованию димеров. Одним из немногих легкодоступных и стабильных циклопентадиенонов, содержащих электроноакцепторные заместители является 1,3-диметоксикарбонил-4,5-дифенилциклопентадиенон **10**. Нами было обнаружено, что реакция **10** с гидрохлоридами арилгидразина в метаноле дает желаемые гидразоноциклопентадиены **11a-h** с выходами от 76 до 98% (Схема 4).

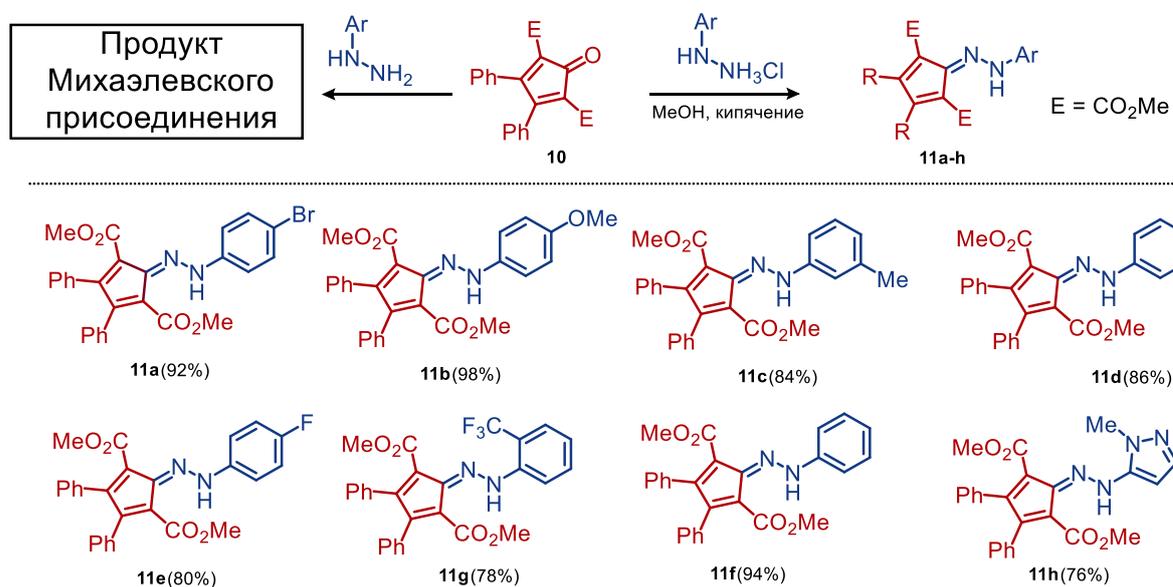


Схема 4

Один из способов расширить круг циклопентадиенонов, вводимых в данную реакцию является использование циклопентадиенонов в виде их солей. Подходящим для данной цели соединением являлся экзоциклический пиридиновый енолят **1** Его взаимодействие с гидрохлоридами арилгидразинов приводило к гидразоноциклопентадиеновым красителям **13** с хорошими выходами (Схема 5). Стоит отметить, что в ходе реакции соединения претерпевают селективный формальный гидролиз одной из цианогрупп, причем можно предположить, что формальный гидролиз происходит внутримолекулярно через интермедиат **12**, поскольку проведение реакции между гидрохлоридом фенилгидразина и солью **1** в абсолютном метаноле в атмосфере аргона приводило также к продукту **13**.

Оба вышеописанных способа ограничены доступностью солей diaзония и гидразинов. Поэтому они не подходят для введения тиофеновых колец в целевые молекулы, поскольку 2-аминотиофен, а также соответствующие гидразин и соли diaзония нестабильны. Однако тиофены наряду с их конденсированными

полициклическими производными важны в составе донорных частей и π -линкеров, поскольку они обеспечивают повышенную копланарность по сравнению с фениленовыми фрагментами, а также повышенную стабильность в отличие от полиметиновых мостиков. Кроме того, тиофеновые звенья в составе полупроводниковых молекул обеспечивают высокую подвижность носителей заряда, что является важным фактором для многих практических применений Д- π -А хромофоров.

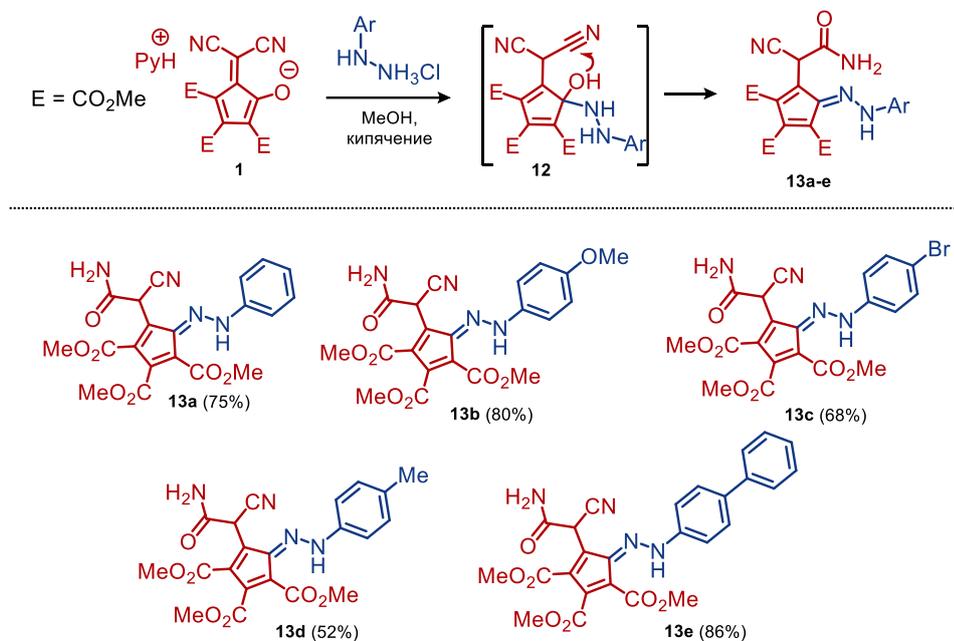


Схема 5

Для решения этой проблемы мы разработали новый подход к синтезу хромофоров на основе гидразоноциклопентадиеновых акцепторных фрагментов посредством реакции литийорганических реагентов с диазосоединениями. Данный подход формально является обращением полярности первого подхода. Литированные ароматические субстраты, производное пиразола и серия производных тиофена, которые были получены либо путем замены галогена на литий, либо с помощью реакции прямого металлирования вводились в реакцию с диазоциклопентадиеном **14** (Схема 6).

Данная реакция проходила селективно с хорошими выходами, несмотря на наличие в субстрате региоконкурентных групп, причем на примере тиофена было показано, что все стадии (как литирование тиофена, так и прибавление металлоорганического реагента к диазосоединению) можно проводить при 20 °С.

Поскольку электрофильные свойства диазосоединений проявляются крайне редко, и разработанная нами методология позволяет синтезировать недоступные другими методами тиенилгидразоны, нами был расширен круг субстратов, вводимых в разработанную реакцию, для чего были синтезированы ряд циклических диазосоединений **16-19**. Полученные диазосоединения вводились в реакцию с тиениллитием с образованием гидразинилиденовых продуктов **20-24** (Схема 7).

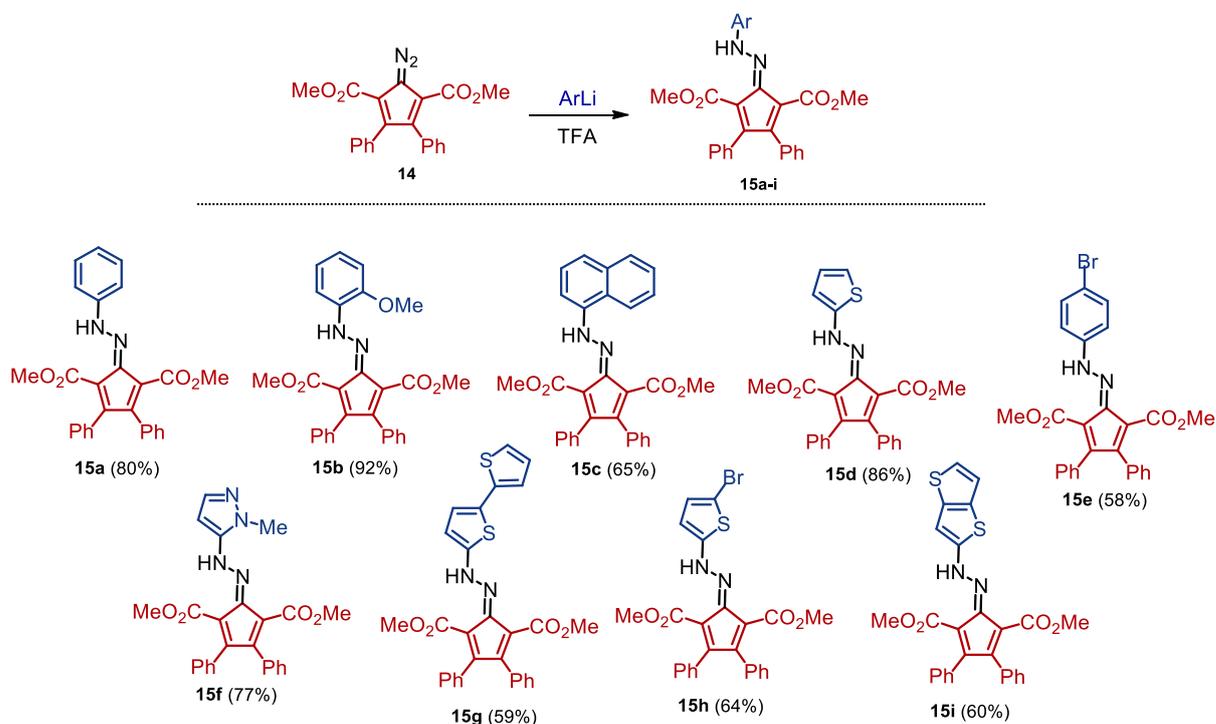


Схема 6

Отдельным случаем является реакция тиениллития с diazoсоединением **19**, где в качестве продукта образуется не гидразон, а таутомерное ему более стабильное азосоединение **24**. Стоит отметить, что, несмотря на простоту данного соединения, ранее оно не было описано, поскольку известные ранее подходы не позволяли осуществить данный синтез.

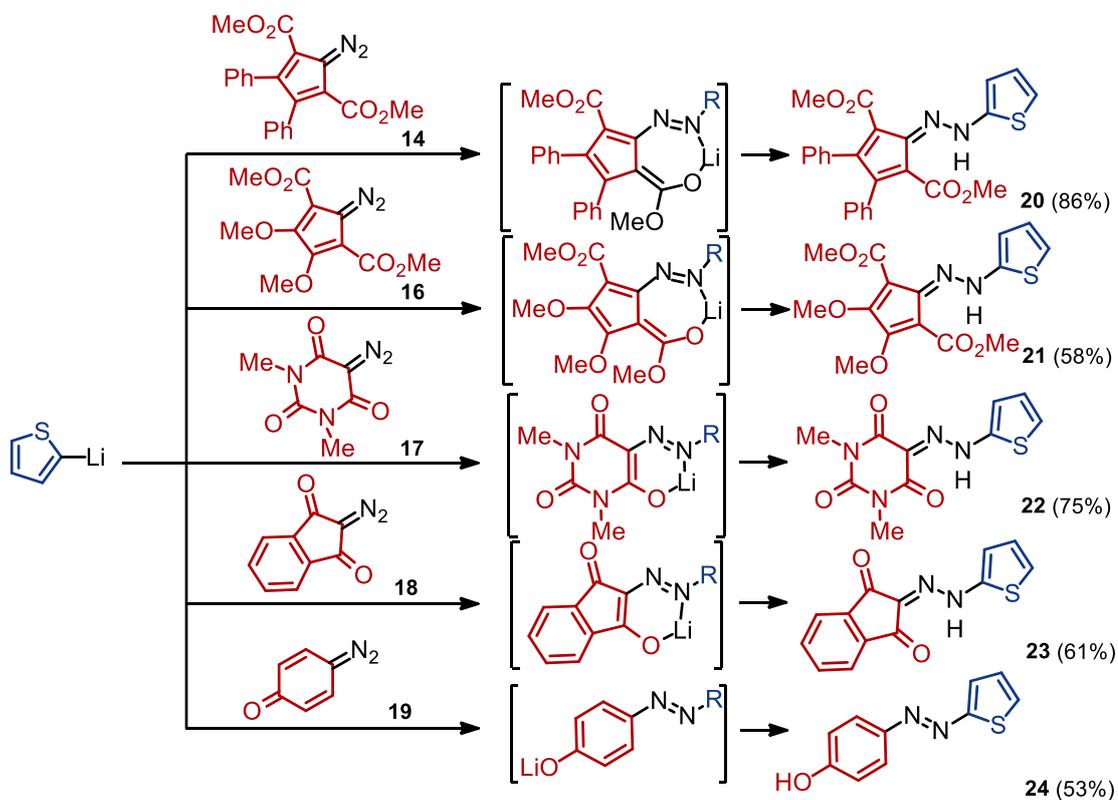


Схема 7

схожий с **9a** максимум поглощения имеет соединение, содержащее цианоацетамидный фрагмент **13b** (Рис. 3).

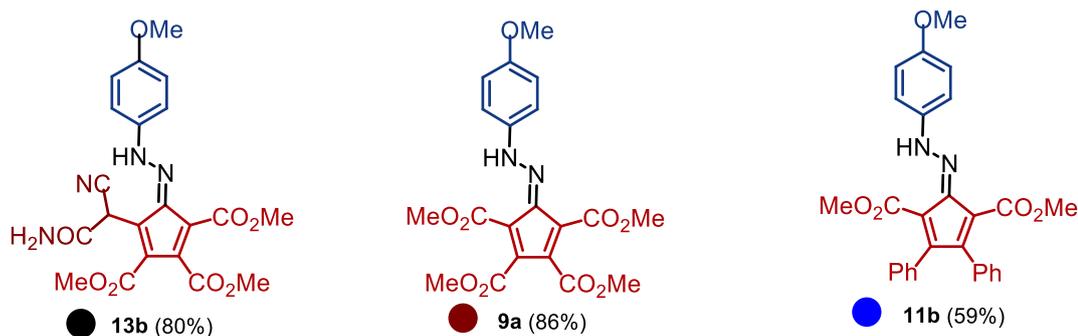
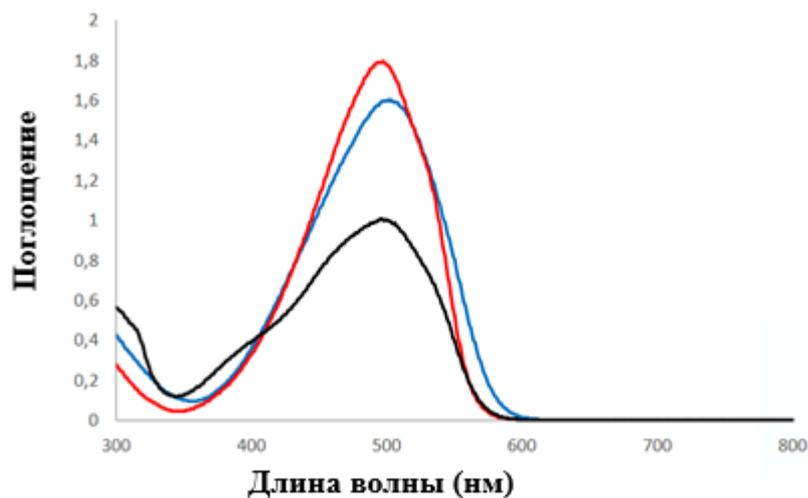


Рисунок 3

Суммируя данные электронной спектроскопии для трех рядов соединений, можно заключить, что для гидразоциклопентадиеновых хромофоров внутри каждого ряда длинноволновые максимумы, соответствующие внутримолекулярному переносу заряда, хорошо коррелируют со структурой соединений. Введение донорных заместителей в фенильное кольцо приводит к смещению в красную область, тогда как акцепторные заместители приводят к понижению коэффициентов экстинкции и не оказывают существенного влияния на положение полосы поглощения.

Отдельно стоит отметить влияние тиофеновых заместителей на оптические свойства гидразоциклопентадиеновых хромофоров. Так, максимум поглощения гидразоциклопентадиена **15d**, содержащего тиофеновый заместитель смещен в красную область примерно на 40 нм, относительно такового у соединения **15a**, а также наблюдается незначительное падение коэффициента экстинкции. Введение в гидразоциклопентадиеновые хромофоры тиенотиофенового **15i** и битиофенового **15g** заместителя приводит к еще большему красному сдвигу максимумов

поглощений относительно **15a** на 70 и 80 нм соответственно с ростом коэффициентов экстинкции.

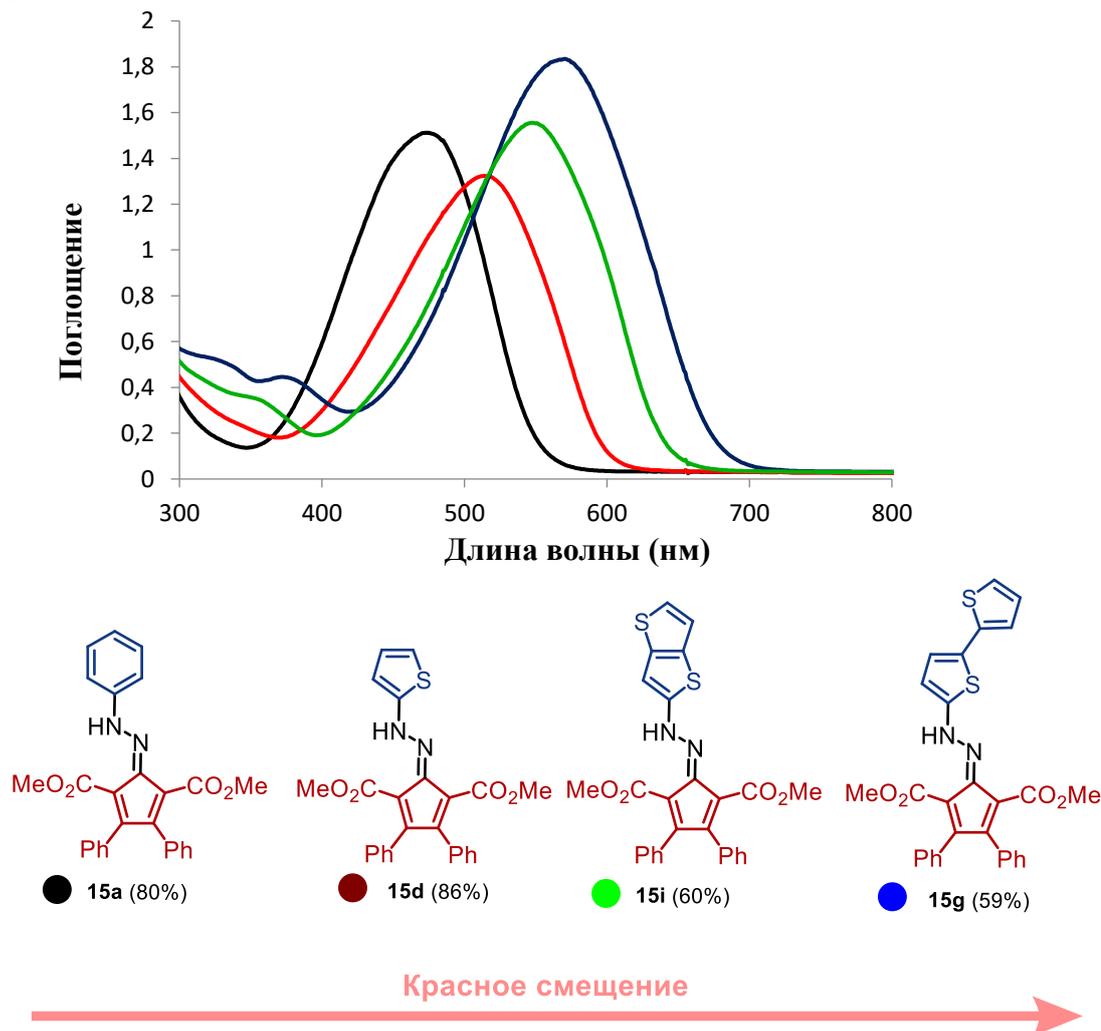


Рисунок 4

Нами было обнаружено, что гидразоноциклопентадиеновые красители, содержащие четыре сложноэфирные группы, обладают выраженными pH-зависимыми свойствами.

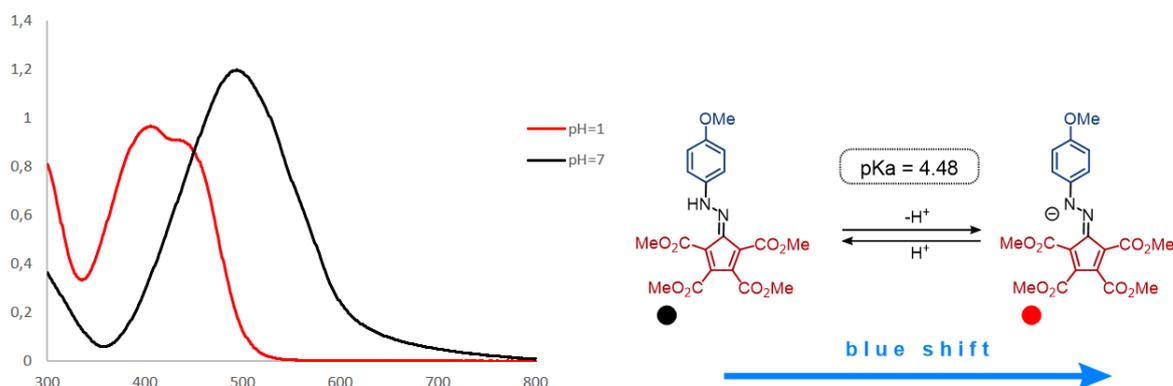


Рисунок 5

Для соединения **9a** увеличение основности среды вызвало падение поглощения при 480 нм вместе с увеличением поглощения при 400 нм, что, по-видимому,

соответствует депротонированному продукту, так-как сдвиг обратим при добавлении кислоты. Изобестическая точка равна 430 нм, таким образом разница в максимумах поглощения для разных форм составляет практически 100 нм. Происхождение этого явления, по видимому, связано с решающим влиянием водородной связи на фиксацию молекулы красителя в плоской конформации; отрыв протона вызывает свободное вращение метоксикарбонильной группы по связи С-С и циклопентадиенильного фрагмента по связи С-N.

Также для соединения **9a** было проведено фотометрическое рН титрование в водных средах, и установлено, что оно имеет $pK_a = 4.5$. Для гидразоноциклопентадиеновых хромофоров, содержащих два фенильных заместителя в пятичленном кольце, не наблюдалось таких выраженных рН зависимых оптических свойств. При проведении фотометрического рН титрования для представителя данного класса **11b**, было выявлено, что оно значительно менее кислое, чем его аналог, и имеет значение pK_a около 11 (Рис. 6). Также стоит отметить, что в сильно основной среде спектр поглощения вещества меняется незначительно, и наблюдается гипсохромный сдвиг на 10 нм.

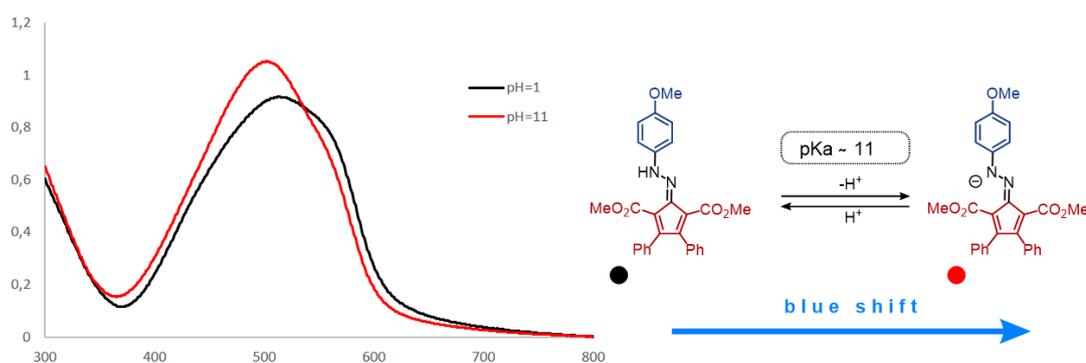


Рисунок 6

Изучить рН зависимые оптические свойств в ряду гидразоноциклопентадиенов **13**, содержащих цианоацетамидный фрагмент не представляется возможным, поскольку при депротонировании они претерпевают химические превращения, о чем подробно будет идти речь далее.

4 Циклизация гидразоноциклопентадиеновых красителей под действием оснований

Наличие в гидразоноциклопентадиеновых красителях нуклеофильного атома азота, а также нескольких электрофильных центров делает данные соединения интересными с точки зрения внутримолекулярных взаимодействий.

Нами была предпринята попытка провести внутримолекулярную циклизацию в гидразоноциклопентадиеновых красителях, содержащих сложноэфирные группы в циклопентадиеновом цикле **9**, **11**, посредством атаки азота на вицинальную сложноэфирную группу.

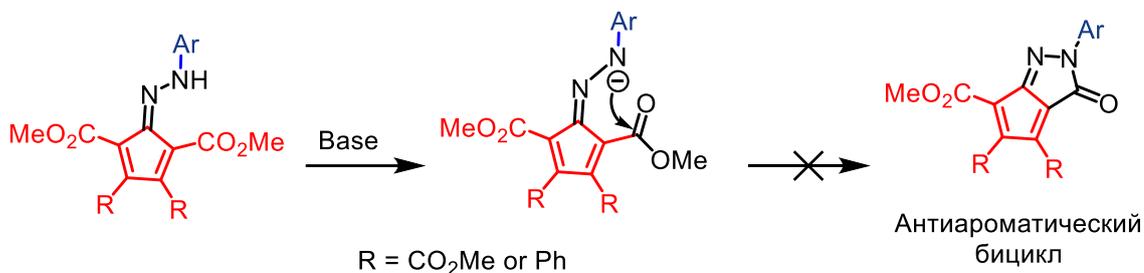


Схема 8

Хотя эта циклизация благоприятна в соответствии с правилами Болдуина, обработка метанольного раствора красителя метилатом натрия и нагревание с обратным холодильником не дали желаемого продукта, и после обработки реакционные смеси содержали исходные соединения. Скорее всего, это связано с тем, что целевой продукт такой реакции должен быть формально антиароматическим. Однако гидразоноциклопентадиеновые хромофоры с цианоацетамидным фрагментом содержат дополнительные электрофильные центры, которые могут подвергаться атаке нуклеофильным атомом азота. В отличие от атаки по сложноэфирной группе, в данном случае можно ожидать образование устойчивых продуктов.

Исследование реакционной способности соединений **13a–e** выявило их способность претерпевать разнообразные превращения в различных основных условиях. Таким образом, избыток сильного основания, такого как метилат натрия, приводит к образованию двух новых циклов, один из которых образуется за счет атаки атома азота гидразона на цианогруппу, а другой – за счет атаки атома азота амида на вицинальную сложноэфирную группу и последующей ароматизации с получением соединений **25a–e** (Схема 9).

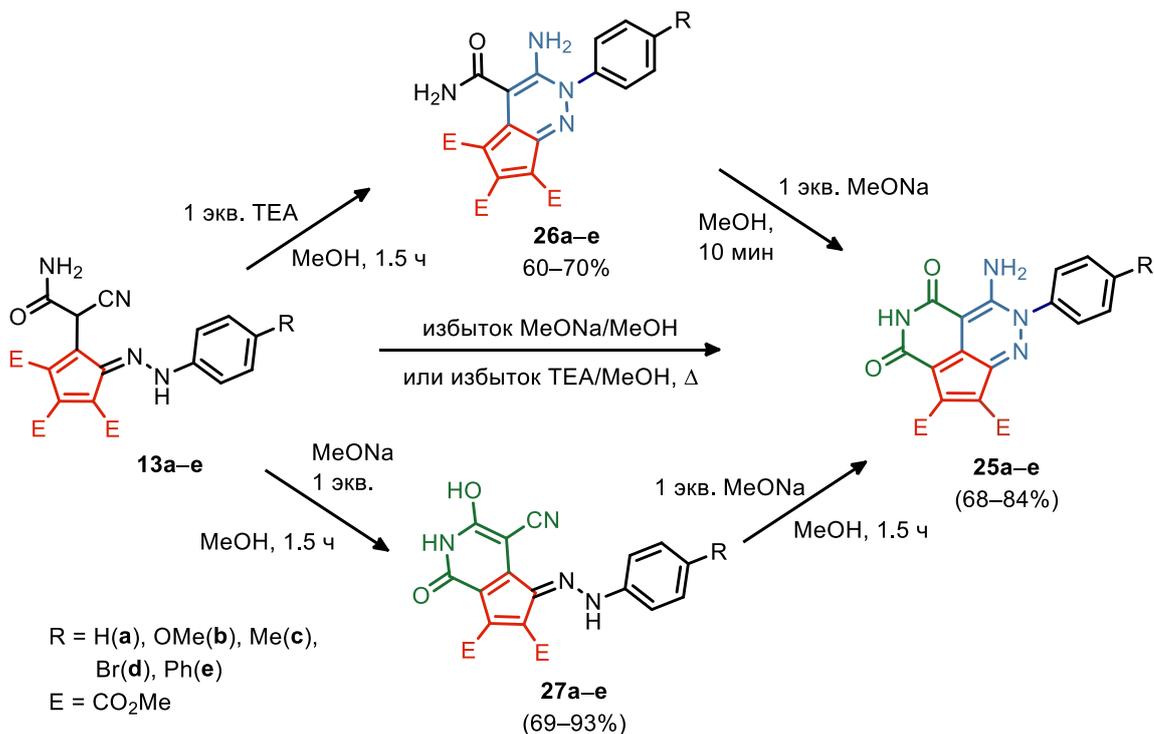


Схема 9

Гораздо более интересные результаты были получены при использовании более слабых основных условий. Обработка **13а–е** триэтиламино приводит к изомеризации в **26а–е**, а реакция с одним эквивалентом метилата натрия дает продукты конденсации **27а–е**, содержащие имидные циклы. Обработка как **26**, так и **27** метилатом натрия давала соединения **25**. Более того, соединения **25** образуются при обработке **13** избытком триэтиламина в метаноле при кипячении с обратным холодильником.

Такая различная реакционная способность **13** по отношению к разным основаниям может быть вызвана образованием дианиона под действием метилат-аниона (рис. 7). Гидразоновый NH должен быть наиболее кислым среди трех кислотных протонов в молекуле, поскольку соответствующий анион является ароматическим и дополнительно стабилизируется тремя сложноэфирными группами. Мы предполагаем, что атака атома азота гидразона на цианогруппу с образованием **26** происходит медленно, поскольку конфигурация двойной связи CN в **13** определяется водородной связью NH с вицинальной метоксикарбонильной группой в исходном гидразоне, и для циклизации требуется *E/Z*-изомеризация. Второй наиболее очевидный кислый протон - это протон из малонового фрагмента, однако его отщепление дало бы дианион с двумя зарядами в одной сопряженной системе. Таким образом, мы полагаем, что отрыв второго протона от амидной группы в более сильных основных средах наиболее вероятен, поскольку дает две разделенные сопряженные системы. В дианионе циклоконденсация в имид, по-видимому, происходит быстрее, чем *E/Z* изомеризация, поэтому реакционная смесь после обработки **13** метилатом натрия содержит имид **27** с небольшим количеством трициклического соединения **25**, продукта **26** не наблюдается (Схема 9).

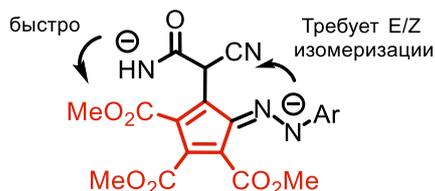


Рисунок 7

Нами также были исследованы оптические свойства всех четырех рядов соединений. Были выявлены структурные особенности каждого класса соединений, которые ключевым образом влияют на оптические свойства.

5. Синтез красителей, содержащих развитую π -систему и их испытания в фотовольтаических устройствах

Для применения Д- π -А хромофоров в фотовольтаике они должны отвечать нескольким требованиям. В первую очередь это энергетические требования. Если соединение планируется использовать как донорный материал фуллереновых солнечных ячеек, уровни граничных орбиталей должны быть подходящими для фуллерена. Это означает, что НСМО и ВЗМО должно иметь уровень выше, чем соответствующие уровни у фуллерена. Также важным критерием возможности

использования соединений в фотовольтаических целях является высокий коэффициент экстинкции, а также сильное перекрытие спектров поглощения со спектром солнечного света, прошедшим через атмосферу.

Для выполнения этих критериев и легкой настройки уровней граничных орбиталей зачастую используют молекулы, содержащие акцепторную и донорную части, разделенные между собой протяженной π -системой.

Все описанные ранее гидразоноциклопентадиеновые красители представляли собой безлинкерные структуры донорно- акцепторного (Д-А) строения. Кроме того, первые два разработанных метода не позволяли получить хромофоры, содержащие линкер напрямую. В связи с этим перед нами встала очередная цель: разработка методов синтеза линкеросодержащих красителей. Для этой цели предполагалось получить арилгидразоноциклопентадиеновые красители, содержащие функционализируемый фрагмент, благодаря которому данные красители можно будет вводить в дальнейшие реакции с получением более развитой цепи сопряжения.

Нами было предложено использование арилгидразоноциклопентадиеновых хромофоров, содержащих 4-бромфенильный заместитель в качестве подходящих прекурсоров. Были получены соединения **28a,b**, содержащие 4-бромфенильную группу в качестве донора и два различных гидразоноциклопентадиеновых фрагмента в качестве акцептора. Соединения **28b** было получено с использованием Подхода **B**, что было описано ранее. Синтез **28a** планировалось осуществить с помощью разработанной ранее (Подход **A**) реакции декарбоксилирующего азосочетания пентаметоксикарбонилциклопентадиенида калия **1** и соответствующего арилдиазония борфторида. Однако при проведении реакции по разработанному ранее протоколу, помимо основного продукта образовывался также побочный, представляющий собой фтор производное. Полученные продукты не представлялось возможным разделить, поскольку соединения имеют крайне схожее строение. В связи с этим нами был получен 4-бромфенилдиазоний, содержащий ненуклеофильный противоион сульфата.

Для присоединения электронодонорного трифениламинового блока была использована реакция кросс-сочетания Сузуки между борорганическим производным трифениламина **29** и полученными прекурсорами **28a,b**. Реакции проходили с образованием целевых соединений **30a,b**, что иллюстрирует важный факт, что в условиях реакции Сузуки (кипячение в водно-ацетонитрильной смеси, основная среда) гидразоноциклопентадиеновые фрагменты не подвергаются нежелательным превращениям, и данный протокол можно использовать для наращивания сопряженной цепи различных подобных соединений.

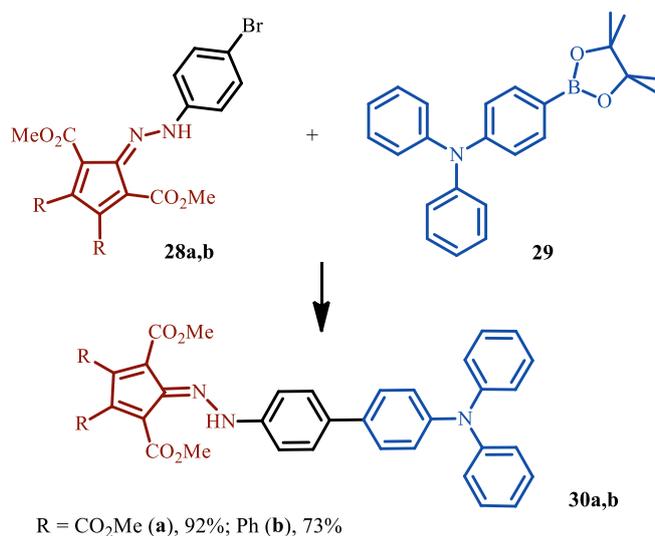


Схема 10

Электрохимические свойства хромофоров **30a,b** были исследованы при помощи циклической вольтамперометрии. Их окисление протекает при идентичных потенциалах, поскольку в этих соединениях подвергаются окислению одинаковые донорные трифениламиноновые группы, в то время как акцепторный фрагмент не оказывает значительного влияния на данный процесс. Соответственно, рассчитанные уровни энергий ВЗМО имеют близкие значения равные -5.31 эВ для **30a** и -5.33 эВ для **30b**, тогда как уровни энергий НСМО для данных соединений значительно отличаются и равны -3.74 и -3.41 эВ (Таблица 1), что в свою очередь отражает различие в потенциалах восстановления, протекающего на различных акцепторных гидразоноциклопентаденовых фрагментах. Таким образом, значения энергий ширины запрещенной зоны (E_g) для хромофоров **30a,b** равны соответственно 1.57 и 1.92 эВ, причем данное отличие в значениях E_g хорошо согласуется с оптическими данными (См. ниже).

Оптические свойства были исследованы методом абсорбционной спектроскопии, как в растворе, так и в тонкой пленке. Данные суммированы в Таблице 1. Полученные соединения **30a** и **30b** интенсивно поглощают видимый свет в диапазоне от 450 до 600 нм. Введение в молекулу сильного трифениламинового донора приводит к заметному (≈ 40 нм) батохромному сдвигу максимумов поглощения ($\lambda_{\text{макс}}$) и увеличению молярного коэффициента экстинкции (ϵ) по сравнению с аналогичными модельными красителями без трифениламинового блока (соединения **28a** и **28b**). Максимумы поглощения в растворе и пленке для соединений **30a** и **30b** равны 536 нм и 518 нм, соответственно, что свидетельствует об отсутствии выраженных межмолекулярных взаимодействий в блоке.

Фотовольтаические свойства полученных хромофоров были исследованы в органических солнечных фотоэлементах (ОСФЭ) на основе объемного гетероперехода, имеющих структуру: стекло/ITO/PEDOT:PSS/**30a** или **30b**:PC₇₁BM/Ca/Al.

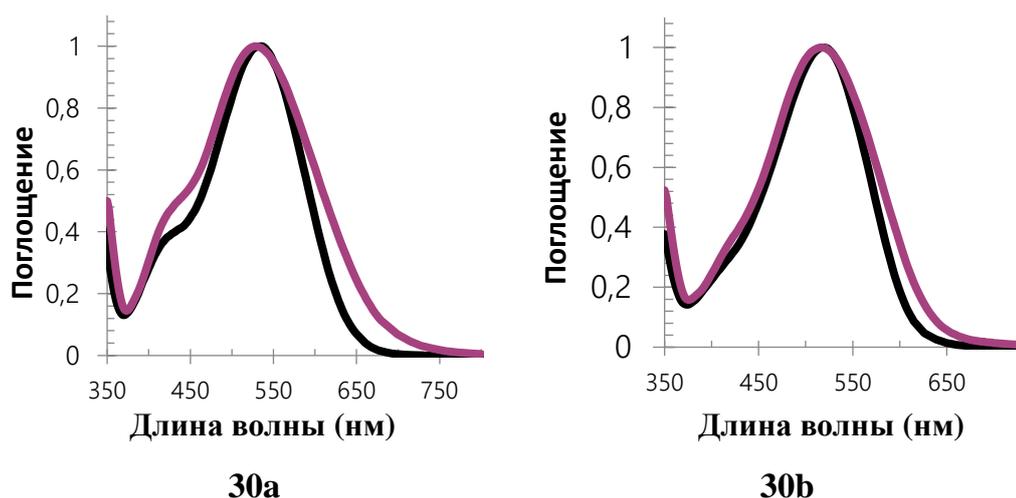


Рисунок 8

Таблица 1. Оптические и электрохимические свойства

ID	$\lambda_{\text{макс}}$ раствор (нм)	$\lambda_{\text{макс}}$ пленка (нм)	$\lambda_{\text{край}}$ раствор (нм)	$\lambda_{\text{край}}$ пленка (нм)	ϵ ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	ВЗМО (eV)	НСМО (eV)	E_g (eV)
28a	471	–	570	–	24000	–	–	–
28b	468	–	580	–	26000	–	–	–
30a	536	536	640	680	31000	–5.31 ^a	–3.74 ^a	1.57
30b	518	518	610	630	44600	–5.33 ^a	–3.41 ^a	1.92

С целью оптимизации был изготовлен ряд фотовольтаических ячеек с различным массовым соотношением соединений **30a**, **30b** и PC₇₁BM. Основные выходные параметры лучших солнечных элементов на основе **30a** и **30b** приведены в Таблице 2. Повышенное значение тока короткого замыкания (J_{sc}) устройств на основе **30a** может быть связано с его более эффективным поглощением солнечного света в длинноволновой области спектра, что можно видеть на спектре внешней квантовой эффективности. Сниженное напряжение холостого хода (V_{oc}) солнечных элементов на основе **30b** может быть связано с неоптимальной морфологией фотоактивного слоя, из-за которой могут увеличиваться рекомбинационные потери. Таким образом, несмотря на относительно равные значения фактора заполнения (FF) для фотовольтаических устройств на основе соединений **30a** и **30b**, КПД для первого значительно больше и достигает 1.85% за счет более высоких значений V_{oc} и J_{sc} .

Следует отметить, что строение линкерной части между Д и А блоками в хромофорах **30a,b** может показаться неоптимальным, т.к. некопланарный бифенильный фрагмент не способствует эффективному перекрыванию π -орбиталей, однако продемонстрированные значения КПД сопоставимы с несимметричными низкомолекулярными аналогами, содержащими стандартные акцепторные фрагменты и донорные и линкерные блоки с более сложным копланарным строением. Несмотря на то, что полученные значения КПД далеки от рекордных, полученный нами результат показывает принципиальную возможность

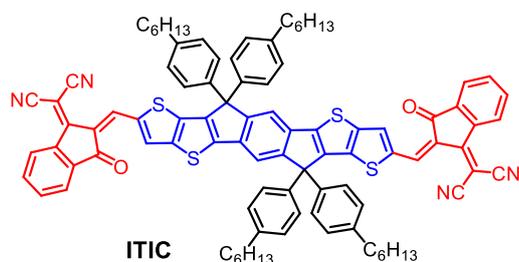
использования гидразоноциклопентадиеновых акцепторных фрагментов при дизайне поляризованных хромофоров для фотовольтаического применения.

Таблица 2. Фотовольтаические свойства соединений **30a,b**.

Соединение	30a,b :PC ₇₁ BM соотношение	J _{SC} , мА/см ²	V _{OC} , В	FF, %	КПД, %
30a	1:5	5.75	0.83	15.0	1.37
30a (optimized)	1:5	6.40	0.93	31.0	1.85
30b	1:10	3.07	0.65	25.1	0.50

Исторически сложилось, что производительность органических солнечных фотоэлементов (ОСФЭ) с нефуллереновым акцептором (НФА) отставала от характеристик устройств на основе фуллеренов, однако в последние несколько лет ситуация кардинально поменялась и количество работ посвящённых ОСФЭ на основе НФА росло лавинообразно. На сегодняшний день рекордные показатели эффективности принадлежат именно безфуллереновым солнечным элементам.

Наиболее перспективным классом НФА на сегодняшний день являются индаценовые хромофоры, представляющие собой сильно поляризованную структуру типа Акцептор-Донор-Акцептор (А-Д-А). (Рис. 9) Нами было принято решение синтезировать индаценодитиенофеновый краситель, содержащий концевые гидразоноциклопентадиеновые акцепторные фрагменты. Синтез данного красителя планировалось осуществить по разработанному ранее протоколу, взаимодействием диазоциклопентадиена с литиевым производным прекурсора донорного фрагмента.



НФА, устройства на основе которого демонстрировали рекордный КПД на 2015г. КПД=15%

Рисунок 9

Наработка соединения **IDTT** (см. Схема 11) была осуществлена по литературной методике в 6 стадий из *n*-ксилола. Соединение **IDTT** подвергалось прямому литированию и вводилось в реакцию с избытком диазосоединения **14**, что приводило к образованию целевого продукта с выходом 68% (Схема 11). Основным побочным продуктом в этой реакции был продукт моноприсоединения диазосоединения, несмотря на использование его значительного избытка.

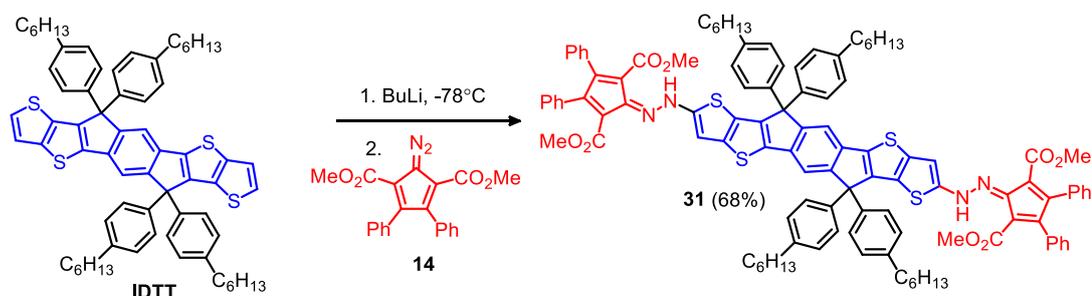


Схема 11

С целью определения его потенциала для использования в фотовольтаике нами были исследованы его оптические и электрохимические свойства. Соединение **31** в растворе CHCl_3 (Рис. 10, красная линия) демонстрирует сильное поглощение в области 500–800 нм с максимальным коэффициентом экстинкции $8.67 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ при 669 нм. Спектр поглощения в пленке (Рис. 10, черная линия) имеет схожий максимум поглощения, что может свидетельствует об отсутствии молекулярной организации в пленке. Оптическая запрещенная зона соединения **1** в пленке была оценена по краю поглощения (800 нм) и составила 1.55 эВ. В сравнении с **ITIC** соединение **31**, уступает в коэффициенте экстинкции, однако максимум поглощения сдвинут в красную область. Край поглощения пленки в сравнении с **ITIC** также смещен в более длинноволновую область.

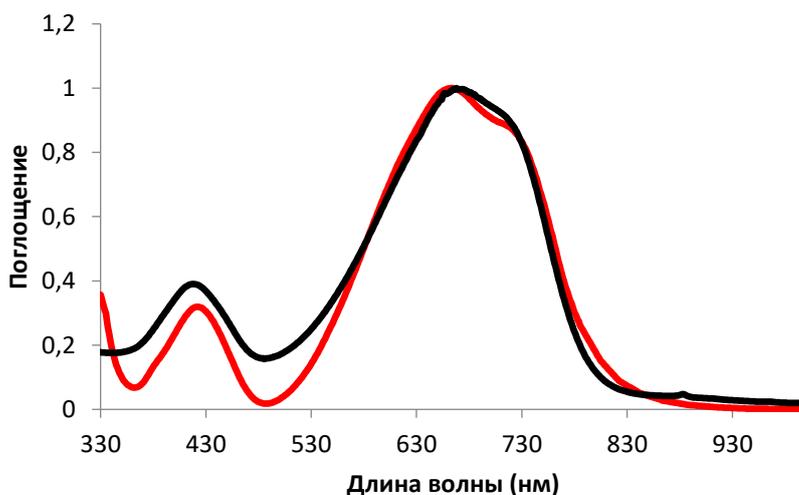


Рисунок 10

Значения энергий граничных орбиталей для соединения **31** составляли -5.42 эВ для ВЗМО и -3.80 эВ для НСМО, что практически идентично таковым для **ITIC** (ВЗМО = -5.48 эВ, НСМО = -3.83 эВ), что, в свою очередь, делает данное соединения подходящим (по энергитическим уровням) к использованию в качестве акцепторного материала, с наиболее распространенными донорными полимерами.

Данное соединение было протестированно в солнечных ячейках с объемным гетеропереходом в качестве акцепторного материала. Было изготовлено пять типов устройств. Все типы ячеек показали схожие вольт-амперные характеристики и эффективность работы данных устройств была на уровне 0.01% КПД. Данные

устройства работали как диод и демонстрировали напряжение холостого хода около 550-600 мВ, однако во всех случаях фототок практически отсутствовал. Поскольку в солнечных элементах регистрируется напряжение, но фототок практически отсутствует, можно заключить, что в фотовольтаическом слое происходит эффективное разделение зарядов, однако до контактов заряды не доходят. Это может быть вызвано двумя причинами. Первой причиной может быть неоптимальная морфология фотовольтаического слоя, при которой передача заряда между различными фазами затруднена. Второй причиной может оказаться низкая проводимость хромофора **31**, то есть затруднено движение зарядов внутри фазы хромофора.

Доступный нам гидразоноциклопентадиеновый акцепторный фрагмент содержит два объемных некомпланарных фенильных заместителя, что создает стерические препятствия для межмолекулярного переноса электрона. Такое затруднение может влиять как на проводимость внутри фазы красителя, так и на морфологию самого фотовольтаического слоя. Для того чтобы обойти данную проблему, необходима разработка гидразоноциклопентадиеновых акцепторных фрагментов, содержащих компланарные заместители, что представляется важным для дальнейшего развития данной тематики.

Таким образом, нам удалось разработать новые подходы к синтезу гидразоноциклопентадиеновых красителей, содержащих в своем составе электронодефицитные заместители, а также разработать методы построения хромофоров на основе акцепторных фрагментов, содержащих развитую планарную π -систему и установить закономерности влияния замещенности пятичленного цикла на оптические свойства полученных хромофоров

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что каскадные реакции, приводящие к 5-(дицианометил)-2,3,4-трис (метоксикарбонил) цикlopента-1,3-диен-1-олату пиридиния и изомерным 1,1,2,3,4,5,6,7-окта(метоксикарбонил)циклопентадиенам, являющимися важными прекурсорами акцепторных фрагментов в синтезе гидразоноциклопентадиеновых красителей, проходят с участием 1,2-ди(метоксикарбонил)винилпиридиния. Разработан метод его генерации, в котором легко полимеризующийся, летучий лакриматор ДМАД удалось заменить на более простой в использовании эфир дибромянтарной кислоты.
2. Разработано три метода синтеза гидразоноциклопентадиеновых хромофоров, первый из которых основан на взаимодействии цикlopентадиенил анионов, содержащих уходящую группу, и солей арилдиазония. Второй подход представлял собой взаимодействие цикlopентадиенонов и их енолятов с гидрохлоридами гидразинов. Третий метод заключался во взаимодействии диазоциклопентадиенов с литированными производными ароматических и гетероароматических соединений.

3. Получено три ряда гидразоноциклопентадиенов с различным набором заместителей в пятичленном цикле. Для всех соединений были зарегистрированы спектры поглощения и было установлено, что гидразоноциклопентадиеновые хромофоры являются рН зависимыми.
4. Для гидразоноциклопентадиеновых хромофоров, содержащих цианоацетамидный фрагмент, были исследованы их внутримолекулярной циклизации с образованием еще трех серий соединений. Две серии соединений, образовавшихся в результате атаки атомом азота гидразона по цианогруппе, показали пониженное поглощение и небольшое красное смещение. В одной из серий хромофоров образование имидного цикла с последующей таутомеризацией привело к рекордному красному смещению максимумов поглощения на 180 нм.
5. Разработан метод наращивания цепи сопряжения с помощью реакции Сузуки. Два полученных данным способом хромофора были использованы в органических солнечных ячейках с объемным гетеропереходом в качестве донорного материала, лучшие из которых обладали КАД = 1.85%
6. Осуществлен семи стадийный синтез хромофора А-Д-А строения, содержащий индаценодитиенотиофеновый остов и концевые гидразоноциклопентадиеновые акцепторные фрагменты. Данный хромофор был протестирован в органических солнечных ячейках с объемным гетеропереходом в качестве акцепторного материала, однако КПД данных ячеек были близки к нулю, по причине объемных заместителей в гидразоноциклопентадиеновом фрагменте, которые мешали эффективному π -стекингу и делали морфологию фотовольтаического слоя неоптимальной.

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах

1. Salikov R.F., **Trainov K.P.**, Platonov D.N., Belyy A.Yu and Tomilov Y.V. Synthesis of 1,2,3,4,5-Penta(methoxycarbonyl)cyclopentadienides through Electrocyclic Ring Closure and Ring Contraction Reactions., *European Journal of Organic Chemistry*, **2018**, 211-217.
2. Salikov R.F., **Trainov K.P.**, Platonov D.N., Davydov D.A., Lee S, Gerasimov I.S., Medvedev M.G., Levina A.A., Belyy A.Yu and Tomilov Y.V. Synthesis and TD-DFT investigation of arylhydrazonocyclopentadiene dyes., *Dyes and Pigments*, **2019**, 161, 500–509.
3. **Trainov K.P.**, Salikov R.F., Luponosov Y.N., Savchenko P.S., Mannanov A.L., Ponomarenko S.A., Platonov D.N and Tomilov Y.V. Push-pull molecules bearing a hydrazonocyclopentadiene acceptor moiety: from the synthesis to organic photovoltaic applications., *Mendeleev Communications* **2019**, 15, 304-306.
4. **Trainov K.P.**, Litvinenko V.V., Salikov R.F., Platonov D.N and Tomilov Y.V. Synthesis of chromophores based on the hydrazinylidene cyclic acceptor moieties via

- the reaction of organolithium reagents with diazo compounds., *Dyes and Pigments*, **2019**, 170, 107589.
5. **Trainov K.P.**, Salikov R.F., Platonov D.N. and Tomilov Y.V. Indacenodithienothiophene based chromophore with cyclopentadienyliidenehydrazine acceptor moieties., *Mendeleev Communications*, **2020**, 30 (5), 647-649.
 6. **Trainov K.P.**, Chechekina O.G., Salikov R.F., Platonov D.N. and Tomilov Y.V. Electron deficient cyclopentadienolate in the synthesis of chromophores with mono- and poly-cyclic hydrazonocyclopentadiene acceptor moieties., *Dyes and Pigments*, **2021**, 187, 109132.
 7. **К.П. Трайнов**, Д.Н. Платонов, Г.П. Оконнишникова, Р.Ф. Саликов. Новые D-π-A хромофоры на основе гидразоноциклопентадиенового акцепторного фрагмента «VII Молодежная конференция ИОХ РАН» Москва, 2017, с. 36.
 8. **К.П.Трайнов**, D-π-A Хромофоры на основе акцепторного гидразоноциклопентадиенильного фрагмента. IX молодежная конференция «Инновации в химии: Достижения и перспективы». Москва 2018, с. 696.
 9. **К.Р. Trainov**, R.F. Salikov, D.N. Platonov, Y.V. Tomilov. Novel D-π-A chromophores based on the hydrazonocyclopentadiene accepting moiety. 4th International Fall School on organic electronics – 2018 (IFSOE-2018), Moscow, 2018, с. 114.
 10. В.В. Литвиненко, **К.П. Трайнов**, Р.Ф. Саликов, Д.Н. Платонов, Ю.В. Томилов. Новый подход к синтезу хромофоров, содержащих гидразинилиденовые проароматические акцепторы. VIII Молодежная конференция ИОХ РАН. Москва 2018, с 129.
 11. **К.П. Трайнов**, Р.Ф. Саликов, Д.Н. Платонов, Ю.В. Томилов. Симметричные и несимметричные хромофоры на основе гидразоноциклопентадиеновых проароматических акцепторов. Всероссийская научная конференция Марковниковские чтения. Москва 2020, с 88.
 12. **К.Р. Trainov**, R.F. Salikov, D.N. Platonov, Y.V. Tomilov, Synthesis of Chromophores Based on the Hydrazinyliidene Cyclic Acceptor Moieties via the Reaction of Organolithium Reagents with Diazo Compounds. 4th International Fall School on organic electronics – 2021 (IFSOE-2021), Moscow, 2021, с88