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

диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Е. А. Князева

Москва 2022

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР
Безметалльные органические фотосенсибилизаторы типа D-A- <i>π</i> -A' для СКСЯ8
1.1. Историческая справка
1.2. Строение и принцип работы ячеек9
1.3 Параметры сенсибилизированных красителем солнечных ячеек
1.4. Органические безметалльные красители для солнечных ячеек
1.5. Акцепторные блоки для фотосенсибилизаторов15
1.6. π-Спейсеры для органических фотосенсибилизаторов18
1.7. Анкерные группы для органических фотосенсибилизаторов
1.8. Электронодонорные блоки для фотосенсибилизаторов
1.8.1. Фотосенсибилизаторы на основе производных три- и диариламина и их аналогов 21
1.8.2. Фотосенсибилизаторы на основе карбазольных доноров
1.8.3. Фотосенсибилизаторы на основе индолиновых блоков
1.8.4. Фотосенсибилизаторы на основе фенотиа(окса)зиновых доноров
1.8.5. Фотосенсибилизаторы на основе других донорных блоков
1.8.5.1. Доноры, не содержащие атомов азота
1.8.5.2. Фотосенсибилизиаторы на основе кумарина
1.8.5.3. Фотосенсибилизаторы на основе доноров с большими π-сопряженными системами 42
1.8. Заключение
2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ
Синтез красителей для сенсибилизированных красителем солнечных ячеек и органических светодиодов
2.1. Синтез новых электронодонорных блоков
2.1.1. Синтез N-замещенных 1,2,3,3а,4,8b-гексагидроциклопента[b]индолов
2.1.2. Синтез N-замещенных 2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1 <i>Н</i> -карбазолов
2.1.3. Синтез N-замещенных 2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1 <i>Н</i> -1,4-метанокарбазолов
2.2. Получение электроноакцепторных блоков
2.2.1. Оптимизация метода синтеза 4,7-дибромбензо[d][1,2,3]тиадиазола 10f 55
2.3. Исследование реакций 4,7-дибромбензо[d][1,2,3]тиадиазола
2.3.1. Реакция нуклеофильного замещения с участием 4,7-дибромбензо[<i>d</i>][1,2,3]тиадиазола 57

2.3.2. Синтез бис-аддуктов в реакции кросс-сочетания 4,7- дибромбензо[d][1,2,3]тиадиазола с π-спейсерами
2.3.3. Синтез моно-аддуктов в реакции кросс-сочетания 4,7- дибромбензо[d][1,2,3]тиадиазола с π-спейсерами и донорами
2.4. Синтез целевых красителей типа D-A-π-A' для солнечных ячеек и типа D-A-D для органических светодиодов
2.4.1. Реакции кросс-сочетания по Сузуки внутренних акцепторов А с донорными (D) бороновыми кислотами и их эфирами для получения соединений D-A-Br и D-A-D 67
2.4.2. Получение <i>трет</i> -бутиловых эфиров на основе тиофенового <i>π</i> -спейсера
2.4.3. Получение <i>трет</i> -бутиловых эфиров на основе 4,4-бис(2-этилгексил)-4 <i>H</i> - циклопента[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b</i> ']дитиофена в качестве π-спейсера
2.4.4 Реакции кислотного гидролиза цианакриловых эфиров
2.5. Свойства фотосенсибилизаторов типа D-A- <i>π</i> -A' и солнечных ячеек на их основе 75
2.5.1. Фотофизические свойства красителей типа D-А-л-А'
2.5.2. Электрохимические свойства красителей типа D-А-л-А'
2.6.3. Фотовольтаические характеристики солнечных ячеек сенсибилизированных красителями типа D-A- <i>π</i> -A'
2.7. Фотофизические и электрохимические свойства соединений типа π-А-π и D-A-D 91
2.7.1. Фотофизические и электрохимические свойства соединений типа D-A-D на основе 9- (<i>п</i> -толил)-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1 <i>H</i> -карбазола 24с-е
2.7.2. Фотофизические и электрохимические свойства соединений типа π-А-π на основе бензо[d][1,2,3] и бензо[c][1,2,5]тиадиазолов 14 и 15
2.7.3. Фотофизические и электрохимические свойства соединений типа D-A-D на основе бензо[d][1,2,3]тиадиазола 19b,d,f
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ
Получение исходных соединений
3.1. Синтез бороновых эфиров 6а-f 103
3.1.1. Реакция конденсации фенилгидразина 1 по Фишеру 103
3.1.2. Реакция <i>N</i> -алкилирования 1,2,3,4-тетрагидроциклопента[<i>b</i>]индола 2а / 2,3,4,9- тетрагидро-1 <i>H</i> -карбазола 2d
3.1.3. Реакция гидрирования 1,2,3,4-тетрагидроциклопента[b]индолов и 2,3,4,9-тетрагидро- 1 <i>Н</i> -карбазолов
3.1.4 Арилирование 1,2,3,3а,4,8b-гексагидроциклопента [<i>b</i>]индола 3а и 1,2,3,4,4а,9а- гексагидрокарбазола 3d
3.1.5. Синтез 6-бром-9-(<i>n</i> -толил)-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1 <i>H</i> -1,4-метанокарбазола 6f 108
3.1.6. Реакция бромирования <i>N</i> -замещенных 1,2,3,3а,4,8b-гексагидроцикло- пента[<i>b</i>]индолов 4а-с и 1,2,3,4,4а,9а-гексагидрокарбазолов 4d,е
3.1.7. Реакция борирования по Мияуре бромпроизводных 5а-f 111

3.2. Реакции 4,7-дибром-бензо[d][1,2,3]тиадиазольного акцептора	114
3.2.1 Синтез бис-аддуктов π-А-π 14 и 15 на основе бензо[<i>d</i>][1,2,3]- и бензо[<i>c</i>][1,2,5]тиадиазолов	115
3.2.2. Синтез моно-аддуктов D-A-Br 17 и 18 и бис-аддуктов D-A-D 19 на основе бензо[d][1,2,3]тиадиазольного акцептора	118
3.3. Синтез фотосенсибилизаторов дизайна D-A-π-A' 28 для СКСЯ и красителей диза D-A-D для органических светодиодов	<mark>йна</mark> 125
3.3.1. Синтез моно-аддуктов D-A-Br 23 и бис-аддуктов D-A-D 24 в реакции кросс- сочетания по Сузуки	125
3.3.2. Получение <i>трет</i> -бутиловых эфиров 27	133
3.3.3. Гидролиз <i>трет</i> -бутиловых эфиров 27а-т	140
выводы	147
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	148
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	151

введение

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 помошью фотовольтаических технологий является наиболее многообешающим 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 сенсибилизированные 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 светопоглощению 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-й и другим (где D – электронодонорный блок, А электроноакцепторный блок, π – π-спейсер, служащий для улучшения светопоглощения вещества И усиления фотоиндуцированного разделения зарядов, а А' – 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 адсорбционных фотовольтаических улучшении И характеристик. Бензо[*c*][1,2,5]халькогенадиазолы И 2,3-диарилхиноксалины являются эффективными акцепторными блоками, структуры на основе которых демонстрируют хорошую способность к светопоглощению 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.

<u>Цель работы</u>

Целью настоящей диссертационной работы является разработка методов получения новых электронодонорных блоков и синтез на их основе фотовольтаических сенсибилизаторов с бензо[*c*][1,2,5]халькогендиазолами, 3,4-диарилхиноксалинами и малоизученным бензо[*d*][1,2,3]тиадиазолом в качестве акцепторов для сенсибилизированных 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-метанокарбазолов 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 борированых производных этих донорных блоков.

Предложен оптимизированный метод синтеза электроноакцепторного блока 4,7-дибромбензо[*d*][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 -А- π , являющихся перспективными компонентами ОСД.

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

На основе полученных фотосенсибилизаторов сконструированы солнечные ячейки, для которых измерена фотовольтаическая эффективность. Максимальное значение эффективности (5.86%) продемонстрировало устройство на основе красителя с бензо[*c*][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.

<u>Публикации</u>

По материалам данной диссертации было опубликовано 8 статей, индексируемых в международных системах научного цитирования Web of Science и Scopus, а также 8 тезисов докладов на семи международных и всероссийских конференциях.

<u>Апробация работы</u>

Результаты работы были представлены на международной конференции 8th International Workshop «Org. Electron. 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).

Структура и объем диссертации

Кандидатская диссертация представлена на 163 страницах, содержит 36 схем, 76 рисунков, 19 таблиц, 183 литературные ссылки.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР Безметалльные органические фотосенсибилизаторы типа D-A-*π*-A' для СКСЯ

Сенсибилизированные красителем солнечные ячейки являются на сегодняшний день одной из перспективных областей в области органической фотовольтаики. Фотосенсибилизаторы – это органические красители, от фотофизических характеристик которых зависят параметры этого типа солнечных батарей. Среди всего многообразия этих соединений особое место занимают безметалльные органические красители, которые демонстрируют хорошую способность к светопоглощению, а прекурсоры для этих соединений являются относительно доступными и недорогими. Фотосенсибилизаторы дизайна D-A- π -A' (донор-акцептор- π -мостик-акцептор') представляют особый интерес благодаря своей фотостабильности, высоким молярным коэффициентам экстинкции, а также подавлению рекомбинации зарядов в солнечных батареях. Варьируя каждый из синтетических блоков в составе соединения можно влиять на положение граничных орбиталей B3MO и HCMO, а также на диапазон светопоглощения красителей, что влечет за собой изменение фотовольтаических характеристик СКСЯ.

Данный литературный обзор будет посвящен безметалльным красителям D-A-π-A', а также принципу работы ячеек в целом. В этом разделе будет рассмотрен каждый из типов блоков, входящих в структуру фотосенсибилизаторов, при этом особое внимание будет уделено электронодонорным фрагментам, поскольку в литературе отсутствуют какие-либо обзоры касательно этой тематики, а содержание данной диссертации связано с получением новых донорных элементов.

1.1. Историческая справка

Наиболее перспективным видом возобновляемой энергии на сегодняшний день является солнечная энергия, составляющая около 3.8 млн экзаджоулей в год, что в 10000 раз превышает потребности всего человечества¹. За последние десятки лет фотовольтаические технологии привлекли внимание многих исследователей благодаря возможности создания источников альтернативной, экологически чистой энергии, которые легки в изготовлении, монтаже и обслуживании, при этом не требуют использования какого-либо ископаемого топлива.

Современные солнечные элементы подразделяются на три основные группы. Первое поколение включает устройства на основе кристаллического кремния, которые демонстрируют фотовольтаическую эффективность в 15-28%. Несмотря на неплохой КПД эти устройства обладают рядом недостатков, таких как технологическая сложность их изготовления, дороговизна кремния высокой чистоты, сильная восприимчивость к повышению температуры. Во второе поколение входят тонкопленочные солнечные ячейки, изготовленные, как правило, на основе пленок теллурида кадмия (CdTe), селенида индия/галлия/меди (CIGS), реже – аморфного кремния, с КПД до 10-46 %². Эти устройства обладают своими недостатками: соединения кадмия токсичны, пленки CIGS сложны в получении, а ячейки на основе кремниевых аналогов демонстрируют резкое ухудшение свойств при длительном действии солнечного света. Третье поколение (органическая фотовольтаика) включает в себя устройства, которые недороги и просты в изготовлении, при этом способные демонстрировать хорошую фотовольтаическую эффективность вплоть до 16%. В эту группу входят полимерные солнечные ячейки, батареи с объемным гетеропереходом, устройства на квантовых точках, перовскитные батареи, СКСЯ. Ключевую роль в последних играют красители – фотосенсибилизаторы, от строения которых

зависят свойства устройств (отсюда и название «сенсибилизированные красителем солнечные элементы», СКСЯ).

Идея создания устройств, преобразовывающих солнечную энергию в электричество, возникла у человечества в XIX веке, после наблюдения А. Беккерелем в 1839 г. фотоэффекта. Этот же ученый сконструировал батарею, состоящую из платиновых пластин, погруженных в раствор электролита, демонстрирующую КПД в 1%. В 1870 году Фогель заметил, что галогенид серебра в присутствии желатиновой среды активен при освещении видимым светом³. Спустя 7 лет Мозер подтвердил эти результаты, создав соответствующую ячейку, однако напряжение, полученное от такого устройства, составило около 0.04 В, что очень мало для широкого использования⁴. Потребовалось около века, чтобы улучшить результаты Мозера.

Важным событием, ознаменовавшим начало современной эры фотовольтаики, стало открытие в конце 40-ых годов XX столетия модели p-n перехода, основываясь на котором функционируют нынешние солнечные ячейки. Это явление базируется на контакте двух полупроводников, один из которой обладает дырочной (p), а другой – электронной (n) проводимостью. В 1960-ых годах Хишики и Геришер создали ячейку на основе оксида цинка (ZnO) и натуральных красителей (в том числе цианина)^{5,6}. В конце 1970-ых был достигнут первый прорыв, когда Спитлер и Кальвин начали использовать двуокись титана (TiO₂) в качестве альтернативы ZnO. Ученые выяснили, что плотность тока в солнечном элементе связана с количеством красителя, адсорбированного на поверхности TiO₂, и pH раствора красителя⁷. Гретцель и его сотрудники ознаменовали новую эру исследований в сфере фотовольтаических технологий. Они были первыми, кто стал использовать красители на основе рутениевых солей в устройствах с применением TiO₂, создав первые сенсибилизированные красителем солнечные элементы (СКСЯ)⁸. Позже О'Реган и Гретцель провели дополнительные исследования устройств, и в 1991 году они сообщили о преобразовании энергии с КПД 7.1%⁹. В конце концов группа Гретцеля смогла добиться наиболее высокой эффективности подобных устройств в 13%, используя электролит на основе кобальта, а в качестве фотосенсибилизатора – порфириновое производное цинка.

Несмотря на многочисленные исследования в области СКСЯ, проведенные по всему миру, эта область продолжает развиваться, ученые получают все новые и новые фотосенсибилизаторы для достижения более высоких значений эффективности ячеек¹⁰.

1.2. Строение и принцип работы ячеек

Для корректной работы СКСЯ необходимо протекание эффективного поглощения света, а также разделение зарядов на границе полупроводника. Фотосенсибилизатор возбуждается при воздействии освещения, электрон с ВЗМО красителя переходит сначала на НСМО, а затем вводится в зону проводимости TiO_2^{11} . При этом изменение энергии между уровнями граничных орбиталей (ширина запрещенной зоны, E_g) определяет количество фототока, создаваемого СКСЯ. Для эффективного перехода электрона необходимо, чтобы энергия НСМО красителя была выше энергии НСМО TiO_2 , эффективность инжекции электрона обусловлена надежной электронной связью между зоной проводимости TiO_2 и уровнем НСМО, которую можно улучшить с помощью анкерных групп.

После перехода электрона на HCMO TiO₂ происходит восстановление фотосенсибилизатора в электролите путем передачи электрона иодид ионом (I⁻), находящимся в окислительновосстановительном электролите. Этот процесс обеспечивает непрерывную генерацию тока. Электрон, попавший в зону проводимости пористого TiO₂, переходит в полупроводниковый слой, покрытый FTO (легированный фтором оксид олова) или ITO (оксид индия-олова) и далее во внешнюю цепь, генерируя тем самым электрический ток. Замыкание цепи происходит после достижения электроном платинового противоэлектрода, на котором происходит восстановление окисленного ранее красителя.

В целом, схематично принцип работы СКСЯ можно описать следующим способом (где S – молекула фотосенсибилизатора):

- 1) S + фотон (hu) \rightarrow S* (возбуждение молекулы красителя)
- 2) $S^* \rightarrow S^+ + e^- TiO_2$ (ввод электрона в зону проводимости полупроводника)
- 3) 2 S⁺ + 3I⁻ \rightarrow 2 S + I₃⁻ (регенерация красителя в электролите)
- 4) $I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$ (восстановление электролита)

Сенсибилизированная красителем солнечная ячейка представляет собой многослойную структуру (рис. 1), состоящую из двух электродов, на которые методами распыления или химического осаждения из газовой фазы наносится проводящая прозрачная пленка оксида индия-олова (ITO) или легированного фтором оксида олова (FTO), обеспечивающая минимальное электрическое сопротивление. В качестве анода используется проводящая подложка со слоем полупроводника (как правило, TiO₂) с нанесенным на него красителем. В роли катода выступает прозрачная проводящая стеклянная подложка с платиновым или графитовым покрытием. Между электродами расположен электролит (чаще всего используется раствор I⁻/I₃⁻ в органическом растворителе), выполняющий окислительно-восстановительную функцию.



Рисунок 1

Стеклянные подложки, выступающие в роли носителей материала фотоанода (например, TiO₂) и платинового катода, дешевы, широко доступны, обладают высокой оптической активностью в видимой и ближней инфракрасной областях электромагнитного излучения.

Для солнечных элементов второго поколения фотоаноды изготавливались из таких полупроводниковых материалов как CdS, CdTe, GaAs. Недостатком этих соединений являлась фотокоррозия, которой они подвергались под воздействием солнечного излучения, что делало устройства на их основе электрохимически нестабильными. В области органической

фотовольтаики (солнечные элементы третьего поколения) их заменили на оксиды ZnO, TiO₂, SnO₂. К достоинствам таких материалов следует отнести широкую запрещенную зону (> 3 эB), что позволяет создавать на их основе солнечные батареи, способные работать при более высоких температурах и напряжениях, чем их тонкопленочные или кремниевые аналоги. Кроме того, оксидные полупроводники повышают химическую стабильность ячейки. Наиболее популярным и изученным фотоанодным материалом является TiO₂, среди его основных преимуществ можно отметить высокую каталитическую активность, простоту приготовления, а также то, что он недорог, нетоксичен и является химически стабильным при облучении¹².

Электролиты также являются неотъемлемой частью СКСЯ, их роль заключается в регенерации окисленных фотосенсибилизаторов и, следовательно, в замыкании электрической цепи, в обеспечении миграции электронов между фотоанодом и катодом. Электролит, использующийся в солнечных ячейках, должен быть термически, химически и электрохимически стабилен, обладать инертностью по отношению к фотосенсибилизатору. Кроме того, его электронный спектр поглощения (ЭСП) должен перекрываться видимым спектром.

В зависимости от состава и вязкости компонентов электролиты в СКСЯ подразделяются на твердотельные, квазитвердые и жидкие. Среди жидких электролитов иодный (I^{-}/I_{3}^{-}) используется в работах наиболее активно, благодаря хорошей растворимости составляющих компонентов в органическом растворителе и оптимальному значению окислительно-восстановительного потенциала. Кроме того, он не поглощает слишком много света и способствует быстрой регенерации красителя^{13,14}. К недостаткам такого электролита стоит отнести его коррозию. В качестве альтернатив можно использовать электролиты SCN⁻/(SCN)₃⁻¹⁵, SeCN⁻/(SeCN)₃⁻¹⁶, Br⁻/Br₃⁻¹⁷, которые способны демонстрировать хорошие результаты, но являются химически нестабильными. Комплексы на основе меди¹⁸ и кобальта¹⁹ могут быть также использованы в качестве окислительно-восстановительных электролитов.

Основным недостатком использования жидкого электролита является возможность утечки и летучесть. Чтобы преодолеть эти недостатки, ученые начали исследования в сфере твердотельных солнечных ячеек с использованием твердого электролита, в частности, 9,9-спиробифлуорена²⁰. Также в качестве альтернативы жидким электролитам используют гельполимерные (квазитвердые) электролиты, например, на основе полиакрилонитрила (PAN)²¹ или полиметилметакрилата (PMMA)²², обладающие высокой ионной проводимостью. Тем не менее, такие устройства нередко демонстрируют низкие фотовольтаические характеристики и требуют их доработки.

Катоды являются одними из сложных компонентов в СКСЯ, они должны обладать характеристиками²³: быть обладать следующими химически инертными, низким сопротивлением переносу заряда и хорошими проводящими свойствами, а также демонстрировать повышенную плотность тока обмена для восстановления окисленного электролита. В области солнечных ячеек используются платиновые или серебряные катоды, также в качестве противоэлектрода могут выступать покрытые графитом стекла. Основная функция катода – обеспечение обратимого переноса электронов, исходящих из внешней цепи, обратно в электролит. Платина обладает высокой электропроводностью и проявляет наилучшую активность, однако ее главным недостатком является высокая стоимость. Альтернативой платине является недорогой графит, который прост в получении²⁴. Тем не менее СКСЯ на его основе демонстрируют меньшую эффективность по сравнению с ячейками на основе платиновых катодов.

Фотосенсибилизаторы играют наиболее важную роль в СКСЯ, чем вызван многолетний интерес ученых-химиков к синтезу новых красителей. Эти вещества поглощают солнечное излучение, в результате чего происходит их фотовозбуждение: электрон высшей занятой молекулярной орбитали (B3MO) переходит на низшую свободную (HCMO), а с нее - на HCMO полупроводника (TiO₂), после чего переносится во внешнюю электронную цепь. Красители, используемые в этой области фотовольтаики, можно разделить на несколько групп: природные, металлокомплексные и безметалльные.

К основным требованиям, предъявляемым к эффективному фотосенсибилизатору, стоит отнести следующие:

1) Интенсивное поглощение в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне солнечного спектра, обеспечивающее высокий молярный коэффициент поглощения (ε). Для понимания фотофизических свойств красителей регистрируют их электронные спектры поглощения (ЭСП). Эффективный краситель должен интенсивно поглощать свет не только в зоне ближнего УФ и видимого излучения, но и, что является наиболее важным, в области 570-670 нм (рис. 2), поскольку именно в этом диапазоне наблюдается повышенная интенсивность солнечного света, необходимого для эффективной работы ячеек. Как правило, фотосенсибилизаторы для СКСЯ имеют донорно-акцепторную структуру, которая характеризуется двумя максимумами поглощения: первый из них, лежащий в коротковолновой области, соответствует $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу, а второй, смещенный в красный диапазон спектра – переносу электрона от донорной части молекулы к акцепторной (внутримолекулярный перенос заряда, ICT-перенос).



Рисунок 2

2) Прочное связывание с полупроводником через анкерную группу (-A'), такую как карбоксильная или гидроксильная группа, приводящее к эффективному перемещению электронов от красителей в зону проводимости полупроводника.

3) Быстрый перенос электронов от красителя к полупроводнику, предотвращающий побочные необратимые процессы деградации красителя из его возбужденного состояния.

4) Уровни граничных молекулярных орбиталей, лежащие в узком диапазоне, определяемым используемыми для конструирования СКСЯ материалами. Энергия низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО) красителя должна быть больше, чем у полупроводника, для проведения заряда от фотосенсибилизатора к полупроводнику, а энергия высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) красителя должна быть ниже, чем у окислительновосстановительной пары электролита, что необходимо для регенерации окисленного красителя.

5) Ширина запрещенной зоны (E_g), то есть расстояние между граничными орбиталями должно быть минимальным, при этом желательно, чтобы уменьшение значения E_g происходило путем понижения энергии E_{HCMO} , при незначительном изменении E_{B3MO} .

1.3 Параметры сенсибилизированных красителем солнечных ячеек

Для характеризации эффективности работы сенсибилизированных красителем солнечных ячеек используется ряд параметров: напряжение холостого хода (V_{oc}), плотность тока короткого замыкания (J_{sc}), коэффициент заполнения (FF) и эффективность преобразования энергии (КПД, η). Эти параметры получают из графика зависимости плотности фототока от напряжения (J-V), которая обычно регистрируется при действии на ячейку искусственным светом AM 1.5 (100 мВт/см²), имитирующем спектр солнечного излучения²⁵.

Под напряжением холостого хода V_{oc} (мВ) подразумевается максимальное напряжение, получаемое от солнечной батареи, оно фиксируется при облучении ячейки в то время, когда цепь разомкнута ($J = 0 \text{ мA} \cdot \text{см}^{-2}$)²⁶.

Для солнечных батарей J_{sc} (мА·см⁻²) определяется при облучении светом ячейки во время короткого замыкания. Плотность тока короткого замыкания - это максимальная плотность генерируемого тока при отсутствии противодействующего напряжения, замедляющего поток электронов. Взаимодействие между фотоанодом и фотосенсибилизатором красителя, молярный коэффициент поглощения красителя, мощность падающего излучения, оптические свойства СКСЯ – все эти параметры влияют на величину J_{sc}^{27} .

Коэффициент заполнения (*FF*) определяется как отношение максимальной мощности (P_{max}) солнечного элемента, полученной от устройства, к теоретической максимальной мощности (P_T). Коэффициент заполнения *FF* является мерой качества солнечного элемента (уравнение 1). Увеличение этого параметра приводит к тому, что кривая *J-V* становится более близкой к прямоугольной форме, что приводит к росту эффективности ячеек.

$$FF = \frac{P_{MAX}}{P_T} = \frac{J_{MAX} \cdot V_{MAX}}{J_{SC} \cdot V_{OC}}$$
(1)

Эффективность преобразования энергии (КПД, η) – ключевой параметр, характеризующий солнечные элементы – определяется как отношение между максимальной генерируемой мощностью (P_{max}) и падающей мощностью (P_{in}) на определенном участке ячейки (уравнение 2)^{28,29}.

$$\eta = \frac{P_{MAX}}{P_{IN}} = \frac{J_{MAX} \cdot V_{MAX}}{P_{IN}} = \frac{J_{SC} \cdot V_{OC}}{P_{IN}} FF \qquad (2)$$

1.4. Органические безметалльные красители для солнечных ячеек

Как было сказано ранее, ключевым компонентом в СКСЯ являются фотосенсибилизаторы, строение которых напрямую влияет на фотовольтаические характеристики батарей. На сегодняшний день особый интерес представляют безметалльные органические красители. Первые из них имели донорно-акцепторное строение дизайна D-A', в которых электронодонорная часть была непосредственно соединена с анкерной группой – концевым иммобилизацию акцепторным блоком, ответственным за адсорбированного фотосенсибилизатора на поверхности TiO₂. Так, например, в лаборатории Вонга³⁰ было получено два красителя такого типа на основе трифениламинового блока (рис. 3). К достоинствам таких

структур стоит отнести простоту синтеза: целевой краситель получали из коммерчески доступных реактивов в две стадии.



Рисунок 3

Максимум поглощения соединения **DYE1** располагался при 378 нм ($\varepsilon = 21.68 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), в то время как максимум аналога **DYE2** был сдвинут батохромно до 460 нм ($\varepsilon = 55.20 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Недостаточный сдвиг в красную область приводил к невысоким характеристикам устройств на основе данных фотосенсибилизаторов: фотовольтаическая эффективность ячейки с **DYE1** составила 2.45 %, а с **DYE2** - 0.74 %.

Низкие значения КПД устройств, приведенных выше, требовали усовершенствования дизайна красителей, что привело к развитию такого направления фотосенсибилизаторов, как D-π-A', в которых электронодонорный блок был соединен с анкерной группой A' через π-мостик. Введение дополнительного фрагмента способствовало более высокой делокализации электронов по сравнению с предшественниками, что нашло свое проявление в увеличении поляризуемости и оптимизации энергетических уровней граничных орбиталей.

Так, например, в лаборатории Cy^{31} было синтезировано три красителя (рис. 4), отличающихся друг от друга размером алкильных заместителей в донорном фрагменте. Введение разветвленных радикалов должно было препятствовать процессу π - π -стекинга между молекулами красителя, а также подавлять рекомбинацию зарядов.



Рисунок 4

Добавление дополнительного π -мостикового блока привело к существенному гипсохромному сдвигу электронных спектров поглощения относительно аналогов дизайна D-A'. Так, максимумы поглощения для соединений **C1**, **C6**, **C9** составили 499 ($\epsilon = 20.60 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сm}^{-1}$), 503 ($\epsilon = 26.40 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сm}^{-1}$), 504 ($\epsilon = 30.30 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сm}^{-1}$) нм, соответственно. Улучшение оптических характеристик привело и к повышению значений фотовольтаических характеристик устройств на их основе. Так, КПД ячеек с **C1**, **C6**, **C9** достигли 4.99, 5.64, 6.04%, соответственно.

За последние десятилетия были синтезированы сотни соединений дизайна D- π -A' и их число растет до сих пор. Тем не менее, такие вещества обладают рядом недостатков: агрегация молекул на поверхности TiO₂, рекомбинация зарядов в солнечных ячейках³², в некоторых устройствах наблюдалось возникновение темновых токов, а красители не обладали высокой стабильностью в условиях длительного воздействия света³³.

Для улучшения способности красителя к поглощению солнечного света было необходимо дополнительное расширение π -сопряжения, что должно было привести к росту молярных коэффициентов экстинкции и увеличению спектрального диапазона поглощения соединений. В частности, для этой цели в структуру красителей начали вводить дополнительные электроноакцепторные блоки (такие, например, как бензо[*c*][1,2,5]халькогендиазолы), что привело к появлению соединений дизайна D-A- π -A', являющегося на сегодняшний день одним из самых оптимальных. Основные виды акцепторов, которые внедряют в структуру красителей, будут рассмотрены в разделе 1.5.

В качестве примера влияния дополнительного акцепторного блока на фотофизические свойства красителей можно сравнить вышеупомянутые соединения C1-C9 строения D-π-A' с их 2*H*-[1,2,3]триазоло[4,5-*c*]пиридиновыми аналогами – **PTN2** и **NPT2**, полученными научно-исследовательским коллективом Лина³⁴ в 2015 году (рис. 5).



Введение дополнительного акцепторного блока в структуру красителя привело к батохромному сдвигу относительно рассмотренных выше соединений D- π -A' и D-A', а также к росту молярного коэффициента поглощения: максимум для **PTN2** составил 583 нм ($\varepsilon = 31.10 \cdot 10^3$ M⁻¹·cm⁻¹), а для **NPT2** – 625 нм ($\varepsilon = 48.00 \cdot 10^3$ M⁻¹·cm⁻¹). Улучшение способности к светопоглощению повлекло за собой закономерный рост КПД солнечных ячеек на основе таких красителей. В частности, СКСЯ на основе фотосенсибилизатора **PTN2** продемонстрировала эффективность в 6.12 %, а с **NPT2** – 6.64 %.

Стоит отметить, что развитие дизайна фотовольтаических материалов продолжается до сих пор. В литературе известны соединения дизайна D-D- π -A³⁵, A- π -D- π -A³⁶, A-D- π -D-A³⁷, D- π -A- π -A³⁸ и другие. Тем не менее, одним из перспективных направлений остается область красителей D-A- π -A'; в последующих разделах литературного обзора будут рассмотрены структуры именно такого дизайна.

1.5. Акцепторные блоки для фотосенсибилизаторов

В литературе известно множество внутренних акцепторных блоков A³⁹, которые используются для синтеза органических фотосенсибилизаторов, в данном разделе будут рассмотрены наиболее популярные и эффективные из них (рис. 6).



Одним из наиболее распространенных электроноакцепторных блоков, использующихся в сфере органической фотовольтаики, является бензо[c][1,2,5]тиадиазол (БТД, рис. 6, **a**). Эта сопряженный гетероцикл обладает положительным сродством к электрону, поэтому является сильным акцептором электронов⁴⁰, кроме того, этот блок имеет большой потенциал для структурной модификации путем введения различных групп в два положения бензольного кольца: например, для повышения акцепторных свойств в 5 и 6 положения вводятся атомы фтора⁴¹. Добавление бензо[c][1,2,5]тиадиазола в структуру органической молекулы оптимизирует энергетические уровни ВЗМО и НСМО за счет сужения ширины запрещенной зоны⁴².

бензо[*c*][1,2,5]окса-Ближайшими аналогами бензо[*c*][1,2,5]тиадиазола являются И селенадиазолы (рис. 6, b и c, соответственно). Также как и БТД, они обладают высоким сродством к электрону 43 . Согласно данным теоретических расчетов, наибольшей электроотрицательностью среди семейства халькогенадиазолов обладает именно кислородсодержащее производное \mathbf{b}^{44} . Поэтому введение в структуру фотосенсибилизатора данного блока должно приводить к существенному батохромному сдвигу в электронных спектрах поглощения, а значит и оптимизации энергии НСМО, что важно для достижения высоких фотовольтаических характеристик.

В качестве дополнительного блока в структурах фотосенсибилизаторов может также выступать и [1,2,5]тиадиазоло[3,4-c]пиридин (ПП, рис. 6, **d**). Этот гетероцикл обладает более сильными электроноакцепторными свойствами, чем бензо[c][1,2,5]тиадиазол, его важнейшим преимуществом также является возможность расширения полосы поглощения света вплоть до ближней ИК-области. Еще одной особенностью [1,2,5]тиадиазоло[3,4-c]пиридина является возможность селективного ступенчатого введения электронодонорных и π -спейсерных блоков. Исследования соединений, содержащих этот акцепторный фрагмент, показали, что добавление ПП позволяет настраивать значения энергий ВЗМО и НСМО в широком диапазоне, сужая ширину запрещенной зоны, при этом расширяя область поглощения в глубокий ИК-диапазон⁴⁵.

Другой структурный блок – 2H-1,2,3-бензотриазол (БТА, рис. 6, e) - представляет собой акцептор умеренной силы. В этом блоке атом серы бензо[с][1,2,5]тиадиазольного гетероцикла заменен на группу N-R (где R, как правило, алкильный заместитель)⁴⁶. Помимо применения в сфере фотосенсибилизаторов для сенсибилизированных красителем солнечных ячеек БТА фрагмент также используется в качестве акцептора в полупроводниковых полимерах для объемных солнечных элементов с гетеропереходом⁴⁷. Кроме того, он широко применяется для электрохимического покрытия металлических поверхностей, а сопряженные полимеры на его основе за счет своей инертности к химическим факторам окружающей среды находит свое применение в фотогальванических элементах⁴⁸. К достоинствам бензотриазолов стоит отнести простоту функционализации. Введение ИХ дешевизну И БТА-блока В структуру

фотосенсибилизатора дизайна D-π-A' приводит к сильному изменению свойств: сокращается ширина запрещенной зоны красителя, облегчается электронный перенос от донора к анкерной группе. Другим его достоинством является простота настройки свойств солнечных ячеек путем варьирования заместителя во 2-ом положении триазольного кольца. Кроме того, присутствие азотсодержащей гетероциклической структуры способствует увеличению значения напряжения холостого хода. Также в литературе известны и акцепторы на основе пиридин-аннелированных триазолов (рис. 6, f), однако несмотря на то, что их введение в структуру красителя смещает электронные спектры поглощения в дальнюю область, эффективность ячеек на основе таких фотосенсибилизаторов, как правило, ниже, чем случае веществ. В содержащих 2*H*-1,2,3-бензотриазол³⁴.

Хиноксалиновые блоки (рис. 6, **g**) также находят широкое применение в области фотовольтаики за счет высокого сродства к электрону. К достоинствам этих гетероциклических фрагментов стоит отнести и легкость модификации структур. Эти блоки также часто используют для синтеза донорно-акцепторных сопряженных полимеров⁴⁹. Введение узкозонного хиноксалинового блока способствует оптимизации энергетических уровней, вызывая уширение полосы поглощения, что ведет к эффективному фотоэлектрическому преобразованию энергии и обеспечивает возможность удобной настройки свойств солнечных элементов путем модификации хиноксалинового фрагмента, в том числе за счет введения алкокси-групп с длинными алкильными цепями. Также эти структурные блоки, как и многие другие, содержащие в себе атомы азота, улучшают напряжение холостого хода, облегчают перенос электронов от электронодонорной части молекулы к анкерной⁵⁰.

Еще одним эффективным электроноакцепторным блоком является 2,5-дигидропирроло[3,4c]пиррол-1,4-дион (ДПП, рис. 6, **h**). Это соединение является структурным компонентом ряда пигментов, которые активно применяются в автомобильной промышленности и полимерных фотогальванических материалах⁵¹. Соединения на основе ДПП, как правило, обладают высокой химической и термической стабильностью, демонстрируют интенсивную флуоресценцию. Кроме того, этот блок обладает очень сильными электроноакцепторными свойствами: введение его в структуру D- π -A приводит к смещению дальних максимумов поглощения в ближний ИК-диапазон.

При анализе литературных данных было выявлено, что наиболее эффективными акцепторами являются бензо[c][1,2,5]тиадиазольный, а также хиноксалиновые блоки. Так, лаборатории Кима был получен краситель **SGT-130** основе например, в на бензо[*c*][1,2,5]тиадиазола, ячейка с ним продемонстрировала эффективность в 10.47%⁵². Научным коллективом Тиана синтезировал фотосенсибилизатор **IO22**⁵³ (рис. 7), содержащий метоксизамещенный 3,4-дифенилхиноксалин в качестве акцепторного блока, КПД устройства на основе этого соединения составил 9.83%.



Рисунок 7

1.6. π-Спейсеры для органических фотосенсибилизаторов

 π -Мостиковые блоки также играют важную роль в структуре органических красителей. Их добавление в структуру соединений улучшает светопоглощение веществ, усиливает фотоиндуцированное разделение зарядов, а также замедляет зарядовую рекомбинацию⁵⁴. В литературе известен широкий ряд разнообразных π -спейсерных блоков, наиболее популярные из них представлены на рисунке 8.



Рисунок 8

При этом в подавляющем количестве фотосенсибилизаторов используются простые, дешевые и коммерчески доступные тиофеновые, фурановые и фенильные π -спейсеры (рис.8, **a**-c). С целью подавления агрегации красителя на поверхности TiO₂, а также для увеличения растворимости фотосенсибилизаторов в 3 или 4 положение тиофенового кольца вводят алкильные цепи⁵⁵. Как правило, среди простых π -мостиков наиболее эффективным оказывается именно тиофеновый спейсер. Так, например, в лаборатории Хуа было синтезировано несколько пиридо[3,4-*b*]пиразиновых красителей **АРР-I-III**, отличающихся друг от друга π -мостиками (рис.9)⁵⁶.



Рисунок 9

При измерении характеристик ячеек на основе фотосенсибилизаторов **АРР** было замечено, что наибольшими значениями плотности тока короткого замыкания ($J_{sc} = 12.11 \text{ мA} \cdot \text{сm}^{-2}$) и КПД ($\eta = 6.14\%$) обладало именно соединение с тиофеновым π -спейсером. Авторы статьи объясняли это с помощью теоретических расчетов, согласно которым этот гетероцикл заставляет принимать молекулу промежуточную геометрию между изогнутой (**АРР-II**) и растянутой конформациями (**АРР-III**). В свою очередь, это влияло на расстояние между донорным блоком и анкерной группой, а значит и на геометрию адсорбции молекул красителя на поверхности TiO₂. Более тесные контакты с полупроводниковым слоем, обусловленные структурами **АРР-II** и **АРР-III**, могли благоприятствовать обратному электронному переносу, в отличие от красителя **АРР-III**.

Среди π -спейсеров более сложной структуры одними из наиболее эффективных являются диалкилзамещенные циклопента[2,1-*b*:3,4-*b*']дитиофеновые блоки, введение которых ведет к значительному улучшению поглощения света в красной области спектра. К их недостаткам стоит отнести сложность их синтеза. Так, например, в 2014 году был получен краситель **WS-39**, содержащий диоктилзамещенный циклопента[2,1-*b*:3,4-*b*'] дитиофеновый π -спейсер (рис. 10)⁵⁷.



Замена тиофенового блока на диоктилзамещенный циклопента[2,1-*b*:3,4-*b*']дитиофен привела к существенным изменениям в электронных спектрах поглощения вещества. Дальний максимум поглощения сместился к 514 нм, при этом возрос молярный коэффициент поглощения (до 40.30·10³ M⁻¹·см⁻¹). Максимальная эффективность солнечной батареи на основе **WS-39** составила 9.07%.

1.7. Анкерные группы для органических фотосенсибилизаторов

Еще одной важной составляющей органических красителей, используемых при акцепторные конструировании СКСЯ, являются концевые (или анкерные) группы. Иммобилизация молекул адсорбированного красителя на поверхности наночастиц полупроводникового оксида металла играет ключевую роль для проведения электрического тока из красителя в зону проводимости TiO2. Эффективная адсорбция фотосенсибилизаторов и достигается за счет анкерных групп. Основные описанные в литературе концевые акцепторные группы представлены на рисунке 11.



Рисунок 11

Молекулы красителя могут адсорбироваться на поверхности подложки из оксида металла посредством механизмов различного типа, включая ковалентное связывание, электростатическое взаимодействие, путем образования водородных связей, гидрофобного взаимодействия, сил Вандер-Ваальса или физического улавливания⁵⁸. В СКСЯ практически всегда задействуется ковалентное связывание между фотосенсибилизаторами и поверхностными атомами TiO₂ для обеспечения прочной связи, однородного распределения красителя, стабильности ячейки. Другие механизмы взаимодействия обуславливаются более слабыми связями, тем самым делая адсорбцию нестабильной и квазиобратимой. Тем не менее, в силу наличия дефектов, а также гидроксильных групп на поверхности раздела краситель/TiO₂, наблюдается образование и водородных связей. Существует множество способов H-связывания, но наиболее тесный и прочный контакт образуется при хелатирующим и мостиковом типах присоединения⁵⁹.

Наиболее часто в структурах дизайна D-A- π -A' в качестве анкерных групп используется остаток цианоакриловой кислоты (рис. 11, **a**), что объясняется прочной адсорбцией красителей на поверхности TiO₂, а также сильными электроноакцепторными свойствами данного фрагмента. Благодаря этому осуществляется ускорение внутримолекулярного переноса заряда от электронодонорной части молекулы к полупроводнику. Считается, что якорную функцию выполняет именно карбоксилатная группа, в то время как цианогруппа действует как акцептор электронов⁶⁰.

Эффективность цианоакриловой группы можно рассмотреть на примере 1,2,4-тиадиазольных красителей **DYE9-12**, полученных в 2014 году⁶¹ (рис. 12).



В качестве анкерных групп в исследовании использовали как остаток цианоакриловой кислоты (**DYE9**), так и остатки роданин-3-уксусной, 2-(4-метоксифенил)уксусной и 2-фенилуксусной кислот (**DYE10-12**, соответственно). Согласно расчетам TD DFT, проведенным авторами, все полученные соединения демонстрировали эффективный перенос электрона во внешнюю электронную цепь. Тем не менее наибольшую фотовольтаическую эффективность (4.12%) и наивысшее значение плотности тока короткого замыкания ($J_{sc} = 8.50 \text{ мA} \cdot \text{см}^{-2}$) показывала именно солнечная батарея на основе фотосенсибилизатора **DYE9**.

1.8. Электронодонорные блоки для фотосенсибилизаторов

Еще одним важным структурным блоком в области создания безметалльных органических красителей являются донорные блоки. Варьирование этих фрагментов ведет к изменению положения B3MO, а значит и ширины запрещенной зоны, что, в свою очередь, оказывает влияние на фотофизические свойства красителей. На текущий момент отсутствуют обзоры по этим блокам, поэтому данный раздел будет рассмотрен наиболее подробно. Кроме того, проведение

анализа влияния тех или иных донорных фрагментов на способность веществ к светопоглощению необходимо для дизайна и синтеза новых синтетических блоков в рамках диссертационной работы.

1.8.1. Фотосенсибилизаторы на основе производных три- и диариламина и их аналогов

Наиболее распространенными электронодонорными блоками в сфере фотовольтаических технологий являются трифениламин и его производные⁶². К достоинству таких структур относят коммерческую доступность, дешевизну. Неплоская структура данного блока способствует предотвращению агрегации молекул красителя на поверхности полупроводника, что обеспечивает неплохие показатели фотовольтаических характеристик ячеек на основе таких соединений.

Так, например, еще в 2005 году в лаборатории Хо был осуществлен синтез двух фотосенсибилизаторов **S1** и **S2** на основе трифениламина⁶³, отличающихся друг от друга гетероатомом в акцепторном блоке (рис.13).



Рисунок 13

При переходе от бензо[c][1,2,5]тиадиазола к селенадиазолу наблюдался батохромный сдвиг дальнего максимума поглощения (на 11 нм) и сокращение ширины запрещенной зоны на 0.103 эВ. Тем не менее, наилучшие характеристики были получены для ячейки на основе **S1**, что отразилось в более высоком значении КПД ($\eta = 3.77\%$ против 2.91% для **S2**).

Для усиления электронодонорных свойств трифениламина в 2017 году был получен краситель **W8**, в котором атом водорода в *пара*-положении бензольного кольца был заменен на объемный 2,4-дибутоксифенильный заместитель⁶⁴. Структурные изменения привели к батохромному сдвигу дальнего максимума поглощения и оптимизации энергий граничных орбиталей, что повлияло на повышение фотовольтаической эффективности СКСЯ до 5.2%. Чуть менее эффективным оказалось введение в донорный блок 2-4-(гексилокси)фенил)тиофенового блока (HPT); ячейка на основе красителя **ОD9** продемонстрировала фотовольтаическую эффективность в 4.7%⁶⁵. Авторы отмечали, что введение длинной боковой цепи HPT требовалось для дырочной проводимости красителя. По их словам, добавление этого заместителя улучшило выходное фотонапряжение соответствующих устройств за счет замедления кинетики рекомбинации заряда.

В лаборатории Сана бензо[*c*][1,2,5]тиадиазольный блок в красителе **S1** был заменен на 3,4-дифенилхиноксалиновый блок (краситель **DYE-6**, рис. 14)⁶⁶. В результате этого наблюдался гипсохромный сдвиг дальнего максимума поглощения (на 31 нм относительно **S1**) и небольшое уменьшение молярного коэффициента экстинкции. При этом было зарегистрировано улучшение

фотовольтаических характеристик, КПД устройства на основе хиноксалинового красителя вырос практически вдвое, до 7.35%.



Авторы исследования отмечали, что благодаря внедрению объемного хиноксалинового акцептора в структуру удалось не только уменьшить ширину запрещенной зоны, но и предотвратить агрегацию красителя на поверхности TiO_2 и миграцию I_3^- ионов к полупроводнику. В лаборатории Хуа решили усилить электронодонорные свойства трифениламина в **DYE-6**, а также увеличить область поглощения света путем внедрения алкоксизаместителей в *пара*-положения бензольных колец (**AQ**, рис. 14)⁶⁷. Внесение таких изменений в структуру действительно сильно повлияло на электронные спектры поглощения и положения граничных орбиталей: наблюдался батохромный сдвиг максимума вплоть до 509 нм, коэффициент экстинкции вырос до 25.00·10³ M⁻¹·см⁻¹, а величина запрещенной зоны сократилась с 2.29 эВ до 2.10 эВ. Тем не менее, ячейка на основе нового красителя уступила предшественнице в эффективности: КПД устройства составил 6.02%. Уменьшение этого ключевого показателя, вероятно, было связано с понижением концентрации фотосенсибилизатора на поверхности полупроводника TiO₂ в ячейке из-за увеличения объема молекулы.

Повысить эффективность ячейки на основе S1 также удалось путем включения в структуру более сложного 4*H*-циклопента[2,1-b:3,4-b']дитиофенового *π*-мостика, а также добавления в фенильные кольца донорного фрагмента объемных гексилокси-заместителей. Фотосенсибилизатор **D2** был получен в лаборатории Ванга (рис.15)⁶⁸. Структурные изменения повлияли на электронный спектр поглощения вещества и положение его граничных орбиталей: дальний максимум сместился батохромно к 556 нм, при этом молярный коэффициент экстинкции возрос до 56.00·10³ М⁻¹·см⁻¹, а ширина запрещенной зоны уменьшилась до 1.95 эВ. Фотовольтаическая эффективность ячейки на основе красителя D2 составила 7.99%. Росту КПД способствовало как введение объемных алкоксильных радикалов, повышающих растворимость фотосенсибилизатора и препятствующих π-π-стекингу между молекулами, так и использование кобальтового ($[Co(bpy)_3]^{2+/3+}$) вместо иодсодержащего электролита.



Рисунок 15

Фотовольтаическую эффективность устройств на основе **D2** удалось увеличить путем повышения донорности трифениламинового донора введением дополнительного объемного 2,4-ди(гексилокси)фенильного заместителя (**HY63**). Несмотря на то, что сильного влияния на положение дальнего максимума поглощения оказано не было (наблюдался слабый гипсохромный сдвиг на 6 нм), его молярный коэффициент экстинкции возрос в 1.5 раза, до $84.60 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Кроме того, энергия граничных орбиталей была оптимизирована, а величина ширины запрещенной зоны сократилась до 1.91 эВ. Эти факторы существенным образом повлияли на фотовольтаическую эффективность СКСЯ на основе этого вещества, значение КПД возросло до $10.3\%^{69}$. Стоит отметить, что добиться таких высоких значений удалось и благодаря использованию медного окислительно-восстановительного электролита [Cu(tmby)₂]^{2+/1+}.

В литературе были описаны также несколько красителей, полученных на основе замещенного дифениламинового донора. В них акцепторный блок был связан не с фенильным фрагментом, как в рассмотренных выше примерах, а напрямую с атомом азота дифениламинового блока. Так, например, в лаборатории Гретцеля были получены два красителя **КМ-10** и **КМ-11**⁷⁰, отличающихся объемными заместителями в донорных фрагментах (рис. 16).



По сравнению с трифениламиновыми аналогами (**D2** и **HY63**) в случае этих красителей наблюдался сильный батохромный сдвиг вплоть до 598 (**KM-10**) и 600 нм (**KM-11**). При этом молярный коэффициент экстинкции сократился в несколько раз до 20.71·10³ и 21.20·10³ M⁻¹·см⁻¹ для **KM-10** и **KM-11**, соответственно. Тем не менее, квантово-химические расчеты показали хорошую способность веществ к светопоглощению. Кроме того, в ряду **D2-HY63-KM-10** наблюдалось уменьшение ширины запрещенной зоны (от 1.95 до 1.85 эВ). Фотовольтаические эффективности для ячеек на основе полученных веществ составили 7.1 и 8.0% для **KM-10** и **KM-11**, соответственно.

Красители на основе незамещенного дифениламинового донорного блока показали значительно меньшую эффективность. Так, в лаборатории Шишмана⁷¹ был получен краситель **BIM2**, содержащий специфический 2-метоксихинолиновый π -мостик (рис. 17).



Дальний максимум поглощения в УФ-видимых спектрах этого соединения располагался в области 476 нм, его молярный коэффициент экстинкции составлял 15.60·10³ М⁻¹·см⁻¹. Ширина

запрещенной зоны данного красителя выше, чем у фотосенсибилизаторов, рассмотренных в данном разделе, и равна 2.25 эВ. Фотовольтаическая эффективность ячейки на основе этого красителя составила 4.08%, при этом было показано, что при добавлении соадсорбента - хенодеоксихолевой кислоты (CDCA), препятствующему агрегации, удавалось повысить эту величину до 5.21%.

В литературе также были описаны несколько веществ на основе фениламинового блока, где две фенильные группы заменяются на алкильные заместители. Так, научно-исследовательским коллективом Жианга⁷² было получено три красителя на основе диэтилфениламинового донора. Красители **LXH-S**, **LXH-O**, **LXH-C** отличались используемыми π -спейсерами (рис. 18).



Замена двух арильных колец в триариламине на алкильную цепь приводила к диалкиланилину, который характеризуется простой структурой, доступностью, легкостью получения и хорошей электронодонорной способностью⁷³. Кроме того, ряд исследований показали, что фотосенсибилизаторы на основе N,N-диалкиланилина проявляли лучшую способность к светопоглощению по сравнению с их трифениламиновыми аналогами. Эта особенность была отмечена для красителей дизайна D- π -A, а аналогичные структуры для D-A- π -A' ранее изучены не были. Например, в одной из публикаций было показано⁷⁴, что при использовании 4*H*-циклопента[2,1-b:3,4-b']дитиофена в качестве π -мостика фотосенсибилизатор на основе диалкиланилина демонстрировал большую максимальную длину волны поглощения и заметно более широкий спектр, чем красители на основе трифениламина.

Замена двух фенильных заместителей на этильные в структуре **S1**, рассмотренной выше, привела к существенному батохромному сдвигу до 532 нм, при этом молярный коэффициент экстинкции немного уменьшился, до 19.97·10³ М⁻¹·см⁻¹. Наибольшее значение $\varepsilon = 20.43 \cdot 10^3$ M⁻¹·см⁻¹ было зафиксировано для **LXH-C**. При переходе от тиофенового π -спейсера к фурановому, а затем фенильному наблюдалось повышение энергий ВЗМО (от -5.29 эВ до -5.18 эВ) и НСМО (от -3.27 до -2.70 эВ), а ширина запрещенной зоны при этом росла (от 2.02 до 2.48 эВ). Фотовольтаические характеристики ячейки на основе **LXH-S** по всем параметрам превосходили данные для устройства на основе **S1**, КПД солнечной батареи составил 5.42% при плотности тока короткого замыкания $J_{sc} = 11.51$ мА·см⁻². Менее эффективными оказались СКСЯ на основе **LXH-O** и **LXH-C**, КПД которых составил 4.32 и 2.40%, соответственно.

Аналог красителя **LXH-C** был получен в лаборатории Блесы⁷⁵, вместо двух этильных заместителей были введены метильная и *трет*-бутилдиметилсилилокси-группы (рис. 19).



Рисунок 19

Вовлечение силилокси-группы в структуру должно было не только повысить растворимость фотосенсибилизатора, но и увеличить его стабильность в ячейках. При этом способность вещества к светопоглощению оказалась хуже, чем в случае с LXH-C. Для нового красителя наблюдался гипсохромный сдвиг максимума поглощения (с 489 нм до 471 нм), при этом сильно снизился и молярный коэффициент экстинкции с $20.43 \cdot 10^3$ до $14.40 \cdot 10^3$ M⁻¹·см⁻¹, а ширина запрещенной зоны возросла с 2.02 до 2.26 эВ. Тем не менее, наблюдалось увеличение всех фотовольтаических характеристик при переходе от ячеек на основе LXH-C к устройствам с ABTZ-Ph-SIL: в частности, эффективность возросла с 2.40 до 4.30%. Кроме того, была продемонстрирована высокая стабильность полученной ячейки на основе фотосенсибилизатора с силильной группировкой: после 2000 часов работы КПД устройства составлял 95-98% от измеренной величины.

Замена фенильных колец в структуре трифениламинового донора осуществлялась не только на алкильные заместители, но и на более сложные группы. Так, в лаборатории Ченга⁷⁶ были получены красители **AFL** на основе *N*-([1,1'-бифенил]-4-ил)-9,9-диметил-*N*-фенил-9*H*-флуорен-2-аминового донора (рис. 20).



гисунок 20

Вовлечение в структуру красителя объемных заместителей, в частности диметилфлуорена, должно было повысить донорность фениламинового фрагмента и предотвратить рекомбинацию зарядов⁷⁷. Дальние максимумы поглощения для **AFL9** и **AFL10** были расположены при 502 и 499 нм, соответственно, что практически не отличалось от соответствующего значения для трифениламинового аналога **S1**. При этом наблюдались крайне низкие значения молярного коэффициента поглощения 7.15·10³ и 2.52·10³ M^{-1} ·см⁻¹ для тиофен- и фуран-содержащих красителей, соответственно, что в 3-10 раз ниже, чем для **S1**. Значения ширины запрещенной зоны для фотосенсибилизаторов **AFL9** и **AFL10** составляли 2.88 и 2.74 эВ, соответственно, что значительно больше, чем у всех красителей рассмотренных в этом разделе выше. При этом для солнечных ячеек на основе соединений **AFL9** и **AFL10** относительно устройств с **S1** наблюдалось существенное понижение плотности тока короткого замыкания. Тем не менее, эффективность батарей составила 3.93 и 3.96%, соответственно, что немного выше значения, зафиксированного для **S1** (3.77%).

Схожие значения КПД ячеек были зафиксированы для соединения **H2**, содержащем *N*-бис(диметилфлуорен)замещенный донор (рис. 21)⁴⁵. В качестве акцептора авторы исследования решили использовать [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*c*]пиридин.



В своей статье авторы исследования сравнивали характеристики красителя H2 с его триариламиновыми аналогами H1 и H3. При переходе от незамещенного трифениламина к бис(диметилфлуорен)аминовому донору и к ди(гексилоксифенил)фениламину наблюдался батохромный сдвиг на 29 нм и 39 нм, соответственно (546 нм для H1, 575 нм для H2, 585 нм для H3), что согласовалось с ростом донорности заместителей в том же ряду. При переходе от H1 к H3 наблюдался также и рост коэффициента экстинкции (от $21.40 \cdot 10^3$ до $28.70 \cdot 10^3$ M⁻¹·cm⁻¹), а также уменьшение ширины запрещенной зоны от 1.99 до 1.72 эВ. Фотовольтаическая эффективность ячеек на основе H1, H2 и H3 также росла в ряду и составляла 2.63, 3.58 и 4.20%, соответственно.

Триариламиновый донорный блок также модифицировали, заменяя фенильное кольцо, связанное с акцептором, на какой-либо другой фрагмент. Так, например, одними из первых красителей такого типа стали фотосенсибилизаторы **S3** и **S4**, в которых фенильный фрагмент замещали на тиофеновый (рис. 22).



При попарном сопоставлении S1 и S3, а также S2 и S4 наблюдался небольшой батохромный сдвиг дальних максимумов поглощения (на 3 и на 12 нм, соответственно). При сравнении молярных коэффициентов экстинкции фиксировался рост этой величины при переходе от S2 к S4 (до $26.50 \cdot 10^3$ M⁻¹·cm⁻¹), но падение при переходе от S1 к S3 (до $21.00 \cdot 10^3$ M⁻¹·cm⁻¹). Наблюдаемые закономерности авторы объясняли большим размером и меньшей электроотрицательностью атома селена по сравнению с атомом серы. Эти факторы приводили к меньшей электронной плотности на селене и, таким образом, наблюдалось снижение

ароматичности бензо[c][2,1,3]селенадиазола по сравнению с бензо[c][2,1,3]тиадиазолом⁷⁸. В ряду **S1-S2-S3-S4** фиксировалось сокращение ширины запрещенной зоны от 2.121 до 1.773 эВ.

При сравнении фотовольтаических характеристик ячеек на основе S1-S4 заметно резкое понижение параметров при переходе от фенильного донорного блока к тиофеновому. Так, эффективность устройства на основе S3 составила 2.91%, а для S4 – 1.11%. Авторы связывали это с различием в копланарности ароматического фрагмента, соединяющего донорные и акцепторные единицы. Исследования с помощью молекулярного моделирования (SPARTAN, PM3) показали, что производные фенилена (S1 и S2) обладали скрученной неплоской геометрией, которая замедляла рекомбинацию зарядов в состоянии с разделенными зарядами⁷⁹.

Одним из способов достижения более высоких фотовольтаических характеристик стало внедрение более сложных заместителей в диариламиновом блоке для увеличения его донорных свойств. Так, например, в лаборатории Тана⁸⁰ использовали *n*-толил-замещенный инденотиофененовый донор (рис. 23). Красители были получены как на основе незамещенного бензо[c][1,2,5]тиадиазола (**CD1**), так и дифторированного производного (**CD2**).



Авторы отмечают, что введение объемных *n*-толильных фрагментов способствовало формированию нелинейной 3D-структуры, что препятствовало π - π -стекингу между молекулами и агрегации красителя на поверхности TiO₂, а также благоприятствовало подавлению рекомбинации зарядов. Введение же самого инденотиофена улучшало π -сопряжение. Эти особенности, по мнению ученых, в свою очередь, вносили свой вклад в улучшение фотовольтаических характеристик, в частности, КПД ячеек.

Действительно, введение сложного 4H-индено[1,2-b]тиофенового фрагмента способствовало батохромному смещению дальнего максимума поглощения до 532 нм для **CD1** и 525 нм для **CD2**. При этом молярный коэффициент экстинкции для фторсодержащего красителя был выше, чем для фотосенсибилизатора на основе незамещенного бензо[c][1,2,5]тиадиазола $(30.87 \cdot 10^3 \text{ против } 21.68 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1})$. Фотовольтаические характеристики ячеек на основе обоих красителей были значительно выше тех, что были зафиксированы для фотосенсибилизаторов **S1-S4**. При этом КПД устройства с **CD2** больше, чем в случае с **CD1** (7.91 против 6.29%).

Более эффективный аналог красителей серии **CD** был синтезирован в лаборатории Демадрилля (рис. 24)⁸¹. В отличие от рассмотренных выше фотосенсибилизаторов вместо *n*-толильных заместителей в индено[1,2-*b*]тиофеновом фрагменте использовались объемные октильные цепи, а в качестве анкерной группы выступал более эффективный остаток цианоакриловой кислоты. Кроме того, в данном случае вещество содержало незамещенный дифениламиновый фрагмент.



Рисунок 24

Внесение упомянутых выше изменений в структуру вещества привело к изменениям в светопоглощении. Так, для **RKF** наблюдался минимальный батохромный сдвиг на 1 нм относительно дальнего максимума поглощения **CD1**, при этом молярный коэффициент экстинкции вырос на $4.22 \cdot 10^3$ M⁻¹·cm⁻¹, а ширина запрещенной зоны сократилась до 1.93 эВ. Фотовольтаические характеристики при этом возросли более существенно: при использовании CDCA в качестве соадсорбента эффективность ячейки на основе **RKF** увеличилась до 9.69%.

Достичь одних из наиболее высоких характеристик в области безметалльных красителей D-A-π-A', содержащих диариламиновый донор, удалось корейским ученым⁸², получивших фотосенсибилизаторы SGT-136 и SGT-137 (рис. 25).



Для улучшения способности вещества к светопоглощению в структуру донора был введен тиено[3,2-*b*]индольный фрагмент, содержащий этильный (**SGT-136**) и *н*-гексильный (**SGT-137**) заместители. Добавление такой субъединицы, по мнению авторов исследования, должно было расширить π -сопряжение в системе и повысить донорные свойства диариламинового блока⁸³. Тиено[3,2-*b*]индол представлял собою донорную электроноизбыточную копланарную систему⁸⁴, которая была способна усиливать эффект ICT, а также улучшать способность красителя к светопоглощению⁸⁵.

Дальний максимум поглощения для красителя SGT-136 был расположен в области 531 нм, максимум SGT-137 был смещен на 11.5 нм батохромно относительно него. Фотосенсибилизаторы имели близкие значения молярного коэффициента экстинкции ($30.25 \cdot 10^3$ и $30.97 \cdot 10^3$ М⁻¹·см⁻¹ для SGT-136 и SGT-137, соответственно). Ширина запрещенной зоны для обоих красителей была схожей и составляла 1.92 и 1.90 эВ для SGT-136 и SGT-137, соответственно. При этом ячейки на основе обоих веществ показали высокие фотовольтаические

характеристики, их увеличению способствовало использование авторами исследования кобальтого окислительно-восстановительного электролита на основе $[Co^{II}(bpy)_3]^{2+/3+}$. Фотовольтаическая эффективность устройства на основе **SGT-136** составила 11.04%, а для **SGT-137** – 11.84%. Кроме того, было показано, что при добавлении в ячейку объемного соадсорбента **HC-A1** (рис. 25) во втором случае удалось достигнуть значения КПД в 12.45%.

1.8.2. Фотосенсибилизаторы на основе карбазольных доноров

Еще одним популярным донорным блоком является карбазол, представляющий собой пиррольный цикл, аннелированный с двумя бензольными кольцами. К его преимуществам относят низкий окислительный потенциал, высокую термическую и фотостабильность, а также способность к дырочной проводимости. Кроме того, он является коммерчески доступным и может быть легко функционализирован путем замещения атома водорода при азоте, что позволяет, например, вводить длинные алкильные радикалы для препятствования агрегации молекул фотосенсибилизатора⁸⁶. Карбазол и его производные часто используются в качестве электролюминисцентных, нелинейно-оптических (NLO) и фоторефрактивных материалов за счет своих сильных эмиссионных и адсорбционных свойств⁸⁷.

В лаборатории Гао⁸⁸ был получен ряд карбазольных фотосенсибилизаторов **ZXY**, которые отличались друг от друга используемыми π -мостиками и анкерными группами (рис. 26). В качестве заместителя при атоме азота использовался *н*-бутильный радикал.



При анализе электронных спектров поглощения красителей было замечено, что дальние максимумы поглощения тиофенсодержащих фотосенсибилизаторов (486 нм для **ZXY-1**, 507 нм для **ZXY-2**) были смещены батохромно относительно максимумов фенильных аналогов (441 нм для **ZXY-3** и 446 нм для **ZXY-4**). При этом максимальные значения молярных коэффициентов экстинкции фиксировались для соединений, в которых в качестве анкера был использован остаток роданинуксусной кислоты $(45.37 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \text{ для$ **ZXY-2** $и 34.67 \cdot 10^3 M⁻¹ \cdot \text{см}^{-1} для$ **ZXY-4** $). При переходе от красителей с тиофеновым <math>\pi$ -спейсером к тиофенсодержащим соединениям наблюдалось сокращение ширины запрещенной зоны (с 2.46 до 2.19 эВ для **ZXY-4** и **ZXY-2**, соответственно, и с 2.47 до 2.28 эВ для **ZXY-3** и **ZXY-1** соответственно). Наибольшая фотовольтаическая эффективность была зафиксирована для фотосенсибилизаторов, в которых в роли концевой группы выступал остаток цианоакриловой кислоты (5.07% для **ZXY-1**, 5.40% для **ZXY-3**).

Аналоги соединений **ZXY-1** и **ZXY-3** были синтезированы тем же научным коллективом позднее⁸⁹. Учеными были получены карбазольные красители серии **LY**, содержавшие объемный

диметилфлуореновый заместитель при атоме азота, в качестве π-спейсеров использовались тиофен, фуран и бензол (рис. 27).



При сравнении электронных спектров поглощения красителей **ZXY-1** и **LY-S** наблюдался небольшой гипсохромный сдвиг (на 3 нм) максимума поглощения диметилфлуоренового соединения относительно карбазольного аналога (до 489 нм). При этом замена н-бутильного заместителя на флуореновый приводила к уменьшению коэффициента экстинкции на 6.0·10³ М⁻¹·см⁻¹ (вплоть до 24.63·10³ М⁻¹·см⁻¹). При анализе ЭСПов для серии **LY** было замечено, что при замене фенильного кольца на гетероциклические тиофеновый и фурановый π-мостики наблюдался гипсохромный сдвиг дальнего максимума на 46 нм. При этом в ряду LY-P - LY-F -LY-S фиксировалось повышение молярного коэффициента экстинкции (от 22.83 до 24.63 · 10³ М⁻¹·см⁻¹). Значения ширины запрещенной зоны уменьшалось в ряду **LY-P** - **LY-S** - **LY-F** от 2.61 до 2.49 эВ. Что касается фотовольтаических характеристик, то при переходе от ячеек на основе **ZXY-1** к устройствам с LY-S фиксировалось ухудшение параметров, что отражалось в уменьшении КПД устройств до 4.35%. Чуть лучшие данные были зарегистрированы для фурансодержащего фотосенсибилизатора LY-F – 4.96%. Наименьшую эффективность продемонстрировала ячейка на основе LY-P – 4.05%.

Попытка улучшить эффективность ячеек на основе карбазольных фотосенсибилизаторов была предпринята учеными лаборатории Вонга⁹⁰, которые решили использовать в качестве заместителя при атоме азота разветвленный 2-этилгексильный фрагмент. При этом в роли π-мостика был выбран объемный нафтодитиенотиофен с длинными алкильными цепями (рис. 28).



BD-3 5.46 %

Рисунок 28

Введение объемных заместителей привело к гипсохромному сдвигу дальнего максимума поглощения относительно рассмотренных выше аналогов ZXY-1 и LY-S до 494 нм. При этом также наблюдался значительный рост молярного коэффициента экстинкции до 68.80·10³ М⁻¹·см⁻¹, а также уменьшение ширины запрещенной зоны до 2.21 эВ, что объяснялось расширением π-системы красителя. Все это отразилось на улучшении плотности тока короткого

замыкания и напряжения холостого хода ячейки на основе **BD-3**. Фотовольтаическая эффективность устройства возросла до 5.46%.

В 2018 году корейские ученые⁹¹ решили улучшить структуру **BD-3** использованием в качестве π-спейсера еще более сложных фрагментов – хиноксалиндитиенотиофена (**QC5-2**) и феназиндитиенотиофена (**PC5-2**), стремясь к расширению области поглощения красителей (рис. 29).



Рисунок 29

При переходе от **BD-3** к фотосенсибилизаторам **QC5-2** и **PC5-2** в электронных спектрах поглощения наблюдалось смещение дальнего максимума в красную область от 494 нм до 545 и 589 нм, соответственно, но при этом фиксировалось и резкое падение молярных коэффициентов экстинкции. Так, ε для красителя на основе хиноксалинодитиенотиофена составила 28.60·10³ M⁻¹·cm⁻¹, а для феназинодитиенотиофенового аналога и вовсе 25.40·10³ M⁻¹·cm⁻¹. При этом ширина запрещенной зоны для **PC5-2** уменьшилась на 0.11 эВ и составила 2.10 эВ, в то время как для **QC5-2** расстояние между граничными орбиталями, наоборот, возросло до 2.27 эВ. Солнечные ячейки, сенсибилизированные красителями **QC5-2** и **PC5-2**, демонстрировали повышенную эффективность в 6.33% и 6.81%, соответственно.

С целью увеличения донорности карбазола в лаборатории Куи⁹² была получена серия фотосенсибилизаторов **LY-6-8** с бензокарбазольными блоками, являющимися аналогами рассмотренных выше **ZXY-1**, **ZXY-3** и **LY**. В качестве заместителя при атоме азота был использован *н*-бутил (рис. 30).



При переходе от карбазольного донора **ZXY-1** к бензокарбазольному **LY-8** фиксировался небольшой батохромный сдвиг на 3 нм до 489 нм, максимумы поглощения **LY-S** и **LY-8** совпадали. Также внутри серии **LY-6-8** наблюдалась схожая закономерность, что и в ряду **LY-P** - **LY-O** - **LY-S** (рис. 27): длинноволновые максимумы поглощения соединений с гетероциклическим *π*-спейсером смещались в красную область относительно веществ с

фенильным π -мостиком. При этом было замечено, что при переходе от карбазольных красителей (**ZXY-1** и **LY-S**) к бензокарбазольному происходило уменьшение молярного коэффициента экстинкции до 20.55 \cdot 10³ M⁻¹·cm⁻¹, а также резкое увеличение ширины запрещенной зоны до 2.98 эВ. В этом же ряду было замечено и ухудшение фотовольтаических характеристик ячеек на основе вышеупомянутых фотосенсибилизаторов (5.07% > 4.35% > 4.30% для **ZXY-1**, **LY-S** и **LY-8**, соответственно). Однако в ряду **LY-8** – **LY-6** – **LY-7** наблюдалось улучшение параметров солнечных элементов. Максимальная фотовольтаическая эффективность (5.20%) была зарегистрирована для устройства на основе фурансодержащего красителя **LY-7**.

В качестве альтернативы карбазольным и бензокарбазольным донорам в лаборатории $Ли^{93}$ стали использовать объемный электронодонорный амин, который, согласно проведенным исследованиям, способствовал увеличению молярного коэффициента экстинкции, а также повышал время жизни электронов, вводимых в зону проводимости полупроводника⁹⁴. Для предотвращения агрегации красителя в структуру тиофенового π -спейсера была введена *н*-гексильная группа. Так, например, в этой лаборатории был получен бензо[*c*][1,2,5]тиадиазольный краситель **DIA9** (рис. 31).



Длинноволновый максимум поглощения для **DIA9** располагался в районе 478 нм (гипсохромный сдвиг относительно рассмотренных выше аналогов), его молярный коэффициент экстинкции составлял $29.00 \cdot 10^3$ M⁻¹·cm⁻¹ (ниже чем для **ZXY-1**, но выше, чем для **LY-S** и **LY-8**). В этом случае наблюдалась оптимизация энергетических уровней, приводящая к уменьшению ширины запрещенной зоны до 2.08 эВ. При этом было зафиксировано улучшение фотовольтаических характеристик для ячейки на основе этого красителя, эффективность устройств составила 5.20%.

1.8.3. Фотосенсибилизаторы на основе индолиновых блоков

Другим донорным блоком, который вводят в структуру типа D-A- π -A', является индолин (1,2,3,3а,4,8b-гексагидроциклопента[b]индол). К его преимуществам стоит отнести нелинейность, а также простоту функционализации, которая позволяет вводить разнообразные заместители по атому азота. Например, включение в структуру арильных фрагментов (как правило, *n*-толильных) приводит к повышению донорности субъединицы, препятствует процессам агрегации и π - π -стекинга.

Одни из первых структур органических красителей дизайна D-A- π -A' на основе индолинового донорного блока – **WS-2** и **WS-6** - были получены в лаборатории Жу (рис.32)⁹⁵. В качестве заместителя при азоте использовался *n*-толильный заместитель, а в качестве π -спейсеров - тиофен и 3-гексилтиофен.



WS-2: X = H5.07 %WS-6: $X = C_6 H_{13}$ 6.85 %

Рисунок 32

Электронные спектры поглощения двух соединений, В целом, были похожи. Дальневолновый максимум для WS-2 был сдвинут гипсохромно относительно максимума красителя WS-6 на 1 нм (546 нм против 547 нм). При этом было замечено, что введение гексильной цепи в структуру π-спейсера приводило к увеличению молярного коэффициента экстинкции (с 20.40·10³ М⁻¹·см⁻¹ для WS-2 до 23.50·10³ М⁻¹·см⁻¹ для WS-6). Интересно также было сопоставить электронные спектры поглощения WS-2, а также его аналогов, содержащих трифениламиновый (S1) и *N*-бутилкарбазольный (ZXY1) донорные блоки. В этом плане *N*-замещенного 1,2,3,3а,4,8b-гексагидроциклопента[b]индола краситель на основе демонстрировал существенный батохромный сдвиг (на 52 нм и 60 нм, соответственно), однако показывал наименьшее среди трех рассматриваемых веществ значение є. При этом введение индолинового донорного блока в структуру способствовало сокращению ширины запрещенной зоны до 2.00 и 2.06 эВ для WS-2 и WS-6, соответственно.

Наилучшие результаты продемонстрировала СКСЯ на основе **WS-6**, ее фотовольтаическая эффективность составила 6.85%, в то время как устройство с **WS-2** показало лишь 5.07%. Ученые связывали это с тем, что наличие в структуре π -спейсера гексильного заместителя способствовало уменьшению процесса агрегации красителя на поверхности TiO₂, что, вероятно, снижало фотовольтаические характеристики **WS-2**. Также авторами статьи было показано, что добиться более высоких значений КПД солнечных батарей на основе веществ типа **WS** можно путем повышения толщины проводящего слоя (с 8 до 12 µм) и использования дезоксихолевой кислоты (DCA) в качестве соадсорбента. В таких условиях удалось повысить эффективность ячеек с **WS-2** и **WS-6** до 6.78 и 7.23%, соответственно.

Тем же ученым удалось поднять эффективность солнечной ячейки путем добавления в структуру **WS-6** еще одного тиофенового звена (рис. 33)³³.



Расширение π -системы приводило к гипсохромному сдвигу дальневолнового максимума поглощения (на 9 нм относительно **WS-6**), а также к уменьшению молярного коэффициента экстинкции (на $2.70 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сm}^{-1}$). Изменения энергетических уровней граничных орбиталей были минимальными, ширина запрещенной зоны составила 2.05 эВ. При этом эффективность СКСЯ на основе **WS-9** была выше аналога – 7.63%. Это значение было увеличено до 8.99% путем добавления хенодеоксихолевой кислоты (CDCA) в качестве соадсорбента.

Помимо варьирования π-спейсерных блоков коллектив Жу исследовал замену заместителей при азоте в донорном фрагменте фотосенсибилизаторов с целью повышения некопланарности

структуры и избежания процессов π - π -стекинга, сильно понижающих эффективность СКСЯ. В лаборатории были получены красители **WS-92** и **WS-95**, отличающиеся друг от друга π -спейсерами (рис. 34)⁹⁶. В качестве заместителя в индолиновом блоке использовался *N*-гексилкарбазол, что должно было значительно повысить донорность структуры.



Введение дополнительного карбазольного блока в структуру красителя привело к небольшому батохромному сдвигу дальнего максимума поглощения (на 4 нм), а также повышению молярного коэффициента экстинкции на $1.10 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ относительно **WS-2**. Замена тиофена на диоктилзамещенный 4*H*-циклопента[2,1-b:3,4-b']дитиофеновый блок способствовало смещению в дальневолновую область максимума поглощения (на 20 нм относительно **WS-92**), а также существенному возрастанию є вплоть до 49.07 · 10³ M⁻¹ · см⁻¹. Усложнение донорного блока приводило к уменьшению ширины запрещенной зоны до 1.72 и 1.76 эВ для **WS-92** и **WS-95** соответственно. Вышеупомянутые тенденции отразились на фотовольтаических характеристиках СКСЯ. Эффективность устройства на основе **WS-92** составила 5.13% (что на 0.06% выше значения для **WS-2**), а КПД ячейки с **WS-95** достиг значения в 7.69%. Ученые отметили, что при сосенсибилизации **WS-95** с красителем **S2**, поглощающим в коротковолновой области и, таким образом, увеличивающим рабочую область ячейки, удалось обеспечить фотовольтаическую эффективность на уровне 9.18%.

В литературе известны высокоэффективные индолиновые фотосенсибилизаторы не только на основе бензо[*c*][1,2,5]тиадиазольного акцептора, но и, например, на основе 3,4-диарилхиноксалиновых блоков. Получение серии таких веществ также проводилось в китайской лаборатории Тиана. В 2012 году были получены красители **IQ1** и **IQ2**⁹⁷ (рис. 35), отличающиеся алкоксизаместителями. Эти фотосенсибилизаторы сравнивались с аналогами, полученными на основе трифениламинового донора – **TQ1** и **TQ2**.



Замена бензо[*c*][1,2,5]тиадиазольного блока в WS-2 на хиноксалиновый приводила к гипсохромному сдвигу дальних максимумов поглощения (на 25 и 23 нм для IQ1 и IQ2,

соответственно). При этом при переходе от WS-2 к IQ1 наблюдалось уменьшение молярного коэффициента поглощения (до $18.70 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сm}^{-1}$), а при переходе к IQ2, наоборот, был заметен небольшой рост (до $21.90 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сm}^{-1}$). При замене трифениламинового звена в красителях TQ на индолиновое звено электронные спектры поглощения уширялись в видимой области, а пик поглощения смещался в красную область почти на 50 нм примерно с 470 до 520 нм, при этом на $2.30-4.50 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сm}^{-1}$ увеличивался и молярный коэффициент поглощения. Замена трифениламинового донора в фотосенсибилизаторах TQ на индолиновый в соединениях IQ приводил к понижению энергий ВЗМО и НСМО, а также к сокращению ширины запрещенной зоны (от 2.16 и 2.18 эВ для TQ1 и TQ2, соответственно, до 1.98 и 1.97 эВ для IQ1 и IQ2, соответственно).

При переходе от соединений **TQ** к веществам **IQ** наблюдалось и улучшение фотовольтаических характеристик ячеек на их основе: увеличивались значения J_{sc} и V_{oc} , что приводило к более высоким значениям КПД (6.24% для **IQ1** против 5.19% для **TQ1**; 8.50% для **IQ2** против 7.08% для **TQ2**). Также авторы особо отмечали свойства октильных групп, которые препятствовали агрегации красителя и приводили к увеличению эффективности СКСЯ примерно на 2%. Кроме того, устройства на всех упомянутых веществах **IQ1-2**, **TQ1-2** превзошли по эффективности ячейку на основе **WS-2**.

Тем не менее, дальнейшие исследования ученых в сфере хиноксалиновых красителей показали, что для достижения высоких фотовольтаических характеристик не обязательно вводить длинные алкокси-заместители во внутренний акцепторный блок. В лаборатории Тиана были получены фотосенсибилизаторы **IQ4-5**⁹⁸, **IQ8**⁹⁹, **IQ21**¹⁰⁰ с фенилзамещенным хиноксалиновым акцептором (рис. 36).



Рисунок 36

В электронных спектрах поглощения серии IQ4-5 наблюдался батохромный сдвиг дальневолнового максимума относительно максимумов серии **IQ1-2,8** на 5-10 нм, при этом был зафиксирован существенный рост ε (27.30·10³ M⁻¹·см⁻¹ для **IQ4**, 27.70·10³ M⁻¹·см⁻¹ для **IQ5**, 30.50·10³ М⁻¹·см⁻¹ для **IQ8**). Сильный батохромный сдвиг до 557 нм и увеличение молярного $66.60 \cdot 10^3$ M⁻¹ · cm⁻¹ коэффициента экстинкции до было зафиксировано при замене тиофенсодержащих π-мостиков на диоктилзамещенный 4*H*-циклопента[2,1-b:3,4-b']дитиофен (**IO21**). Это повлияло на улучшение фотовольтаических характеристик на основе 3,4-дифенилхиноксалиновых фотосенсибилизаторов: ученым удалось добиться эффективности в 9.24% для IQ4, 8.65% для IQ5, 7.09% для IQ8, 9.0% для IQ21. Максимальное значение КПД было зафиксировано для ячейки с IQ21, сосенсибилизированной красителем S2 – 10.4%. Наблюдаемую закономерность можно было объяснить тем, что введение алкоксигрупп в хиноксалиновый блок приводило к понижению его акцепторности, что влекло за собой ухудшение способности к светопоглощению красителей. При этом было замечено, что

постепенное усложнение строения π-спейсера, входящего в структуру красителя, способствовало уменьшению ширины запрещенной зоны: в ряду **IQ4 - IQ5 - IQ8 - IQ21** ее величина убывала с 2.09 эВ до 1.92 эВ.

Поскольку межфазный перенос заряда является одним из важнейших процессов в работе солнечных батарей и определяет фотовольтаические характеристики устройств, то важно учесть факторы, влияющие на его протекание. В частности, было показано, что уплощение донорных блоков способно значительно улучшить эффективность переноса заряда¹⁰¹. Тем не менее это изменение в структуре могло негативно сказаться на агрегации красителя, поэтому необходимо было вводить алкильные цепи в структуру фотосенсибилизатора. С увеличением планарности и добавлением алкильных заместителей, как правило, межфазные процессы переноса заряда, включая ввод электронов, регенерацию красителя и зарядовую рекомбинацию, оптимизируются. Стоит отметить, что включение в структуру чрезмерно длинных цепей имеет обратный эффект, поэтому при дизайне новых фотосенсибилизаторов важно находить компромисс.

Ученые из лаборатории Лиу¹⁰², стремясь к повышении планарности донора, получили ряд красителей на основе сложного циклического донора на основе индолина **CS-32-34**, различающихся размером алкильных цепей в донорном фрагменте, при этом в качестве объекта для сравнения был синтезирован и фотосенсибилизатор на основе *n*-толил-1,2,3,3а,4,8b-гексагидроциклопента[*b*]индола – **CS-31** (рис. 37).



Рисунок 37

При переходе от красителя **CS-31** к веществам на основе более сложного донора **CS-32-34** в электронных спектрах поглощения наблюдалось батохромное смещение дальних максимумов на 15-32 нм. В этом же ряду фиксировался и рост молярного коэффициента экстинкции, причем чем длиннее алкильные цепи в доноре, тем выше є $(22.30 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \text{ для CS-32}, 25.50 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для **CS-33**, 26.10 · 10³ M⁻¹ · см⁻¹ для **CS-34**). Фотовольтаические характеристики солнечных ячеек на основе красителей серии **CS** улучшались с переходом от **CS-31** к **CS-33** (рост от 6.73% к 8.38%), что связано с усилением планарности донора и увеличением алкильных цепей. Тем не менее при переходе от солнечной ячейки с **CS-33** в качестве фотосенсибилизатора к СКСЯ на основе **CS-34** фиксировалось небольшое падение значений J_{sc} и V_{oc} , что сказывалось на понижении КПД с 8.38 до 8.08%. Авторы объясняли это тем, что чересчур длинные октильные заместители способствовали увеличению объема молекул, в результате чего наблюдалось сокращение покрытия красителем ячейки, что негативно отражалось на ее свойствах.

1.8.4. Фотосенсибилизаторы на основе фенотиа(окса)зиновых доноров

Фенотиазиновые донорные блоки и их кислородсодержащие аналоги также часто используются в качестве донорных фрагментов в структурах органических красителей. К их достоинствам относят низкую стоимость, экологичность, а также легкость функционализации
структуры^{103,104}. Благодаря наличию насыщенных электронами атомов серы (кислорода) и азота эти вещества обладают хорошими донорными характеристиками, вставая в один ряд с трифениламином и карбазолом. Объемная трехмерная типа «бабочки» структура этих соединений способствует предотвращению π - π -стекинга и агрегации красителя на поверхности полупроводника. Кроме того, для фенотиазиновых доноров характерна расширенная система π -сопряжения, усиливаемая жесткостью структуры¹⁰⁵.

Известен широкий ряд фотосенсибилизаторов дизайна D-D-A- π -A', в которых фенотиазиновый блок является связующим звеном между донором (трифениламиновым¹⁰⁶ или карбазольным¹⁰⁷) и акцептором. Эти соединения в рамках данного обзора рассмотрены не будут, здесь будут упомянуты лишь примеры красителей D-A- π -A', в которых эти блоки используются заметно реже.

Например, в лаборатории Сана¹⁰⁸ было получено вещество **JH307** на основе бензо[*c*][1,2,5]тиадиазольного донора, в качестве заместителя при атоме азота был выбран *н*-бутильный радикал (рис. 38). Стоит отметить, что **JH307** являлся структурным аналогом рассмотренных ранее **WS-2** и **S1**, таким образом можно было оценить эффективность доноров относительно друг друга.



Замена трифениламинового донора в **S1** на фенотиазиновый блок привело к сдвигу максимума, соответствующего ICT в электронном спектре поглощения, на 7 нм (до 498 нм). При этом максимум красителя **WS-2** был сдвинут батохромно относительно **JH307** на 35 нм. Что касается молярного коэффициента экстинкции, то его значение росло в ряду **JH307** - **WS-2** - **S1** (от $16.20 \cdot 10^3$ до $27.50 \cdot 10^3$ M⁻¹·cm⁻¹). По величине ширины запрещенной зоны краситель **JH307** был близок к **WS-2**, энергетическая щель составляла 2.01 эВ. При этом введение в структуру фотосенсибилизатора фенотиазинового блока способствовало увеличению J_{sc} , V_{oc} , что приводило к более высоким значениям КПД ячеек. Так, эффективность СКСЯ на основе **JH307** достигла значения в 6.4% (против 3.77% для **S1** и 5.0% для **WS-2**).

Эффективные красители на основе фенотиазина и феноксазина были получены научным коллективом Чандрасехарама в 2016 году¹⁰⁹. В структуру доноров были вовлечены разветвленные децильные заместители для предотвращения процесса агрегации красителя на поверхности диоксида титана. В роли акцепторов были использованы бензотиазольные блоки (рис. 39).



Рисунок 39

При анализе электронных спектров поглощения красителей серии MCG было замечено, что при замене атома серы на кислород в фенотиазиновом цикле наблюдался слабый батохромный сдвиг максимумов на 2-8 нм. Такая же тенденция была замечена и при переходе от тиофенового π-спейсера к фурановому, в этом случае величина сдвига увеличивалась и составляла 26-32 нм. При этом наибольшими молярными коэффициентами экстинкции обладали вещества MCG1 $(45.12 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1})$ и **МСС4** (83.09 $\cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Красители на основе фуранового π -спейсера имели меньшую ширину запрещенной зоны (2.05 и 2.03 эВ для MCG1 и MCG2, соответственно), чем их тиофеновые аналоги (2.10 и 2.12 эВ для МССЗ и МССЗ). Максимальная фотовольтаическая эффективность СКСЯ была достигнута использовании при фотосенсибилизаторов на основе фенотиазина (6.46% для МСС4 и 5.73% для МСС2). КПД устройств с феноксазиновыми аналогами составили 5.71% для MCG3 и 4.52% для MCG1. В целом, красители на основе тиофенового π-спейсера оказались более эффективными по сравнению с фурановыми аналогами.

Достичь высоких фотовольтаических эффективностей в сфере фенотиазиновых красителей удалось ученым из лаборатории Дженга (рис. 40)¹¹⁰. В качестве заместителя при атоме азота использовался *н*-гексильный радикал, кроме того, к донору был присоединен объемный n-(2-этилгексилокси)фенильный фрагмент, который должен был повысить донорность фенотиазина и препятствовать процессам π - π -стекинга и агрегации молекул. Также в структуру красителя был внедрен объемный π -спейсер, 4-(гептадекан-9-ил)-4*H*-дитиено[3,2-*b*:2',3'-*d*] пиррол, который по мнению авторов, должен был усилить π -сопряжение и улучшить фотовольтаические характеристики веществ.



Рисунок 40

Оба красителя продемонстрировали отличную способность к светопоглощению. Дальний максимум в электронных спектрах поглощения для бензо[c][1,2,5]тиадиазольного красителя находился при 543 нм, его хиноксалиновый аналог был смещен гипсохромно на 22 нм. При этом молярный коэффициент экстинкции фотосенсибилизатора **JY55** ($\varepsilon = 63.10 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сm}^{-1}$) был выше, чем у **JY54** ($\varepsilon = 60.80 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сm}^{-1}$), а ширина запрещенной зоны бензо[c][2,1,3]тиадиазольного красителя меньше (2.01 эВ), чем для хиноксалинового аналога (2.11 эВ). Введение в структуру сильных акцепторных блоков привело к расширению области светопоглощения, смещенную в красную область, что отразилось в более высоких значениях J_{sc} (19.18 мА·см⁻² для **JY55**, 19.46 мА·см⁻² для **JY54**). В то же время включение в акцепторный блок длинных алкильных цепей способствовало повышению значения V_{oc} для **JY55** (829 мВ) относительно бензо[c][1,2,5]тиадиазольного фотосенсибилизатора **JY54** (760 мВ). Фотовольтаическая эффективность ячейки на основе **JY54** составила 9.25%, а для устройства на **JY55** – и вовсе 10.06%.

1.8.5. Фотосенсибилизаторы на основе других донорных блоков

Выше были рассмотрены фотосенсибилизаторы на основе наиболее популярных структурных блоков, в этом разделе речь пойдет про более редкие структуры.

1.8.5.1. Доноры, не содержащие атомов азота

Упомянутые в разделах выше доноры объединяет наличие в них атомов азота, по которым структуры могут быть легко модифицированы путем введение реакцией нуклеофильного замещения или сочетанием по Бухвальду-Хартвигу. Однако в литературе описаны красители дизайна D-A- π -A', которые построены на основе не содержащих атомов азота донорных аналогов.

Так, например, в лаборатории Вонга, было получено два красителя на основе дибутилфлуорена **F2** и **F3**, являющегося аналогом карбазола. В статье ученых¹¹¹ было проведено сравнение свойств этих соединений и их аналога – **F4**, фотосенсибилизатора с триариламиновым донором (рис. 41).



При замене триариламинового донора на флуореновый наблюдался небольшой батохромный сдвиг дальнего максимума поглощения (с 393 до 398 нм), а также уменьшение ε (с 25.62·10³ до 20.26·10³ M⁻¹·см⁻¹). При переходе от битиофенового π -мостика (**F3**) на тиофеновый спейсер (**F2**) наблюдался сильный гипсохромный сдвиг (до 366 нм), а также уменьшение практически вдвое молярного коэффициента экстинкции (10.22·10³ M⁻¹·см⁻¹). Таким образом, ε возрастал в ряду **F2-F4**. В точно такой же последовательности наблюдалось уменьшение ширины запрещенной зоны (с 2.26 до 2.14 эВ) и улучшение фотовольтаических характеристик устройств: наилучшее значение КПД было зарегистрировано для СКСЯ на основе триариламинового производного **F4** (4.71%), аналогичный показатель для флуоренового аналога **F3** составил 4.06%.

В лаборатории Векарии¹¹² в 2019 году были получены красители дизайна D-A- π -A', в которых в качестве донорных блоков были использованы антрацен (**B1**) и пирен (**B3**) (рис.42).



Рисунок 42

При переходе от пиренового донора к антраценовому наблюдался небольшой батохромный сдвиг на 8 нм (с 508 до 516 нм), также фиксировался и рост коэффициента экстинкции с $28.00 \cdot 10^3$ к $31.24 \cdot 10^3$ М⁻¹·см⁻¹. Аналогичная тенденция была видна и при рассмотрении фотовольтаических характеристик ячеек на основе этих красителей: устройство с **B1** обладало более высокими значениями J_{sc} , V_{oc} , чем ячейка с **B3**, что закономерно приводило к росту фотовольтаической эффективности (5.05% для **B3** против 5.68% для **B1**). При этом ширина запрещенной зоны этих фотосенсибилизаторов довольна велика: 3.12 эВ для **B1** и 3.39 эВ для **B3**. Стоит отметить, что добиться высоких значений фотовольтаических характеристик авторам удалось за счет использования кобальт-содержащего окислительно-восстановительного электролита на основе [Co(bpy)₃]^{2+/3+}. Также ученые подчеркивают, что эффективность ячейки с **B3** удалось поднять до 6.68% путем добавления в устройство CDCA в качестве соадсорбента.

В одной из публикаций Гретцеля объемный тетратиафульвален отмечался в качестве перспективного блока для фотовольтаики, благодаря высоким донорным свойствам и термической стабильности¹¹³. Вдохновившись этим, индийский коллектив под руководством Гирибабу¹¹⁴ синтезировал два фотосенсибилизатора **G7** и **G9** дизайна D-A- π -A' на основе этого донора (рис. 43).



Рисунок 43

Относительно красителей на основе многих других донорных блоков полученные фотосенсибилизаторы демонстрировали более узкую область поглощения: дальний максимум в электронных спектрах для G7 был расположен при 442 нм, а замена анкерной группы приводила к гипсохромному сдвигу до 478 нм. Молярный коэффициент поглощения для G7 составлял 16.99·10³ M⁻¹·cm⁻¹, в то время как для G9 эта величина была выше – 21.52·10³ M⁻¹·cm⁻¹. При этом оба соединения обладали близкими значениями ширины запрещенной зоны (2.35 эВ для G7 и 2.33 эВ для G9). В отличие от большинства публикаций, в этом случае солнечные ячейки, сенсибилизированные красителем G9, содержащим в качестве анкерной группы остаток роданин-3-укусной кислоты, продемонстрировали более высокую эффективность (6.0%) по

сравнению с красителем **G7**, в котором в качестве концевой группы использовался остаток цианакриловой кислоты (5.38%).

1.8.5.2. Фотосенсибилизиаторы на основе кумарина

Многие соединения на основе кумарина представляли собой перспективные органические материалы для использования в области фотовольтаики, благодаря их флуоресцентным свойствам в области видимого света, высоким квантовым выходам и отличной растворимости. Включение в структуру фотосенсибилизаторов этого фрагмента приводило к хорошему фотоотклику в видимой области спектра, оптимизировало положение граничных орбиталей и повышало стабильность соединений под воздействием излучения^{115,116}.

На основе этого блока был получен ряд фотосенсибилизаторов дизайна D- π -A', однако он довольно редко использовался в качестве доноров в структурах D-A- π -A'. В литературе было описано лишь несколько примеров таких соединений. В частности, в лаборатории Кима¹¹⁷ был осуществлен синтез двух красителей **НКК-СМ4** и **НКК-СМ5** на основе бензо[*c*][1,2,5]тиадиазольного акцептора (рис. 44).



Рисунок 44

Поскольку оба вещества близки по строению, они имели схожие электронные спектры поглощения с дальним максимумом в районе 507-520 нм и молярным коэффициентом экстинкции в $31.00 \cdot 10^3$ M⁻¹·cm⁻¹. При переходе от **НКК-СМ4** к **НКК-СМ5** наблюдалось уменьшение ширины запрещенной зоны с 2.12 до 2.05 эВ. При этом использование тиофенового π -спейсера в структуре оказалось более выгодным, чем 3,4-этилендиокситиофенового: ячейки на основе **НКК-СМ4** продемонстрировали эффективность в 4.82%, в то время как КПД устройства с **НКК-СМ5** составило лишь 3.93%. Авторы отметили, что при использовании CDCA в качестве соадсорбента удавалось поднять вышеупомянутые значения до 5.97 и 5.03% для **НКК-СМ4** и **НКК-СМ5** соответственно.

Другие кумарин-содержащие фотосенсибилизаторы были получены научным коллективом Гао¹¹⁸. В данном случае в качестве донора выступал 7-(диэтиламино)-2*H*-хрономен-2-он (рис.45). Красители **ZXY-а** и **ZXY-b** отличались друг от друга концевыми анкерами: в первом случае использовался остаток цианакриловой кислоты, а во втором – остаток роданин-3-уксусной кислоты.



Рисунок 45

Дальневолновый максимум поглощения, соответствующий внутримолекулярному переноса заряда, для соединения **ZXY-а** располагался в области 460 нм с $\varepsilon = 23.43 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Замена анкерной группы на более разветвленную привела к батохромному сдвигу максимума на 29 нм, а также увеличению коэффициента экстинкции на 46%, до 34.17 \cdot 10^3 M⁻¹ · cm⁻¹. В фотовольтаических характеристиках ячеек на основе данных красителей, несмотря на схожесть структур, наблюдались существенные различия. При переходе от **ZXY-a** к **ZXY-b** фиксировалось сильнейшее ухудшение характеристик (например, падение плотности тока короткого замыкания с 9.79 до 0.96 мА · cm⁻²), что приводило к уменьшению КПД устройств с 4.78% (**ZXY-a**) до 0.33% (**ZXY-b**). Авторы статьи отмечали, что ухудшение параметров может быть связано с наличием метиленовой группы между карбоксильной группой и роданиновом циклом, что приводило к нарушению электронного сопряжения всей молекулы в целом, выражающемуся в ослаблении электронной плотности и ухудшении введения электронов в зону проводимости TiO₂¹¹⁹.

1.8.5.3. Фотосенсибилизаторы на основе доноров с большими π-сопряженными системами

В литературе также описано несколько фотосенсибилизаторов дизайна D-A-π-A', содержащих в своей структуре объемные донорные блоки сложного строения, состоящих из конденсированных ароматических колец.

Например, в лаборатории Тиана были синтезированы два красителя DDC2 и DDC4¹²⁰ на основе 5,7-дигексил-6,12-дифенил-5,7-дигидроиндоло[2,3-b]карбазола (DDC), отличающихся друг от друга π-мостиками (рис. 46). Ученые объясняли выбор такой сложной структуры рядом факторов. Во-первых, основываясь на эффективности карбазола в качестве донора, авторы публикации решили использовать блок на основе двух сочлененных карбазольных блоков, что, по мнению научной группы, должно было повысить донорность красителей. Во-вторых, две слитые воедино карбазольные единицы представляли собой большую π -плоскость, которая могла фотостабильность усилить соответствующих фотосенсибилизаторов. Эффективное π -сопряжение должно было повысить величину молярного коэффициента экстинкции. В-третьих, введение двух алкильных цепей было способно повысить растворимость красителя, а способность к свободному вращению двух фенильных колец вблизи индоло[3,2-b]карбазольного цикла должна была препятствовать процессу агрегации. Кроме того, ученые отмечали простоту синтеза и очистки этого донорного блока.



Рисунок 46

Введение в структуру красителя блока DDC приводило к батохромному сдвигу дальнего максимума поглощения относительно трифениламинового аналога S1 до 522 нм. Однако дальний максимум для *N-n*-толил-замещенного 1,2,3,3а,4,8b-гексагидроциклопента[*b*]индольного производного WS-2 был сдвинут в красную область чуть более сильно (533 нм). Использование сложного донорного блока действительно приводило к резкому увеличению значений є. Величина молярного коэффициента достигла 56.30·10³ М⁻¹·см⁻¹ для DDC2 и 59.50·10³

 $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ для **DDC4**. Оба соединения имели близкие значения ширины запрещенной зоны: 1.91 эВ для **DDC2** и 1.94 эВ для **DDC4**. Эффективность солнечных батарей на основе **DDC2** составила 5.55%, а замена тиофенового π -спейсера на тиенотиофеновый приводила к росту этой величины до 6.40%. Все эти значения немного превосходили КПД устройств для красителей, содержащих более простые доноры (**WS-2** и **S1**).

Два других эффективных бензо[*c*][2,1,3]тиадиазольных фотосенсибилизатора **JY45** и **JY46** были получены в лаборатории Дженга (рис. 47)¹²¹. В своей работе ученые использовали замещенный триазатруксен, который показал высокие донорные свойства в предыдущих исследованиях¹²¹ научного коллектива. DFT-расчеты демонстрировали, что этот синтетический блок обладал жесткой планарной структурой, что благоприятствовало распределению электронов по периметру всей донорной системы.



Рисунок 47

Дальние максимумы в электронных спектрах поглощения лежали в более синей области относительно большинства рассмотренных ранее красителей. Максимум для **JY45** был расположен при 464 нм, замена концевого анкера на остаток цианакриловой кислоты приводил к батохромному сдвигу на 33 нм. При этом значение ε для **JY45** в 1.16 раза превышало аналогичную величину для **JY46** (34.40·10³ против 29.50·10³ M⁻¹·см⁻¹). Замена анкерной группы в **JY45** на остаток цианакриловой кислоты приводила к существенному уменьшению ширины запрещенной зоны с 2.09 до 1.82 эВ. При этом фотовольтаическая эффективность ячейки на основе **JY46** (7.26%) превышала КПД для устройства с **JY45** (6.50%), что по-видимому, объяснялось использованием более эффективной анкерной группы.

Попытка повысить эффективность красителя **JY45** была предпринята в лаборатории Чена в 2017 году¹²². Ученые синтезировали фотосенсибилизатор **C1** (рис. 48), в котором в качестве донорного блока был использован замещенный дитиеноциклопентакарбазол. Этот блок ранее активно использовался для получения органических полимерных полупроводников в органических солнечных ячейках (OSCs)¹²³, а также в OFET-транзисторах¹²⁴ благодаря сильной донорной природе и настраиваемой модульной структуре.



Замена донорного блока в **JY45** на дитиеноциклопентакарбазол привела к небольшому гипсохромному сдвигу дальнего максимума поглощения на 9 нм (до 516 нм). При этом оба соединения имели довольно схожие значения ε (34.60·10³ M⁻¹·cm⁻¹ для C1 и 34.40·10³ M⁻¹·cm⁻¹ для **JY45**). Краситель C1 имел наименьшую ширину запрещенной зоны среди всех рассмотренных ранее фотосенсибилизаторов 0.54 эВ. СКСЯ на основе C1 продемонстрировали более низкие значения J_{sc} и V_{oc} по сравнению с батареями, изготовленными на основе **JY45**, что привело к снижению величины КПД до 6.20%. Тем не менее, при соадсорбции с CDCA удалось добиться более высокой эффективности в 6.75%.

1.8. Заключение

На сегодняшний день в литературе описано множество безметалльных органических фотосенсибилизаторов, одной из перспективных групп среди которых являются соединения дизайна D-A-π-A'. К главным достоинствам таких структур следует отнести повышенные коэффициенты экстинкции и высокую фотостабильность. Как видно из данного литературного обзора, варьирование блоков, входящих в структуру красителя, оказывает существенное влияние на способность веществ к светопоглощению, положение граничных орбиталей и величину ширины запрещенной зоны. Все это приводит к изменению фотовольтаических характеристик СКСЯ. В частности, важную роль играют донорные блоки, от свойств которых зависит положение ВЗМО. Геометрия, легкость функционализации, жесткость этих блоков и коммерческая доступность прекурсоров для их синтеза также являются крайне важными особенностями при выборе того или иного донора для получения красителей. Несмотря на то, что в литературе известен ряд фотосенсибилизаторов на основе триарил/диариламинов, карбазолов, индолинов, фенотиа(окса)зинов, поиск новых электронодонорных блоков для органических красителей является важной и актуальной задачей. В частности, большой интерес могут представлять жесткие непланарные структуры 1,2,3,3а,4,8b-гексагидроциклопента[b]индолов, 2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-карбазолов и их 1,4-метанокарбазольных аналогов. Введение разветвленных объемных алкильных и арильных заместителей по атому азота в вышеупомянутые структурные блоки должно препятствовать нежелательным процессам агрегации красителя на поверхности полупроводника и *π*-*π*-стекингу, тем самым способствуя улучшению фотовольтаических характеристик СКСЯ.

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ*

Данный раздел диссертации посвящен синтезу новых электронодонорных блоков, последующему получению красителей дизайна D-A-π-A' для создания СКСЯ на их основе и изучению фотофизических и фотоэлектронных свойств полученных солнечных батарей. Кроме того, отдельно рассмотрено получение красителей дизайна D-A-D и π-A-π, находящих свое применение в органических светодиодах и изучение их фотофизических свойств. Также в ходе работы исследованы свойства производных малоизученного литературе В бензо[*d*][1,2,3]тиадиазола, являющегося используемого акцептора изомером часто бензо[*c*][2,1,3]тиадиазола.

Синтез красителей для сенсибилизированных красителем солнечных ячеек и органических светодиодов

Основная задача данной работы заключается в синтезе новых электронодонорых блоков для фотосенсибилизаторов дизайна D-A-π-A'. Согласно литературным данным^{88,125}, получение красителей такого типа сводится к синтезу реакционноспособных блоков, которые последовательно вводятся в реакции кросс-сочетания друг с другом (как правило, реакции Сузуки, Стилле или прямого СН-присоединения). Подобная синтетическая схема используется и в рамках данной диссертационной работы: вначале осуществляется синтез бороновых эфиров (D-B(OR')₂) новых донорных блоков (схема 1, строка 1), которые в дальнейшем вводятся в реакции кросс-сочетания по Сузуки с дибромпроизводными внутренних акцепторов А (схема 1, строка 2). В качестве побочных продуктов в этой реакции наблюдается образование бис-аддуктов строения D-A-D, которые могут быть использованы в органических светодиодах. Моно-аддукт строения D-A-Br вводится в кросс-сочетание с π-спейсерами для получения продуктов типа D-A-π-A'. Заключительной стадией данной схемы синтеза органических фотосенсибилизаторов являются реакция конденсации Кневенагеля с трет-бутиловым эфиром цианакриловой кислоты последующий кислотный гидролиз ДО соответствующих цианакриловых И кислот (схема 1, строка 3).



Схема 1

^{*} В этой главе используется независимая нумерация схем и рисунков.

2.1. Синтез новых электронодонорных блоков

С целью получения бороновых эфиров донорных блоков для введения их в реакции кросссочетания по Сузуки с дибромпроизводными акцепторов и дальнейшего синтеза целевых фотосенсибилизаторов. нами разработана многосталийная была синтетическая последовательность. Она включает в себя создание гетероциклической системы, введение алкильного или арильного заместителей у атома азота индолинового цикла, бромирования и борирования. Основываясь на литературных данных, в качестве электронодонорных соединений в рамках данной диссертации было решено использовать практически неописанные в литературе *N*-алкил- и *N*-арилзамещенные производные 1,2,3,3а,4,8b-гексагидроциклопента[*b*]индолов, 2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-карбазолов и их 1,4-метанокарбазольных аналогов. Введение этих геометрически жестких и нелинейных блоков в структуру фотосенсибилизаторов могло привести к оптимизации положения граничных орбиталей и улучшению способности веществ к светопоглощению, а введение объемных заместителей по атому азота пиррольного цикла могло препятствовать π - π -стекингу между молекулами, а также агрегации соединений на поверхности TiO₂.

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

Расширение ряда донорных производных 1,2,3,3а,4,8b-гексагидроциклопента[*b*]индола мы начали с варьирования заместителей при атоме азота индолинового цикла: *n*-толильный заместитель описанного в литературе боронового эфира 4-(*n*-толил)-гексагидроциклопента[*b*]индола (**ба**) был заменен на *N*-2-этилгексильный и *N*-бензильный (**бb** и **6с**, соответственно) (рис.1).



Синтез боронового эфира 4-(*n*-толил)-гексагидроциклопента[*b*]индола **6a** был проведен по литературным методикам^{126,127}, исходя из коммерчески доступных фенилгидразина **1** и циклопентанона (схема 2). Конденсация по Фишеру между ними протекала в кислой среде с образованием 1,2,3,4-тетрагидроциклопента[*b*]индола **2a** с высоким выходом. Продукт **2a** был введен в реакцию гидрирования двойной связи действием NaBH₃CN в уксусной кислоте при комнатной температуре, что позволило получить гексагидроциклопента[*b*]индол **3a**. Последний был использован в реакции арилирования по Бухвальду-Хартвигу: синтез протекал в среде *o*-ксилола, в качестве основания применяли Cs₂CO₃, а в роли катализатора выступал Pd(OAc)₂. Кипячение в течение нескольких часов приводило к образованию 4-(*n*-толил)-1,2,3,3а,4,8b-гексагидроциклопента[*b*]индол **5a**.





Проведение реакции борирования 7-бром-гексагидроциклопента[b]индола 5а через стадию литиирования *н*-BuLi или *t*-BuLi в тетрагидрофуране с последующим взаимодействием с различными боратами (B(OMe)₃ или B(OBu)₃) не позволило получить целевой бороновый эфир 6а: конверсия практически отсутствовала даже при использовании избытка литиирующего агента (схема 3, табл.1, строки 1-6). При этом, наряду с исходным бромпроизводным 5а, нами был выделен продукт его дебромирования – 4-(*n*-толил)-1,2,3,3а,4,8b-гексагидроциклопента[b]индол 4а (табл.1, строки 2-5). Нами было проведено исследование реакции борирования по Мияуре соединения 5a с бис(пинаколато)дибором (BPin)₂ в качестве борирующего агента в полярных растворителях (диоксан или ДМФА) с использованием 3 эквивалентов ацетата калия в качестве основания. Мы показали, что при использовании в качестве каталитической системы ацетата палладия Pd(OAc)₂ с разветвленным три-(*трет*-бугил)фосфиновым лигандом (*t*-Bu)₃P наблюдается довольно низкая конверсия исходного соединения 5а, а выход целевого боронового эфира **6а** составил лишь 10 % (табл.1, строка 7). Применение Pd(dppf)Cl₂ в роли катализатора привело к незначительному улучшению результатов с повышением выхода целевого эфира 6а до 31% (табл.1, строки 8-9). Тем не менее, замена каталитической системы на Pd₂dba₃ с разветвленным 2-(дициклогексилфосфино)-2',4',6'-триизопропилбифенилом (Xphos) в роли лиганда оказалась удачной и позволила получить соединение **ба** с высоким выходом 80% (табл.1, строка 10).



Схема 3

N⁰	Бор-щий	Литии-	Катализатор,	Лиганд,	Осно-	Условия	Рез-т
	агент	рующий	мольн.%	мольн.%	вание		
		агент					
1	B(OMe) ₃	н-BuLi	-	-	-	ТГФ, -78°С	5a , 86%
	1.2 экв.	2.1 экв.				→ к.т., 12ч.	
2	B(OMe) ₃	t-BuLi	-	-	-	ТГФ, - 78°С	4a , 72%
	1.2 экв.	2.1 экв.				→к.т. , 12ч.	
3	B(OMe) ₃	<i>t</i> -BuLi	-	-	-	ТГΦ, - 78°С	5a , 20%;
	1.97 экв.	2.1 экв.				→к.т. , 12ч.	4a , 55%
4	B(OBu) ₃	н-BuLi	-	-	-	ТГФ, - 78°С	4a , 70%,
	1.97 экв.	3.0 экв				→к.т.,12 ч.	5a , 15%
5	B(OBu) ₃	<i>t</i> -BuLi	-	-	-	ТГФ, -78°С	4a , 65 %
	1.97 экв.	3.0 экв.				→к.т., 12ч.	
6	B(OBu) ₃	н-BuLi	-	-	-	ТГФ, -78°С	5a , 84%,
	3.75 экв.	3.0 экв				→к.т., 12 ч.	следы 6а
7	(BPin) ₂	-	Pd(OAc) ₂	$P(t-Bu)_3$	AcOK	ДМФА,	5a , 82%,
	2.2 экв.		6	3	3 экв.	80°С, 16 ч.	6a ,10%
8	(BPin) ₂	-	Pd(dppf)Cl ₂	-	AcOK	диоксан,	5a , 63%,
	1.2 экв.		10		3 экв.	100°С, 8 ч	6a , 25%
9	(BPin) ₂	-	Pd(dppf)Cl ₂	-	AcOK	диоксан,	5a ,59 %,
	1.2 экв.		10		3 экв.	MW: 150W,	6a , 31%
						100°С, 1ч.	
10	(BPin) ₂	-	Pd ₂ dba ₃	Xphos	AcOK	диоксан,	6a, 80%
	1.2 экв.		5	5	3 экв.	80°С, 8 ч	

Таблица 1. Оптимизация реакции борирования.

N-Алкилзамещенные производные гексагидроциклопента[*b*]индола **3a** ранее не были описаны в литературе. Наиболее очевидный путь введения алкильных заместителей к атому азота в цикле **3a** заключается в проведении реакции с алкилбромидом с использованием гидрида натрия в качестве основания в среде ДМФА по условиям, аналогичным для 9H-карбазола¹²⁸. Однако, при попытке алкилирования соединения **3a** 2-этилгексилбромидом в этих условиях не наблюдалось образования даже следов продукта, а исходное соединение **3a** было выделено с количественным выходом. Увеличение времени реакции и использование дополнительного избытка бромирующего реагента также не привело к получению соединения **4b** (схема 4).



Схема 4

Поэтому мы предположили, что предшественник соединения **3a** – производное **2a** – будет иметь более благоприятную геометрию натриевой соли для атаки разветвленным стерически нагруженным 2-этилгексилбромидом. Действительно, оказалось, что алкилирование данного субстрата в аналогичных условиях, протекало с полной конверсией исходного соединения; выход 4-(2-этилгексил)-тетрагидроциклопента[*b*]индола **7b** составил 78%. Дальнейшее гидрирование двойной связи соединения **7b** NaBH₃CN в уксуснокислой среде привело к получению 4-(2-этилгексил)-гексагидроцикло-пента[*b*]индола **4b** с хорошим выходом (схема 5).



При получении *N*-бензилзамещенного индолина **4c** нами была использована такая же последовательность реакций: алкилирование тетрагидроциклопента[*b*]индола **2a** бензилбромидом в вышеупомянутых условиях с получением 4-бензил-1,2,3,4-тетрагидроциклопента[*b*]индола **7c** и его последующее гидрирование NaBH₃CN в уксуснокислой среде с образованием целевого продукта **4c** с выходом 78% (схема 6).



Бромирование *N*-(2-этилгексил)- и *N*-бензилзамещенных гексагидроциклопента[*b*]индолов **4b**,**c** проводили бромистым водородом в среде ДМСО, согласно методике, использованной при получении бромида $5a^{126}$. Реакции протекали в течение 1 ч с полной конверсией исходных соединений, приводя к получению 7-бром-4-замещенных гексагидроциклопента[*b*]индолов **5b** и **5c** с выходами, близким к количественным (89-95%). При этом нами было показано, что бромирование соединений **4b**,**c** *N*-бромсукцинимидом в ацетоне приводило к меньшим выходам продуктов **5b**,**c** (схема 7).



Получение бороновых эфиров **6b,c** осуществлялось путем введения бром-замещенных гексагидроциклопента[*b*]индолов **5b,5c** в реакцию Мияуры в условиях, использованных для синтеза боронового эфира **6a**: бис(пинаколато)дибором в диоксане с использованием каталитической системы $Pd_2dba_3/XPhos$ (схема 8). Превращения протекали со средними выходами 55-60%, давая бороновые эфиры 1,2,3,3а,4,8b-гексагидроциклопента[*b*]индолов **6b** и **6c** (схема 8).



Таким образом, на основе 1,2,3,3а,4,8b-гексагидроциклопента[*b*]индола нами было получено три донорных блока **6а-с**, два из которых (**6b** и **6c**) являются неописанными ранее в литературе.

2.1.2. Синтез N-замещенных 2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1H-карбазолов

В литературе известно множество донорных блоков на основе *N*-замещенных 9*H*-карбазолов, в то время как область их 2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-карбазольных аналогов остается совсем неизученной. В рамках данной диссертации нами был разработан подход к неописанным ранее бороновым эфирам *N*-(*n*-толил)- и *N*-(2-этилгексил)-замещенных 2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*карбазолов **6d** и **6e** (рис.2), являющихся аналогами полученных в рамках данной диссертационной работы гексагидроциклопента[*b*]индольных соединений **6a** и **6b**.



Получение 2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-карбазола **3d** осуществляли по литературным методикам¹²⁹, исходя из фенилгидразина **1** и циклогексанона. Реакцию конденсации по Фишеру проводили в уксусной кислоте, выход тетрагидро-1*H*-карбазола **2d** составил 83%. Продукт превращения вводили в реакцию гидрирования двойной связи NaCNBH₃ в уксусной кислоте с

получением соединения **3d** с выходом 61% (схема 9)¹³⁰. Нами было показано, что при использовании в этой реакции боргидрида натрия вместо NaCNBH₃ не наблюдалось образования целевого продукта **3d**: перемешивание реакционной смеси в течение 2 суток приводило лишь к выделению субстрата. Также нами замечено, что использование генерируемого *in-situ* Zn(BH₄)₂ в данном превращении позволило получить продукт **3d** с невысоким выходом в 33% и низкой конверсией исходного соединения.



Для введения в структуру **3d** *n*-толильного заместителя и получения неописанного ранее в литературе 9-(*n*-толил)-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-карбазола **4d** нами была использована палладий-катализируемая реакция Бухвальда-Хартвига с *n*-бромтолуолом. Кипячение реакционной смеси в *o*-ксилоле в течение нескольких часов приводило к получению гексагидро-1*H*-карбазола **4d** с высоким выходом (схема 10). Условия для превращения были выбраны из патента: авторы использовали реакцию арилирования для введения *n*-толильного заместителя в структуру гексагидроциклопента[*b*]индолов¹³¹.



Схема 10

Получение N-(2-этилгексил)-замещенного гексагидро-1*H*-карбазола **4**е реакцией нуклеофильного замещения при атоме азота субстрата **3d** 2-этилгексилбромидом в ДМФА с использованием NaH в качестве основания (схема 11) ожидаемо не дало положительных результатов: даже при увеличении времени реакции и использования дополнительного избытка реагентов было количественно выделено исходное соединение **3d**. Очевидно, что вероятные причины нулевой конверсии в данном случае аналогичны приведенному выше предположению о невозможности прямого алкилирования гексагидроциклопента[*b*]индола **3a** (схема 4).



Схема 11

При этом применение синтетической схемы, в которой стадия алкилирования предшествует гидрированию, так же, как и в случае получения производных **4b**,**c**, привело к получению продукта **4e**: реакция тетрагидро-1*H*-карбазола **2d** с 2-этилгексилбромидом в среде ДМФА с

использованием NaH в качестве основания протекала с выходом 60%, а последующее гидрирование двойной связи NaBH₃CN в уксуснокислой среде позволило получить продукт **4e** с выходом 75% (схема 12).



N-Замещенные гексагидро-1*H*-карбазолы 4d и 4e были введены в реакцию бромирования, которая проводилась в условиях, аналогичных функционализации *N*-замещенных 1,2,3,3а,4,8b-гексагидроциклопента[*b*]индолов 4a-c: HBr в присутствии ДМСО (см. раздел 2.1.1.). Данные превращения протекали с высокими выходами гексагидро-1*H*-карбазолов 5d и 5e 85-88% (схема 13). Стоит отметить важность проведения этого синтеза именно при 60°С. Нами было замечено резкое снижение выхода продукта вплоть до 45% при повышении температуры, что, по-видимому, обусловлено уменьшением селективности и образованием побочных продуктов. Понижение температуры до 40°С, согласно нашим наблюдениям, приводило к неполной конверсии: по окончании реакции было выделено около 50% непрореагировавшего субстрата.

N-Замещенные 6-бром-гексагидро-1*H*-карбазолы **5d** и **5e** далее вводили в реакцию борирования по Мияуре в условиях, аналогичным функционализации бром-замещенных гексагидроциклопента[*b*]индолов **5a-с** (см. раздел 2.1.1.): превращение проводили в диоксане в присутствии каталитической системы $Pd_2dba_3/XPhos$ (схема 13). Этот метод оказался наиболее оптимальным для получения реакционных электронодонорных блоков. Нами было показано, что синтез довольно чувствителен к влаге и требовал использования абсолютных растворителей и исходных субстратов, предварительно тщательно высушенных в вакууме. В результате превращения были получены бороновые эфиры *N*-замещенных гексагидро-1*H*-карбазолов **6d** и **6e** с выходами 80 и 50%.



Таким образом, было получено два новых донорных *N*-алкилзамещенных гексагидро-1*H*-карбазолов – **6d** и **6e**, которые в дальнейшем были использованы для синтеза целевых красителей для СКСЯ.

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

Область *N*-замещенных 2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-1,4-метанокарбазолов, отличающихся от рассмотренных в предыдущем разделе структур наличием мостиковой CH₂-группы, является практически неизученной в литературе. Тем не менее, повышенная жесткость и нелинейность таких структур делают эти структурные блоки перспективными для получения эффективных красителей для СКСЯ. Поэтому одной из целей данной диссертационной работы стало изучение синтетических подходов к *N*-алкил- и *N*-*n*-толил-замещенным блокам на основе 2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-1,4-метанокарбазолов **6f-h**. В литературе описана лишь одна структура такого типа - *N*-фенил-замещенный гексагидро-1*H*-1,4-метанокарбазол **6i**¹³², метод синтеза которого был взят за основу для получения новых соединений этого ряда (рис.3).



6-Бром-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-1,4-метанокарбазол был получен на основе палладийкатализируемой реакции конденсации в среде ДМФА между норборненом **8** и 4-бром-2иоданилином **9** по литературной методике¹³² с использованием катализатора межфазного переноса – Bu4NBr. Преимуществом данного метода является возможность получения бромсодержащего продукта без дополнительной стадии бромирования (схема 14). Выход гексагидро-1*H*-1,4-метанокарбазола **2f** составил 75%.



Введение *n*-толильного заместителя в структуру **2f** осуществляли путем реакции кросссочетания по Бухвальду-Хартвигу. Однако, в отличие от условий, используемых ранее (см. раздел 2.1.2.), для данного превращения применялись литературные условия¹³², позволившие добиться получения неописанного ранее 6-бром-9-(*n*-толил)-гексагидро-1*H*-1,4-метанокарбазола **5f** с выходом 56%: синтез проводили с *n*-иодтолуолом в толуоле, в качестве основания выступал *mpem*-бутилат калия. Нами также было показано, что использование *n*-бромтолуола вместо иод-содержащего аналога приводит к резкому снижению выходов **5f** в два раза. При этом кипячение в более высококипящем o-ксилоле с применением в качестве основания Cs_2CO_3 приводило к сильному осмолению реакционной смеси, а выход **5f** составлял лишь 8% (схема 15).



Алкилирование бром-замещенного гексагидро-1H-1,4-метанокарбазола **2f** алкил-бромидами в ДМФА с использованием гидрида натрия в качестве основания в условиях, использованных для получения соединений **5b,c** и **5e** (см. разделы 2.1.1 и 2.1.2.), не привело к образованию *N*-алкил-замещенных гексагидро-1H-1,4-метанокарбазолов **6g** и **6h**: даже при увеличении времени реакции, температуры и добавлении избытка бромалканов во всех случаях был выделен субстрат (схема 16). Таким образом, поскольку синтез алкилированных производных оказался невозможным, было решено ограничиться *n*-толил-замещенным субстратом **5f**.



Полученный гексагидро-1*H*-1,4-метанокарбазол **5f** вводили в палладий-катализируемую реакцию Мияуры в условиях, использованных для синтеза бороновых эфиров **6a-e**: с бис(пинаколато)дибором в диоксане (см. разделы 2.1.1. и 2.1.2.). Выход целевого боронового эфира гексагидро-1*H*-1,4-метанокарбазола **6f** был близок к количественному и составил 95% (схема 17).



Схема 17

Таким образом, был осуществлен синтез нового структурного блока на основе N-n-толилзамещенного 2,3,4,4a,9,9a-гексагидро-1H-1,4-метанокарбазола **6f**. Синтез N-алкилированных аналогов **6g** и **6h** в условиях реакции нуклеофильного замещения, оказался нерезультативным.

2.2. Получение электроноакцепторных блоков

Используемые в данной работе электроноакцепторные блоки **10а-е** (рис.4) были синтезированы по литературным методикам (см. Экспериментальную часть).



Описанная методика синтеза малоизученного в литературе 4,7-дибромбензо[d][1,2,3]тиадиазола **10f**, на наш взгляд, была неоптимальной из-за использования большого избытка концентрированной серной кислоты¹³³, поэтому, она требовала оптимизации. В отличие от остальных акцепторов, использованных в рамках данной диссертации, соединение **10f** имеет несимметричную структуру, что делает атомы брома в его структуре неэквивалентными и открывает подходы к селективному замещению и, следовательно, к более легкому получению структур с различными заместителями. Именно поэтому нами были подробно рассмотрены неизученные ранее свойства 4,7-дибромбензо[d][1,2,3]тиадиазола **10f**, в частности, его поведение в реакциях нуклеофильного замещения, кросс-сочетания по Сузуки и по Стилле, а также в реакциях прямого CH-присоединения.

2.2.1. Оптимизация метода синтеза 4,7-дибромбензо[d][1,2,3]тиадиазола 10f

Описанный в литературе метод синтеза 4,7-дибромбензо[*d*][1,2,3]тиадиазола **10f** заключается в реакции диазотирования *o*-аминотиофенола **11** с последующим бромированием бензо[*d*][1,2,3]тиадиазола **12a** избытком *N*-бромсукцинимида NBS в серной кислоте с общим выходом 58% (схема 18)¹³⁴. При этом концентрация субстрата в концентрированной кислоте составляла 0.07 М, т.е. для бромирования 500 мг соединения **12a** использовалось 26 мл серной кислоты.



С целью смягчения условий стадии бромирования бензо[d][1,2,3]тиадиазола **12а** эта реакция была изучена нами более детально (табл. 2). Оказалось, что за счет двухкратного избытка *N*-бромсукцинимида возможно как снижение количества используемой серной кислоты, так и уменьшение времени синтеза (табл. 2, строка 1). Дальнейшее повышение концентрации раствора или добавление дополнительного избытка NBS к улучшению результатов не приводили (строки 2-4).

Стоит отметить, что при полном отсутствии в реакционной смеси серной кислоты либо при ее разбавлении органическим растворителем реакция не протекает совсем (строка 6). При замене сернокислой среды на трифторуксусную процесс также не идет. Проведение реакции же с концентрированной трифторметансульфоновой кислотой (TfOH) приводило к получению целевого продукта с несколько более высокими выходами (строка 9). Причем данный результат был зафиксирован при использовании более концентрированного раствора субстрата **12a** в кислоте (0.28 M), что привело к сокращению использования кислоты в 4 раза. Однако, ввиду значительной разницы в стоимости трифторметансульфоновой и серной кислот, оптимальными условиями получения целевого 4,7-дибромбензо[d][1,2,3]тиадиазола **10f** стали условия опыта 10. При этом замечено, что в условиях бромирования своего изомера – бензо[c][1,2,5]тиадиазола **12b** - бромом в HBr¹³⁶, бензо[d][1,2,3]тиадиазол **12a** оказался инертным (строка 11).

N⁰	[B r ⁺]	12a / [Br ⁺]	Кислота	Концентрация 12а в к-те	Условия	Выход, %
1 ^a		1:2.2	H_2SO_4	0.07 M	50°С, 16 ч	81
2		1:4	H_2SO_4	0.07 M	50°С, 6 ч	52
3		1:4	H_2SO_4	0.14 M	50°С, 6 ч	83
4		1:4	H_2SO_4	0.28 M	50°С, 12 ч	33
5	NBS	1:8	H_2SO_4	0.14 M	50°С,6ч	0
6	INDS	1:2.2	-	-	CCl4, Δ	0
7		1:2.2	TfOH	1.14 M	CHCl ₃ , Δ	0
8		1:2.2	CF ₃ CO ₂ H	0.28 M	60°С, 6ч	0
9		1:2.2	TfOH	0.28 M	50°С,6ч	84
10 ^b		1:4	H ₂ SO ₄	0.14 M	50°С, 6 ч	80
11	Br ₂	1:2.2	HBr	0.46 M	Δ, 12ч	0

Таблица 2. Оптимизация реакции бромирования бензо[d][1,2,3]тиадиазола 12а

^а Литературные условия¹³³

^b Этот эксперимент был масштабирован на 0.1 моль соединения 12а

Механизм бромирования ароматического кольца *N*-бромсукцинимидом в кислых условиях является хорошо изученным и включает в себя лимитирующую стадию протонирования арена с последующим быстрым взаимодействием с NBS¹³⁵. Вероятно, трифторуксусная кислота (pK_a = 0.52), как наиболее слабая из рассмотренных в ходе оптимизации, оказывается неспособной к протонированию субстрата, в то время как трифторметансульфоновая кислота (наиболее сильная в этом ряду, pK_a = -14.7) протонирует субстрат быстрее концентрированной серной (pK_a = -2.8). Повышение избытка NBS также предсказуемо приводило к увеличению выхода конечного дибромида за более короткое время реакции.

Найденные оптимальные условия проведения реакции (табл.2, строка 10) в серной кислоте были применены для получения 4,7-дибромбензо[d][1,2,3]тиадиазола **10f** в большом количестве (0.1 моль), выход составил 80%.

Таким образом, в рамках данной диссертационной работы была оптимизирована методика получения акцепторного блока 4,7-дибромбензо[*d*]тиадиазола **10f** и был увеличен его выход с 60 до 80%.

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

2.3.1. Реакция нуклеофильного замещения с участием 4,7-дибромбензо[d][1,2,3]тиа-диазола

4,7-Дибромбензо[*d*][1,2,3]тиадиазол **10f** может быть использован в качестве перспективного синтетического блока для синтеза ряда фотовольтаических материалов. В литературе химия этого соединения ограничена лишь перекрестной сополиконденсацией по Стилле¹³⁴. Углубленное изучение реакций 4,7-дибромбензо[*d*][1,2,3]тиадиазола **10f**, включая нуклеофильное замещение, может улучшить понимание реакционной способности этого субстрата и привести к получению новых полезных соединений.

Нами были изучены реакции нуклеофильного замещения 4,7-дибромбензо[d][1,2,3]тиадиазола **10f** с использованием в качестве модельного нуклеофила коммерчески доступного морфолина. В литературе описана подобная реакция 4,7-дибромбензо[1,2,5][c]тиадиазола **10b**, в ходе которой моно-аддукт **13b** выделяется с выходом в 35%. При этом синтез ведут в среде морфолина, без добавления каких-либо дополнительных оснований (схема 19)¹³⁷.



Теоретически, в ходе синтеза в случае реакции дибромбензо[d][1,2,3]тиадиазола **10f** с морфолином могли быть получены три продукта: два моно-замещенных продукта производных (4-производное **13f** и 7-производное **13g**) и продукт бис-замещения **13h** (схема 20).



Применение условий, аналогичных 4,7-дибромописанным лля реакции бензо[1,2,5][с]тиадиазола 10b с морфолином (кипячение в избытке морфолина, табл. 3, строка 1), привело к региоселективному получению одного моно-производного 13f: замещение проходило только по 4-ому положению гетероцикла. При варьировании растворителей, добавлении оснований и избытка морфолина во всех случаях был выделен продукт 13f с выходами от умеренных до высоких (табл. 3, строки 2-7), образование 13g и 13h не наблюдалось. Наибольший выход продукта был зарегистрирован при проведении реакции в ДМСО (табл. 3, строка 5) с использованием триэтиламина роли основания. Структура полученного в 4-(7-бромбензо[*d*][1,2,3]тиадиазол-4ил)морфолина **13f** была однозначно подтверждена

результатами рентгено-структурного анализа[†] (рис. 5). Такой результат может быть объяснен значительно меньшей реакционной способностью атома брома в положении 7 относительно брома в положении 4. Вероятно, причиной этому является большая стабилизация σ-комплекса, который образуется в результате атаки по атому углерода в четвертом положении, по сравнению с аналогичным σ-комплексом, формирующимся после атаки по С-7. Атом азота, имеющий более высокую электроотрицательность по сравнению с атомом серы, обладает большей способностью к стабилизации отрицательно заряженного σ-комплекса.



Рисунок 5

№	10f/морфолин	Растворитель	T,°C	Основание (экв.)	Выход, %
1	синтез в среде морфолина	-	кипячение	-	35
2	1:2	ДМФА	110	-	53
3	1:2	CH ₃ CN	кипячение	-	28
4	1:2	ДМСО	110	-	70
5	1:1.5	ДМСО	110	Et ₃ N (1.1)	83
6	1:1.5	ДМСО	110	ДАБЦО (1.1)	63
7	1:1.5	ДМСО	110	ДБУ (1.1)	55

Таблица 3. Оптимизация реакционных условий нуклеофильного замещения

Таким образом, на примере морфолина было показано, что нуклеофильное замещение 4,7-дибромбензо[*d*][1,2,3]тиадиазола **10f** является региоселективным и приводит исключительно к 4-моно-замещенному производному **13f**. Эта реакция открывает возможности для синтеза функциональных производных бензо[*d*][1,2,3]тиадиазолов, которые могут представлять интерес в качестве соединений с полезными физическими свойствами.

2.3.2. 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-дибромбензо[*c*][1,2,5]тиадиазола **10b** в литературе известен широкий ряд реакций кросс-сочетания (реакции кросс-сочетания по Стилле, по Сузуки, СН-присоединение и др.), аналогичные процессы для изомерного 4,7-дибромбензо[*d*][1,2,3]тиадиазола **10f** оставались практически неизученными. В рамках данной диссертации нами было

⁺ Рентгеноструктурный анализ соединения **13f** выполнен в ИОХ РАН в отделе рентгено-структурных исследований инж.-иссл. Д.И. Насыровой, за что автор выражает ей глубокую благодарность.

проведено углубленное изучение этого типа реакций, как ключевых стадий в синтезе фотосенсибилизаторов на основе этого блока.

Для отработки условий реакций в качестве одних из простых и доступных субстратов были выбраны производные тиофена. Нами были подробно исследованы несколько типов палладийкатализируемых превращений: реакции кросс-сочетания по Сузуки и по Стилле, а также прямое СН-присоединение как с незамещенным тиофеном, так и с его производными (бороновыми эфирами, кислотами и станнанами) в различных условиях (схема 21). Полученные результаты представлены в таблице 4. Стоит отметить, что наряду с оптимизацией условий синтеза, перед нами стояла задача отработки оптимальных условий синтеза и выделения в индивидуальном виде бис-аддуктов **14** для дальнейшего исследования их фотофизических и фотоэлектронных свойств, поскольку известно, что соединения такого строения, полученные на основе аналога бензо[c][2,3,1]тиадиазола, могут находить свое применение в органических светодиодах (ОСД)¹³⁸.



Схема 21

Таблица4.Результатыпроведенияреакцийкросс-сочетания4,7-дибромбензо[d][1,2,3]тиадиазола10fв различных условияхв различныхв различныхв различных

N⁰	Тиофеновые	Катализатор	Растворитель	Основание	T (°C)	Время	Выход			
	производные	(5-10 мол.%)	-			(ч)	14a (%)			
	(экв.)									
	Кросс-сочетание по Сузуки									
1	B(OH) ₂ (2.2)	Pd(PPh ₃) ₄	$T\Gamma\Phi \ / \ H_2O$	K ₂ CO ₃	80	6	48			
2	$B(OH)_2(2.2)$	Pd(dppf)Cl ₂	H ₂ O	Et ₃ N	90	7	5			
3	$B(OH)_2(2.2)$	Pd(PPh ₃) ₄	толуол	K ₂ CO ₃	90	7	9			
4	B(OH) ₂ (2.2)	Pd(PPh ₃) ₄	этанол/	Na ₂ CO ₃	80	7	54			
			бензол							
5	$B(OH)_2(2.2)$	Pd(PPh ₃) ₄	диоксан /	K ₂ CO ₃	90	7	50			
			H_2O							
6	BPin (2.2)	Pd(PPh ₃) ₄	$T\Gamma\Phi/H_2O$	K ₂ CO ₃	80	6	43			
7	BPin (2.2)	Pd(PPh ₃) ₄	Н2О / толуол	K ₂ CO ₃	90	8	36			
			Кросс-сочетани	е по Стилле						
8	$Bu_3Sn(2.2)$	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	толуол	-	110	10	60			
9	$Bu_3Sn(2.2)$	$Pd(PPh_3)_2Cl_2$	ΤΓΦ	-	66	10	52			
10	$Bu_3Sn(2.2)$	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	диоксан	-	100	10	45			
11	$Bu_3Sn(2.2)$	Pd(PPh ₃) ₄	ДМФА /	-	100	8	54			
			толуол							
12	$Bu_3Sn(2.2)$	Pd(PPh ₃) ₄	толуол	-	90	8	59			
13	$Bu_3Sn(2.2)$	$Pd_2dba_3 +$	ΤΓΦ	-	85	8	60			
		$(t-Bu)_3P$								

	Кросс-сочетание с прямой С-Н активацией								
14	H (10)	Pd(OAc) ₂	DMAc	AcOK	155	3	24		
15	H (10)	$Pd(OAc)_2$,	DMAc	PivOCs	80	1	33		
		СsF, ТБАБ							
16	H (10)	Pd(OAc) ₂	ДМФА	PivOK	80	4	12		

Исследование реакции кросс-сочетания по Сузуки проводили в наиболее часто встречающихся для 4,7-дибром[c][1,2,5]бензотиадиазола **10b** литературных условиях как с тиенилбороновой кислотой¹³⁹, так и с ее пинаколовым эфиром¹⁴⁰. Оказалось, что выход целевого бис-аддукта 4,7-ди(тиофен-2-ил)бензо[d][1,2,3]тиадиазола **14a** колеблется в районе 50% при проведении синтеза в смеси растворителей, способных растворять как органические субстраты (толуол, тетрагидрофуран, бензол, диоксан), так и неорганические соли (вода, этанол) (табл. 4, строки 1, 5-7). При использовании какого-либо одного типа растворителя (толуол или вода) выход 4,7-ди(тиофен-2-ил)бензо[d][1,2,3]тиадиазола **14a** резко снижался до 5-9% (табл. 4, строки 2,3).

При исследовании реакции Стилле с 2-трибутилстаннилтиофеном было показано, что результат реакции слабо зависит от используемых условий: варьирование катализаторов, растворителей и температуры не приводило к значительному изменению выходов (табл. 4, строки 8-13).

Проведение реакций прямого СН-присоединения 4,7-дибромбензо[d][1,2,3]тиадиазола **10f** с тиофеном приводило к получению целевого 4,7-ди(тиофен-2-ил)бензо[d][1,2,3]тиадиазола **14a** с низким выходом вне зависимости от условий синтеза (табл. 4, строки 14-16). В ходе исследования использовались как описанные для аналогов в литературе условия с ацетатом калия в диметилфорамиде¹⁴¹, так с четвертичными аммонийными солями в качестве катализаторов межфазного переноса¹⁴² и солями цезия¹⁴³, которые ранее не использовались для реакций с 4,7-дибром-бензо[c][1,2,5]тиадиазолом **10b**.

Наиболее высокий выход продукта **14а** был достигнут при проведении реакции Стилле в толуоле с PdCl₂(PPh₃)₂ (табл. 4, строка 8). Эти условия были использованы в дальнейшем для наработки ряда бис-аддуктов дизайна π -А- π , фотофизические свойства которых подробно рассмотрены в разделе 2.7.2. Такие соединения представляют интерес как органические люминофоры для ОСД, а также как структурные блоки для получения фотосенсибилизаторов более сложного дизайна (например, D- π -А- π -А'). Для сравнительного анализа фотофизических свойств изомерных структур, отличающихся лишь положением гетероатомов в цикле, аналогичные соединения синтезированы нами на основе бензо[*c*][1,2,5]тиадиазола (БТД) по литературным методикам¹⁴⁴⁻¹⁴⁸. Целевые продукты **14а-f** и **15а-f** были получены с умеренными выходами (40-71%) (схема 22). Полученные невысокие выходы бис-аддуктов **14** и **15**, вероятно, можно объяснить их высокой реакционной способностью – дальнейшим превращениями в реакциях олигомеризации с присоединением гетероциклических молекул.



Схема 22

Таким образом, было изучено поведение 4,7-дибромбензо[d][1,2,3]тиадиазола **10f** в реакциях кросс-сочетания (по Стилле, по Сузуки и прямое CH-присоединение) и найдены наиболее оптимальные условия получения бис-аддуктов **14**, по которым был осуществлен синтез ряда неописанных структур дизайна π -A- π на основе бензо[d][1,2,3]тиадиазольного акцепторного блока, а также ряда известных производных **15** на основе изомерного бензо[c][2,1,3]тиадиазола.

2.3.3. 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 **17** и **18** из 4,7-дибромбензо[d][1,2,3]тиадиазола **10f** нами была изучена палладий-катализируемая реакция кросс-сочетания по Сузуки с эквимолярным соотношением (9-гексил-9*H*-карбазол-3-ил)бороновой кислоты **16a** и ее пинаконового эфира **16b**. Изучение превращения включало в себя варьирование основания, растворителя и температуры проведения реакции (схема 23). Результаты этого исследования представлены в таблице 5.



Схема 23

N⁰	B(OR) ₂	Растворитель	Основа-	T,°C	Время	Выход (%)			
			ние		(ч)	17b	18b	19b	10f
1	BPin	$T\Gamma \Phi/H_2O$	K ₂ CO ₃	70	8	23 ^a	24 ^a	23 ^a	15 ^a
2	(16b)	ΤΓΦ	Cs ₂ CO ₃	70	8	20 ^b	22 ^b	18 ^b	17 ^b
3		диоксан/H ₂ O	K ₂ CO ₃	110	6	19 ^b	22 ^b	21 ^b	20 ^b
4		толуол/Н2О	K ₂ CO ₃	120	5	19 ^b	21 ^b	22 ^b	17 ^b
5		ДМФА/Н ₂ О	K ₂ CO ₃	80	12	следы	0 ^b	0 ^b	90 ^b
6		толуол/Н2О	K ₂ CO ₃	20	24	12 ^b	14 ^b	15 ^b	38 ^b
7		диоксан/H ₂ O	K ₂ CO ₃	20	1.5	4 ^b	4 ^b	следы	87 ^b
8	B(OH) ₂	$T\Gamma \Phi/H_2O$	K ₂ CO ₃	80	8	19 ^a	22 ^a	20 ^a	18 ^a
	(16a)								

Таблица 5. Кросс-сочетание 4,7-дибромобензо[*d*][1,2,3]тиадиазола **10f** с (9-гексил-9*H*-карбазол-3-ил)бороновой кислотой **16a** и ее пинаколатным эфиром **16b**.

^авыходы на выделенные в индивидуальном виде продукты,

^bвыходы определялись по ¹Н ЯМР спектрам реакционных смесей.

Изучение кросс-сочетания по Сузуки 4,7-дибромбензо[d][1,2,3]тиадиазола 10f с одним эквивалентом бороновой кислоты 16a или ее пинаколатного эфира 16b показало, что реакция не является селективной и приводит к смеси двух моно-гетарильных производных 17b и 18b и бис-арильного производного 19b, выход каждого из продуктов составил около 20%. Изменение природы растворителей (ТГФ, диоксан, толуол, ДМФА), а также добавление воды, способной растворять неорганические соли, не влияли на результаты реакции. Выходы в реакциях с бороновым эфиром 16b были немного выше, чем для соответствующей бороновой кислоты 16a. Проведение реакции в среде ТГФ давало наилучшие выходы моно-замещенных производных 17b и 18b и 18b (табл. 5, строка 1).

Найденные условия синтеза моно-гетарильных производных **17b** и **18b** были распространены на ряд бороновых кислот **20c,e** и бороновых эфиров **6a,d,f** (схема 24). Нами было установлено, что в случае индолиновых доноров **6** реакция остается неселективной – во всех этих случаях выделяли два моно-замещенных производных **17a,d,f** и **18a,d,f** с выходами каждого около 20%. Соединения **18a, 18d, 19a** не были выделены в чистом виде из-за сложности очистки от других продуктов реакции; тем не менее, их структура подтверждена данными спектров ¹H ЯМР и МАЛДИ-МС. Выходы продуктов **17-19** приведены в таблице 6. Оказалось, что при введении фенил- и 2-тиенилбороновых кислот **20c,e** (1 экв.) в реакции сочетания по Сузуки с 4,7-дибромбензо[*d*][1,2,3]тиадиазолом **10f** образуются только моно-изомеры **17c,e** с выходами, удвоенными по сравнению с выходами моно-продуктов **17a,d,f**, а также бис-замещенные производные **19c,e** (около 40%) (схема 24).



Таблица 6. Выходы веществ 17-19 в реакциях кросс-сочетания по Сузуки

	17	18	19
a	21 %	22 %*	13 %*
b	23 %	24 %	23 %
d	25 %	27 %*	24 %
f	25%	16 %	8 %
c	47 %	-	26 %
e	44 %	-	23 %

*выходы этих веществ были определены по ¹Н ЯМР спектрам

Как известно из литературных данных^{149,150} механизм реакции кросс-сочетания по Сузуки включает образование промежуточного комплекса палладия с арилгалогенидом и бороновой кислотой, в котором происходит перенос электронов с металла на бромпроизводное и с бороновой кислоты на металл. Скорость образования и стабильность этого комплекса, а значит и результат реакции будет зависеть от положения граничных орбиталей, в частности, энергии ВЗМО, на которую оказывает сильное влияние строение донора. Для того, чтобы оценить способность донорного электроны, заместителя отдавать методом циклической вольтамперометрии были определены потенциалы окисления ароматических И гетероциклических соединений, которые являются основой бороновых кислот и их эфиров (рис.6)[‡].

^{*} Съемка ЦВА и расчет энергий НСМО и ВЗМО соединений были выполнены в ИОХ РАН с.н.с., к.х.н. Л.В. Михальченко, за что автор выражает ей глубокую благодарность.



Рисунок 6

Данные циклической вольтамперометрии показали, что использованные нами гетероциклические соединения **21a-d** (рис. 6) имеют значительно более высокие значения Е_{взмо}, чем бензол **21e** и тиофен **21f**, что свидетельствует о том, что первые обладают гораздо более сильными донорными свойствами по сравнению со вторыми. Можно предположить, что относительная легкость переноса электронов в промежуточном комплексе в случае бороновых кислот и их эфиров **6a,d,f** может являться одним из факторов того, что реакция для этих гетероциклов становится неселективной по сравнению с тиенил- и фенилбороновыми кислотами **20с,е** и способствует образованию смеси моно-изомеров **17a,b,d,f** и **18a,b,d,f**.

Строение соединений **17f**, **18f**, **17c**, **17e** было окончательно доказано методом рентгеноструктурного анализа (рисунки 7-8)[§].



[§] Рентгеноструктурный анализ соединений **17f, 18f** выполнен в ИОХ РАН к.х. н., с. н.с. Миняевым М.Е., **36e**-инж.иссл. Насыровой Д.И., а **36c** – к.х.н., н.с. Самигуллиной А.И., за что автор выражает им глубокую благодарность.

С целью нахождения корреляции сигналов в спектрах ¹Н и ¹³С для моно-замещенных производных 17f и 18f была осуществлена регистрация серии двумерных спектров ЯМР**. Ключевые межатомные взаимодействия для обоих изомеров 17f и 18f показаны на рисунке 9. Для продукта 18f дублет протона при C6 наблюдается при 7.53 м.д. и имеет взаимодействие в спектрах НМВС с четвертичным углеродом С8 донорного фрагмента (выделено красным), для второго протона тиадиазольного кольца при С5 при 7.83 м.д. данное взаимодействие отсутствует. Дополнительным подтверждением этому послужило взаимодействие в спектрах НМВС протонов при С9 и С11 донорного фрагмента с четвертичным углеродом 7 бензоизотиадиазола (выделено зеленым). Аналогично, для изомера 17f ключевыми являются взаимодействия в спектрах HMBC протона при С5, проявляющегося при 7.55 м.д. с четвертичным углеродом 8 донорного блока (выделено красным), а также протонов при С9 и С11 донорного фрагмента с углеродом С4 изотиадиазола (выделено зеленым). Отсутствие кросс-пиков в спектре HMBC соединения 17f, связанного с взаимодействием протона при С6 и узловом углероде С8 донорного блока, а также отсутствие взаимодействия NOE между протонами при C6 и C9/C11 и наличие одного кросс-пика между протонами С5 и С9/С11 (синие стрелки) дополнительно подтверждают корреляцию сигналов.



Объединение результатов, полученных спектроскопией ЯМР и РСА, позволило провести полное соотнесение сигналов в спектрах ¹Н и ¹³С для дибромида **10f** и изомеров **17f**, **18f** и 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 **10f**. При этом сигнал углерода, у которого произошло замещение, наоборот, смещается в слабое поле, а сигнал углерода с оставшимся атомом брома имеет химический сдвиг ±3 м.д. относительно соответствующего химического сдвига дибромида **10f** (табл. 7). В то же время, химические сдвиги углеродов, несущих атом брома (C7 для **17f**; C4 для **18f**), характеризуются наиболее сильными сдвигами по сравнению с остальными сигналами.

^{**} Регистрация двумерных ЯМР спектров были выполнены в ИОХ РАН инж.-иссл. А.Н. Фахрутдиновым за что автор выражает ему глубокую благодарность.

Вещества	C4	C5	С5- <u>Н</u>	C6	С6- <u>Н</u>	C7
10f	116.8	131.8	7.68	132.7	7.65	110.8
17a	137.7	129.6	7.56	132.2	7.79	108.3
17b	137.6	126.9	7.55	132.1	7.77	108.3
17c	137.0	128.1	7.58	131.9	7.88	110.3
17d	137.9	129.4	7.57	132.6	7.78	108.9
17e	138.3	125.9	7.55	132.0	7.78	109.5
1 7 f	138.2	128.1	7.57	132.0	7.87	109.0
18b	114.7	131.4	7.84	127.4	7.53	134.4
18f	115.4	131.4	7.93	126.6	7.53	134.8

Таблица 7. Ключевые сигналы в 1 Н и 13 С спектрах соединений 10f, 17a,c,d,e,f и 18b,f.

На основании вышеизложенных выводов было сделано однозначное определение строения всех полученных моно-замещенных соединений 17 и 18.

Для соединений **18a**, **18d**, **19a**, которые не удалось выделить в чистом виде, были зарегистрированы спектры ЯМР ¹H, а также спектры МАЛДИ-TOF^{††}, на основании которых можно было подтвердить их образование. Так, для соединения **18a** дублет, соответствующий протону при C6, появляется при 7.65 м.д., а дублет протона при C5 наблюдается при 7.85 м.д. Дополнительным подтверждением может служить изменение химических сдвигов протонов при узловых атомах углерода 12/12' донорного фрагмента: в ЯМР ¹H спектре соединения **17a** наблюдаются два мультиплета в областях 3.92-4.01 и 4.86-4.93 м.д., а в спектре изомерного **18a** - 4.65-4.74 м.д. и 5.37-5.45 м.д. При этом спектр ЯМР ¹H бис-производного **19a** характеризуется наличием всех четырех мультиплетов в данных областях, интегрируемых в виде одиночных протонов.

В случае соединения **18d** разница в химических сдвигах ключевых протонов при C5/6 не столь характерна, так как химический сдвиг одного из дублетов одинаков для обоих изомеров, однако дублетный сигнал второго протона для **18d**, появляющийся в более слабом поле при 7.65 м.д., соответствует протону при C6, а дублет при 7.85 м.д. характеризует протон при C5. В сильнопольной области для протонов при C12/12' разница химических сдвигов для обоих изомеров не столь критична, как в случае пары **17а–18а**, но ее наличие также служит дополнительным свидетельством образования изомера **18d**.

Таким образом, в рамках данной диссертационной работы было проведено исследование поведения 4,7-дибромбензо[*d*][1,2,3]тиадиазола **10f** в реакциях кросс-сочетания по Сузуки с бороновыми кислотами **16a**, **20c**, **20e** и эфирами **6a**, **6d**, **6f**, **16b**. Было показано, что в зависимости от энергии B3MO донорного блока, вступающего в превращение, в ходе реакции могут образовываться, как три продукта (два моно-аддукта + бис-аддукт), так и два продукта (моно-аддукт + бис-аддукт). Строение всех полученных соединений было однозначно доказано методами РСА и ЯМР.

⁺⁺ Спектры MALDI-TOF были зарегистрированы в ИОХ РАН инж.-иссл. Ильюшенковой В.В., за что автор выражает ей глубокую благодарность.

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

2.4.1. Реакции кросс-сочетания по Сузуки внутренних акцепторов А 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 дизайна D-A- π -A', нами были исследованы реакции кросс-сочетания по Сузуки донорных блоков **6**, содержащих боронатные группы, с дибромпроизводными акцепторных блоков **10**. В литературе описана реакция кросс-сочетания по Сузуки между бороновым эфиром **6a** и дибромбензо[*c*][1,2,5]тидиазолом **10b**¹⁵¹, приводящая к получению целевого моно-аддукта **22** с выходом в 53% при использовании в качестве основания водного раствора K₂CO₃, а в роли катализатора - Pd(PPh₃)₄. В аналогичных условиях нами были проведены реакции кросс-сочетания бороновых эфиров **6b** и **6c** с акцепторным дибромидом **10b** (схема 25). Оказалось, что синтез не является селективным: наряду с целевыми моно-замещенными аддуктами **23а,b** были получены и бис-аддукты **24а,b**, которые, однако, также могут иметь практический интерес и использоваться, например, в органических светодиодах¹⁵², что будет более подробно рассмотрено в разделе 2.7.



Схема 25

Бороновые эфиры 2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-карбазолов **6d** и **6e** вводили в реакцию кросссочетания по Сузуки с дибромпроизводными различных бензо[c][1,2,5]халько-гендиазольных акцепторов **10а-10с** (в соотношении 1:1) (схема 26). Реакции протекали с хорошими выходами моно-аддуктов **23с-f** (52-65%), выходы бис-аддуктов **24с-f** составляли 11-18% (схема 26). При этом нами было замечено, что превращения с бензо[c][2,1,3]оксадиазольным **10а** и бензо[c][2,1,3]тиадиазольным **10b** акцепторами приводили к полной конверсии при кипячении в течение 8 часов в тетрагидрофуране. В случае же с их селеносодержащим аналогом **10с** для повышения растворимости и, как следствие, достижения полноты протекания реакции пришлось использовать более высококипящий растворитель - диоксан.



Бороновый эфир гексагидро-1*H*-1,4-метанокарбазольного донорного блока **6f** был введен в реакцию кросс-сочетания по Сузуки с бензо[*c*][2,1,3]тиадиазолом **10b**, и хиноксалиновыми акцепторами – **10d**,**e** (в соотношении 1:1). При этом нами было показано, что реакции протекают с полной конверсией, выходы моно-аддуктов **23g-i** составляют 43-53%, выход бис-аддуктов **24g-i** – 11-14% (схема 27).



Для целенаправленного синтеза соединений дизайна D-A-D на основе 9-(*n*-толил)гексагидро-1*H*-карбазола **6d** с наиболее высокими выходами, нами были проведены реакции кросс-сочетания по Сузуки халькогенадиазолов **10а-с** в рассмотренных ранее условиях, но с двумя эквивалентами боронового эфира **6d** (схема 28). При этом в роли растворителя использовались как тетрагидрофуран, так и диоксан (табл. 8).

Было показано, что при проведении реакции в тетрагидрофуране происходило образование преимущественно моно-замещенных продуктов **23с-е** с умеренными выходами, в то время как выходы бис-производных **24с-е** не превышали 20-25% (строки 1-3, табл.8). Замена тетрагидрофурана на диоксан - растворитель с более высокой температурой кипения - и проведение синтеза в течение 24 ч приводило к замещению обоих атомов брома электронодонорными фрагментами с получением бис-замещенных продуктов **24d-е** с высокими выходами.



Схема	28
-------	----

Таблица 8. Влияние условий реакций на выходы бис-аддуктов

N₂	Растворитель	Субстрат 10	Температура (°С)	Время (ч)	Выход 24 (%)
1		10a			25
2	ΤΓΦ	10b	66	10	20
3		10c			22
4		10a			85
5	диоксан	10b	101	24	82
6		10c			80

Таким образом, нами был проведен ряд реакций кросс-сочетания по Сузуки, позволивший получить как структуры D-A-Br **23a-i**, которые в дальнейшем были использованы в качестве исходных соединений для синтеза фотосенсибилизаторов дизайна D-A-π-A' для СКСЯ, так и структуры дизайна D-A-D **24a-i**, которые могут быть использованы в органических светодиодах.

2.4.2. Получение *трет*-бутиловых эфиров на основе тиофенового π-спейсера

С целью синтеза новых фотосенсибилизаторов для СКСЯ полученные в рамках данной диссертационной работы соединения D-A-Br 23 и 17 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 25a (схема 26, путь 1) или по Сузуки с бороновым эфиром 25c (схема 26, путь 3) с последующей конденсацией по Кневенагелю с *трет*-бутиловым эфиром цианакриловой кислоты. Еще один альтернативный путь заключается в использовании в реакции по Сузуки уже готового блока π -A' 25b (схема 29, путь 2).



Схема 29

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 **27**.

В реакцию кросс-сочетания по Стилле со станнаном **25а**, в частности, нами были введены D-A-Br **23а,b** и **17а,d** на основе гексагидроциклопента[*b*]индольных донорных блоков, а также **23f** на основе *N*-2-этилгексил-гексагидро-1*H*-карбазола. Реакции протекали в толуоле с использованием Pd(PPh₃)₂Cl₂ в качестве катализатора. Кипячение в течение нескольких часов и дальнейшее снятие защитной диоксалановой группы приводило к образованию альдегидов **26а,b**, которые без выделения были введены в реакцию конденсации по Кневенагелю с эфиром цианакриловой кислоты (схема 30). Реакционные условия последней стадии были выбраны на основе литературных методик¹⁵³: превращение протекало в толуоле, с добавлением NH₄OAc и CH₃COOH, в качестве водоотнимающих агентов были использованы сита 4Å. Выход продуктов **27а,b** по двух стадиям составил 89 и 63%.



Соединения D-A-Br **17а,d** на основе бензо[*d*][1,2,3]тиадиазольного блока также были использованы нами в кросс-сочетании по Стилле и последующей конденсации Кневенагеля (схема 31). Продукты реакции **27а,d** не выделялись в индивидуальном виде и использовались в дальнейших превращениях без дополнительной очистки.



Соединение D-A-Br на основе N-(2-этилгексил)-замещенного гексагидро-1H-карбазола 23f также вводили в реакцию кросс-сочетания по Стилле и последующую конденсацию Кневенагеля (схема 32). Выход целевого продукта 27f на две стадии составил 78%. Стоит отметить, что в литературе при получении красителей, как правило, проводят реакцию Кневенагеля непосредственно с цианоакриловой кислотой, а не с ее эфиром¹⁵⁴, что позволяло гидролиза, без дополнительной стадии кислотного получать целевые сразу, фотосенсибилизаторы. Однако в рамках данной работы было показано, что такой способ не подходит для получения продуктов высокой степени чистоты из-за сложностей хроматографической очистки: конечная кислота не растворима в большинстве растворителей, а

ее хроматографическая подвижность даже в полярных системах мала. В то же время нами было показано, что наличие примесей в целевых фотосенсибилизаторах может негативно сказываться на результатах фотовольтаических исследований. В отличие от кислот, *трет*-бутиловые эфиры обладают хорошей хроматографической подвижностью и растворимостью даже в неполярных растворителях, что обеспечивает простоту их очистки, а последующая стадия омыления протекает без образования побочных продуктов.



С целью уменьшения количества стадий и упрощения очистки целевых веществ нами было решено проводить кросс-сочетание по Сузуки с π -A'-блоком **25b**. В частности, в данное превращение были вовлечены соединения D-A-Br на основе бензо[c][2,1,3]халькогендиазолов **23с-е** (схема 33). Было установлено, что реакция практически не протекает в абсолютном тетрагидрофуране: при кипячении в течение нескольких суток наблюдалось образование лишь следов продукта с минимальной конверсией исходного соединения. При этом добавление избытка боронового эфира π -A' **25b** или дополнительных количеств катализатора, также как и увеличение продолжительности кипячения не приводило к улучшению результатов. Замена тетрагидрофурана на более высококипящий диоксан позволила добиться умеренных выходов продуктов **27с-е** после кипячения реакционной массы в течение 12 часов в атмосфере аргона. Реакция с селенсодержащим аналогом **23e** протекала медленнее: для достижения 49%-ного выхода **27e** потребовалось кипячение в течение 20 часов.



Несмотря на уменьшение количества стадий и упрощение очистки, к сожалению, выходы в данных превращениях оказались средними.

При получении продуктов **27g-i**, содержащих гексагидро-1*H*-1,4-метанокарбазольный донор, оказалось, что реакции кросс-сочетания по Сузуки субстратов **23g-i** с π -A'-блоком **25b** протекают с крайне низкими выходами (< 10%) и конверсией даже после длительного (до 48 ч) кипячения в диоксане. Введение соединений **23g-i** в кросс-сочетание по Стилле с **25a** ожидаемо привело к значительному улучшению результатов, выходы выросли в несколько раз, тем не менее, добиться полной конверсии не удалось ни увеличением времени реакции, ни добавлением

дополнительных количеств катализатора. В данном случае применение подхода, основанного на кросс-сочетании по Сузуки с бороновым эфиром **25с** и последующей реакции Кневенагеля, привело к полному расходованию исходных субстратов и выделению продуктов **27g-i** с выходом 45-60 % (схема 34).



Таким образом, нами был получен ряд *трет*-бутиловых эфиров **27**, являющихся предшественниками целевых фотосенсибилизаторов дизайна D-A-π-A' для СКСЯ. Было показано, что синтез таких соединений может быть осуществлен тремя разными способами, выбор которого определяется строением исходного субстрата.

2.4.3. Получение *трет*-бутиловых эфиров на основе 4,4-бис(2-этилгексил)-4*H*-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b*']дитиофена в качестве *π*-спейсера

Как было показано в литературном обзоре, одним из наиболее перспективных π-спейсеров, красители на основе которого демонстрируют высокие значения фотовольтаической эффективности, является 4,4-бис-замещенный 4*H*-циклопента[2,1-*b*:3,4*b*']дитиофен (раздел 1.6.)¹⁵⁵.

В силу сложности многостадийного синтеза 4,4-бис(2-этилгексил)-4*H*-циклопента[2,1-*b*:3,4*b*']дитиофенового каркаса наличие дополнительных стадий функционализации этого соединения приводит к снижению суммарных выходов конечных продуктов. Поэтому нами было изучено прямое палладий-катализируемое CH-присоединение диалкил-замещенного альдегида **25e** к арил-бромидам **23f**,g, позволяющее избежать введения в субстрат **25e** боро- или оловосодержащих реакционноспособных групп. Реакцию проводили в условиях, отработанных ранее в разделе 2.4.3: нагревание в абсолютном ДМФА с генерируемым *in-situ* пивалатом калия в качестве основания и Pd(OAc)₂ в качестве катализатора (схема 35). Образующиеся альдегиды **26l** и **26m** также без выделения и очистки вводились в последующую реакцию Кневенагеля с
трет-бутилцианакрилатом, в результате которой продукты 271 и 27m были получены с выходами 48-57 % на две стадии.



Таким образом, последовательными реакциями прямого СН-присоединения 4*H*-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b*']дитиофеного π-спейсера и конденсации Кневенагеля было получено два соединения 271 и 27m, которые являются исходными соединениями для целевых фотосенсибилизаторов.

2.4.4 Реакции кислотного гидролиза цианакриловых эфиров

Для получения целевых фотосенсибилизаторов дизайна D-A-π-A' полученные ранее цианакриловые эфиры 27 вводились в реакцию кислотного гидролиза для снятия защитной *трет*-бутильной группы.

В литературе, как правило, эту реакцию проводят в среде трифторукусной кислоты при комнатной температуре^{156,157}, добиваясь выходов выше 90%. Основываясь на этих данных, нами была проведена реакция кислотного гидролиза гексагидро-1*H*-карбазольного производного **27d** (схема 36). Превращение протекало в смеси трифторуксусная кислота/хлороформ – 1:3, приводя к целевому продукту **28d** с выходом в 91%.



Схема 36

Данные условия проведения кислотного гидролиза были распространены на другие эфиры **27**, в каждом из случаев были выделены целевые кислоты **28** с выходами 81-98% (табл. 9).



Таблица 9. Выходы в реакциях кислотного гидролиза



Таким образом, кислотным гидролизом цианоакриловых эфиров **27** было получено 13 новых фотосенсибилизаторов **28** дизайна D-A-π-A' для СКСЯ. В дальнейших разделах будут рассмотрены фотофизические и электрохимические свойства этих соединений, а также фотовольтаические характеристики солнечных ячеек на основе полученных красителей.

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

Для синтезированных в данной работе фотосенсибилизаторов были изучены их фотофизические и электрохимические свойства. Для оценки способностей красителей к светопоглощению была произведена регистрация электронных спектров поглощения, а для оценки величины энергетической щели (расстояния между высшей занятой (ВЗМО) и низшей свободной (НСМО) молекулярными орбиталями) методом ЦВА были определены значения энергий граничных орбиталей. На основе большинства полученных фотосенсибилизаторов были созданы СКСЯ и измерены их фотовольтаические характеристики.

2.5.1. Фотофизические свойства красителей типа D-А-л-А'

Для полученных в рамках данного диссертационного исследования красителей, которые представлены на рисунке 10, была осуществлена регистрация электронных спектров поглощения. Данные о максимумах поглощения и соответствующие им молярные коэффициенты экстинкции (ε) приведены в таблице 10. В спектрах красителей **28** в видимом и УФ-диапазонах в области 350-600 нм наблюдается два пика, первый из которых располагается в коротковолновой области и соответствует $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу, а второй, смещенный в дальневолновую часть спектра, относится к внутримолекулярному переносу заряда (ICT) между электронодонорной и акцепторной частями молекулы. Как уже было отмечено в литературном обзоре, для органических фотосенсибилизаторов наиболее важной зоной поглощения является диапазон 570-670 нм, соответствующий повышенной интенсивности солнечного излучения.

Краситель	λ _{макс} , нм	ε·10 ³ , М ⁻¹ ·см ⁻¹	Краситель	λ _{макс} , нм	ε·10 ³ , М ⁻¹ ·см ⁻¹
28a	401	7.48	28h	394	23.23
	541	8.83		500	22.39
28b	398	9.83	28i	386	19.06
	530	12.00		499	16.60
28c	367	4.57	28j	398	29.67
	506	7.08		501	22.67
28d	365	12.59	28k	398	14.45
	482	15.49		454	16.22
28e	375	13.80	281*	-	-
	512	13.18		547	51.29

Таблица 10. Значение молярных коэффициентов экстинкции на максимумах поглощения для полученных красителей в дихлорметане (с = $2.5 \cdot 10^{-5}$ M).

28f	397	18.00	28m*	-	-
	518	22.50		558	41.60
28g	403	9.99	WS-2 ⁹⁵	403	16.50
	551	13.20		546	20.40

*Для красителей **281** и **28m** два максимума поглощения сливается в один, поэтому точно установить положение первого максимума, как и его є невозможно.



Молярный коэффициент экстинкции продукта **28d** меньше, чем у ранее описанного красителя **WS-2**⁹⁵ (15.49·10³ и 20.40·10³ M⁻¹·см⁻¹, соответственно), при этом вторая дальневолновая полоса поглощения испытывает сильный гипсохромный сдвиг от $\lambda_{\text{макс}} = 546$ нм для **WS-2**⁹⁵ до 482 нм для соединения **28d**. Таким образом, небольшое изменение донорного фрагмента (добавление одной CH₂-группы в кольцо, аннелированное с индолиновой частью) оказывает существенное влияние на положение второго максимума поглощения, что свидетельствует о высокой чувствительности внутримолекулярного переноса электрона даже к небольшим изменениям структуры в донорной части молекул.

Природа халькогена во внутреннем акцепторе также влияет на значения длинноволновых максимумов поглощения. Красители 28с-е (рис. 10а) демонстрируют значительный батохромный 1,2,5-халькогенадиазольном сдвиг при замене атома серы В кольце на более электроотрицательный атом кислорода (24 нм), и на более электроположительный атом селена (30 нм). В то же время атом халькогена в гетероцикле практически не влияет на положение коротковолнового максимума поглощения (около 370 нм): смещение составляет не более 10 нм. Вероятно, такую нелинейную зависимость можно объяснить, с одной стороны, уменьшением электроотрицательности атома серы по сравнению с атомом кислорода, что снижает эффективность внутримолекулярного переноса заряда (ICT) за счет сокращения акцепторного эффекта халькогенадиазольного фрагмента. С другой стороны, увеличение радиуса атома при

переходе от серы к селену, по всей видимости, способствует ICT-процессу из-за наличия d-орбиталей в атоме селена, которые могут принимать участие в сопряжении.

Молярные коэффициенты экстинкции (ε) также зависят от природы халькогена: наименьшее поглощение дальневолновых максимумов наблюдалось для кислородсодержащего соединения **28с** (7.08·10³ M⁻¹·см⁻¹), а наибольшее – для бензо[*c*][1,2,5]тиадиазольного красителя **28d** (15.49·10³ M⁻¹·см⁻¹). Стоит отметить нелинейность изменения значений ε при движении вниз по группе от кислорода к селену. Вероятно, введение наиболее электроотрицательного атома кислорода с минимальным радиусом способствует изменению геометрии молекулы, что уменьшает сопряжение в системе D-A- π -A'

Было исследовано влияние размеров алициклов (циклопентанового и циклогексанового), конденсированных с индолиновым фрагментом, а также заместителей при атоме азота в донорных блоках на фотофизические свойства молекул серии фотосенсибилизаторов на основе *N*-алкил-замещенных блоков (**28a,b,f**). Коротковолновые максимумы поглощения в диапазоне 390-400 нм соответствуют $\pi \rightarrow \pi^*$ электронным переходам, а широкие длинноволновые полосы поглощения в диапазоне 510-550 нм свидетельствуют о наличии внутримолекулярного переноса заряда (ICT) между индолиновыми донорными фрагментами и акцепторными группами (рис.10б). Положение максимумов, относящихся к $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам, изменяется для исследуемых красителей (включая **WS-2**) в узком диапазоне, что может свидетельствовать о близких значениях ширины запрещенной зоны.

В то же время, изменения структуры донорных фрагментов критически сказывается на положении дальних максимумов поглощения. Красители с циклогексановым аннелированным циклом **28d** и **28f** имеют полосы поглощения в более коротковолновой области (482 и 518 нм, соответственно), чем фотосенсибилизаторы с циклопентановым циклом, а их молярный коэффициент экстинкции (ϵ) почти в 2-3 раза выше (22.50·10³ и 15.49·10³ M⁻¹·см⁻¹ для **28f** и **28d**, соответственно, против 8.83·10³ и 12.00·10³ M⁻¹·см⁻¹ для **28a** и **28b**, соответственно). При этом природа заместителя у атома азота, в целом, не оказывает существенного влияния на положение максимумов ICT: замена *n*-толильного заместителя на алкильный приводит к сдвигу максимумов поглощения в красную область на 5 нм для гексагидроциклопента[*b*]индольных производных (с 546 нм для **WS-2** до 541 нм для **28a**). Это может означать отсутствие значительного вклада *n*-толильных заместителей красителей **WS-2** и **28d** в общую систему сопряжения, поэтому замена арильных заместителей на алкильные не ухудшает оптические свойства фотосенсибилизаторов.

Таким образом, из серии красителей **28а-f** наибольшие батохромные сдвиги дальних максимумов поглощения наблюдаются для гексагидроциклопента[*b*]индольных фотосенсибилизаторов **28a** и **28b** ($\lambda_{\text{макс}} = 541$ и 530 нм, соответственно), при этом наибольшими коэффициентами экстинкции, напротив, обладают производные гексагидро-1*H*-карбазола – **28d** и **28f** ($\varepsilon = 15.49 \cdot 10^3$ и 22.50 $\cdot 10^3$ M⁻¹ · см⁻¹, соответственно). В целом, соединения на основе бензо[*c*][2,1,3]тиадиазола **28a,b,d,f** демонстрируют лучшую способность к светопоглощению по сравнению с бензо[*c*][2,1,3]окса- (**28c**) и бензо[*c*][2,1,3]селенадиазольными (**28e**) аналогами.

Электронные спектры поглощения растворов серии красителей на основе 9-(*n*-толил)гексагидро-1*H*-1,4-метанокарбазола (**28g-i,m,l**) представлены на рисунке 11, а данные по ним сведены в таблицу 10.



Рисунок 11

При замене гексагидро-1*H*-карбазольного донорного блока в **28d** на гексагидро-1*H*-1,4метанокарбазольный (**28g**) в электронных спектрах поглощения фиксируются батохромные сдвиги максимумов поглощения. Максимум, соответствующий ICT, сдвигается в красную область на 69 нм (до 551 нм). При этом значение молярного коэффициента экстинкции для этого максимума немного сокращается (с $15.49 \cdot 10^3$ до $13.20 \cdot 10^3$ M⁻¹·cm⁻¹ для **28d** и **28g**, соответственно). При сравнении спектров поглощения красителей **28g** и **28m** видно, что *4H*-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b*]дитиофеновый *π*-мостик оказывает существенное влияние не только на положение максимума поглощения полосы внутримолекулярного переноса заряда (ICT), но и на его молярный коэффициент экстинкции. Было зафиксировано смещение в красную область от 551 нм к 558 нм, сопровождающееся увеличением молярного коэффициента экстинкции более чем в 3 раза (с $13.20 \cdot 10^3$ до $41.60 \cdot 10^3$ M⁻¹·cm⁻¹), что обусловлено большой копланарностью *4H*-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b*]дитиофена, а также расширением *π*-системы.

Замена бензо[*c*][1,2,5]тиадиазольного блока на 2,3-дифенилхиноксалиновый акцептор приводит к появлению сдвига полосы ICT в синюю область (до 499-500 нм), что обусловлено более слабыми электроноакцепторными свойствами хиноксалина по сравнению с тиадиазольным фрагментом. Введение донорных (2-этилгексилокси)-заместителей практически не влияет на положение этого максимума поглощения, который для **28i** наблюдается при 499 нм. В целом, оба хиноксалиновых красителя **28h** и **28i** демонстрируют практически полную идентичность своих электронных спектров, различаясь лишь молярными коэффициентами экстинкции, которые выше у красителя с незамещенными фенильными группами для всех максимумов поглощения

(22.39·10³ против 16.60·10³ М⁻¹·см⁻¹). По-видимому, наличие длинных разветвленных алкильных цепей в соединении **28i** приводит к снижению копланарности структуры по сравнению с незамещенным аналогом **28h**.

При замене *N*-толил-замещенного гексагидро-1*H*-1,4-метанокарбазольного донорного блока в **28m** на *N*-(2-этилгексил)-замещенный гексагидро-1*H*-карбазол (**28l**) наблюдается небольшой гипсохромный сдвиг дальнего максимума поглощения на 11 нм (рис. 11), при этом фиксируется заметный рост значения ε (с 41.60·10³ до 51.29·10³ M⁻¹·см⁻¹). Включение в структуру **28f** разветвленного 4*H*-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b*']дитиофена позволило сильно увеличить молярные коэффициенты экстинкции: для дальневолнового максимума поглощения ε возросло более чем в 2 раза (с 22.50·10³ до 51.29·10³ M⁻¹·см⁻¹).

Таким образом, наибольшие батохромные сдвиги дальних максимумов поглощения были зафиксированы для бензо[*c*][2,1,3]тиадиазолсодержащих соединений **28g,l,m** (551, 547 и 558 нм, соответственно). При этом добавление дополнительной мостиковой CH₂-группы в структуру **28d** приводит к сильному батохромному сдвигу с 482 до 551 нм в электронном спектре поглощения, а при переходе от гексагидро-1*H*-карбазольного **28l** к гексагидро-1*H*-1,4-метанокарбазольному аналогу **28m** этот сдвиг становится менее выраженным (с 547 до 558 нм). Наибольшими молярными коэффициентами экстинкции обладают красители **28l** и **28m** ($\varepsilon = 51.29 \cdot 10^3$ и 41.60 \cdot 10^3 M⁻¹·см⁻¹, соответственно), в которых в роли π -спейсера выступает объемный 4*H*-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b*]дитиофен, способствующий расширению π -сопряжения и способствуя улучшению способности фотосенсибилизаторов к светопоглощению.

На рисунке 12 представлены электронные спектры поглощения двух красителей на основе бензо[d][1,2,3]тиадиазола – **28 ј.k**. Замена бензо[c][1,2,5]тиадиазольного акцепторного блока на изомерный ему бензо[d][1,2,3]тиадиазольный приводит к существенному изменению фотофизических свойств соединений. Оба красителя 28 ј, к имеют два максимума поглощения, однако для соединения 28k ввиду близости обоих максимумов наблюдается их слияние. Коротковолновая полоса поглощения при 400 нм, которая для 28к идентифицируется как плечо, а для 28 i характеризуется высоким коэффициентом экстинкции, соответствует $\pi \rightarrow \pi^*$ электронному переносу, а длинноволновые максимумы поглощения в диапазоне 450-500 нм свидетельствуют о наличии внутримолекулярного (ICT) переноса заряда между донорными и фрагментами. Для красителей 28j,k, а также **WS-2**⁹⁵ максимумы. акцепторными соответствующие $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу наблюдаются в узком диапазоне длин волн: 395-403 нм, что может характеризовать близкие значения ширины запрещенных зон. При переходе от WS-2 к аналогу 28ј фиксируется гипсохромный сдвиг дальнего максимума поглощения на 45 нм, при этом соответствующий ему молярный коэффициент экстинкции увеличивается на 10% (до $22.67 \cdot 10^3$ M⁻¹·см⁻¹). При переходе же от **28d** к изомерному **28k** наблюдается схожая закономерность: был зарегистрирован чуть более выраженный гипсохромный сдвиг ICT-максимума на 28 нм, при росте є на 5%, до $16.22 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.



В целом же, в электронных спектрах поглощения для **28k** по сравнению с **28j** наблюдается гипсохромный сдвиг ICT-максимума (на 47 нм), сопровождающийся уменьшением молярного коэффициента экстинкции в 1.4 раза (с 22.67·10³ до 16.22·10³ М⁻¹·см⁻¹).

Таким образом, большинство красителей продемонстрировали хорошее поглощение света в синей и красной областях видимого спектра. Максимумы, соответствующие $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу для полученных соединений, расположены в диапазоне 365-403 нм ($\varepsilon = 4.57 - 29.67 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), а максимумы, относящиеся к внутримолекулярному переносу заряда, находятся в интервале 454-558 нм ($\varepsilon = 7.08 - 51.29 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Наибольшее смещение ICT-максимумов, как и наивысшие молярные коэффициенты экстинкции, соответствующие им, были зафиксированы для фотосенсибилизаторов на основе 4,4-бис(2-этилгексил)-4*H*-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b*']дитиофенового π -спейсера – **28m** и **28**. Наилучшую способность к светопоглощению демонстрируют красители **28а,b,d,f,l,m**, содержащие бензо[*c*][2,1,3]тиадиазол в качестве акцептора. Также было замечено, что включение в структуру фотосенсибилизатора дизайна D-A- π -A' *N-n*-толил-замещенного гексагидро-1*H*-1,4-метанокарбазола в качестве донорного блока (структуры **28g,h,i,m**) способствует, как правило, наибольшему смещению спектров поглощения в синюю область.

2.5.2. Электрохимические свойства красителей типа D-А-л-А'

Важную роль для фотовольтаических характеристик СКСЯ играет энергия граничных орбиталей (ВЗМО и НСМО), а также ширина запрещенной зоны (E_g) молекул красителей, которая вычисляется как разница между значениями энергий этих двух орбиталей. Считается, что эффективный фотосенсибилизатор должен обладать минимальным значением ширины запрещенной зоны, что обеспечивает эффективный переход электрона между энергетическими уровнями в процессе возбуждения молекул красителя, происходящего в результате поглощения света. При этом энергия НСМО фотосенсибилизатора должна быть выше, чем у НСМО полупроводника TiO₂ (-4.20 эВ), а энергия ВЗМО красителя ниже, чем у окислительновосстановительного электролита (Γ/I_3^-) (-5.20 эВ).

Энергии низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО) и высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) были определены методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Они оценивались по значениям формального окислительного потенциала *E*_{ox} (vs Fc/Fc⁺) и

восстановительного потенциала E_{red} (vs Fc/Fc⁺)^{‡‡}, значения которых были рассчитаны по формулам, указанным ниже с учетом того, что абсолютный окислительный потенциал ферроцена равен -5.1 В. Пики электровосстановления обратимы при низких скоростях развертки потенциала. Электроокисление всех трех соединений необратимо даже при скорости развертки 10 В/с.

$$E_{B3MO}(\Im B) = -|e|(E_{ox} (vs Fc/Fc^{+}) + 5.1)$$
$$E_{HCMO}(\Im B) = -|e|(E_{red} (vs Fc/Fc^{+}) + 5.1)$$

Для оценки значений энергий граничных орбиталей были вычислены первые потенциалы окисления и восстановления на кривых циклической вольтамперометрии исследуемых соединений **28** (табл. 9) в ДМФА на платиновом электроде. Полученные данные сведены в таблицу 11.

Таблица 11. Значения энергий граничных орбиталей и первых окислительно-восстановительных потенциалов для всех серий полученных красителей

Краситель	E_{red} (vs Fc/Fc ⁺), B	E_{ox} (vs Fc/Fc ⁺), B	Е _{взмо} , В	E _{HCMO} , B	Eg
28a	-1.60	0.20	-5.30	-3.50	1.80
28b	-1.62	0.26	-5.36	-3.48	1.88
28c	-1.53	0.24	-5.34	-3.57	1.77
28d	-1.62	0.29	-5.39	-3.48	1.91
28e	-1.47	0.34	-5.44	-3.63	1.80
28f	-1.61	0.23	-5.33	-3.49	1.84
28g	-1.60	0.30	-5.40	-3.50	1.90
28h	-1.74	0.28	-5.38	-3.36	2.02
28i	_*	0.45	-5.55	-	-
28j	-1.32	0.19	-5.29	-3.78	1.51
28k	-1.51	0.10	-5.20	-3.59	1.61
281	-1.56	0.52	-5.13	-3.54	1.59
28m	-1.67	0.26	-5.36	-3.43	1.92
WS-2 ⁹⁵	-1.33	0.67	-5.77	-3.77	2.00

*для соединения **28i** не был зафиксирован пик электровосстановления при измерении как на платиновом, так и на стеклянном углеродном электроде, поэтому вычислить E_{HCMO} , как и ширину запрещенной зоны (E_g) для данного вещества не удалось.

Все полученные нами фотосенсибилизаторы обладают оптимальными значениями E_{HCMO} (от -3.36 до -3.78 эВ), которые находятся выше по энергии, чем зона проводимости нанокристалического TiO_2 (-4.2 эВ), что указывает на то, что процесс введения электронов из возбужденных молекул красителя в зону проводимости TiO_2 энергетически разрешен. Уровни энергий ВЗМО большинства (за исключением соединения **281** с E_{B3MO} = -5.13 эВ) красителей расположены не ниже (от -5.20 до -5.55 эВ), чем уровень энергии для окислительновосстановительного электролита I^-/I_3^- (-5.2 эВ), поэтому регенерация окисленных фотосенсибилизаторов в процессе работы СКСЯ термодинамически разрешена. Поскольку

[#] Съемка ЦВА и расчет энергий НСМО и ВЗМО соединений были выполнены в ИОХ РАН с.н.с., к.х.н. Л.В. Михальченко, за что автор выражает ей глубокую благодарность.

краситель **281** не удовлетворял необходимым условием положения граничных орбиталей в дальнейшем СКСЯ на его основе созданы не были.

В серии трех красителей **28с-е** линейная зависимость энергий орбиталей при переходе от кислородсодержащего соединения к селеносодержащему аналогу отсутствует. Минимальное значение Е_{НСМО} наблюдается для фотосенсибилизатора на основе бензо[*c*][1,2,5]тиадиазола – **28d**. Поскольку энергия НСМО зависит от степени сопряжения молекулы, то можно предположить, что увеличение электроотрицательности центрального атома халькогена при переходе от **28d** к **28e** приводит также к сильному разделению зарядов, а при переходе к более объемному атому селена (**28e**) - к снижению сопряжения за счет увеличения радиуса центрального атома и изменению геометрии молекул.

Поскольку энергия высшей занятой орбитали (ВЗМО) зависит в основном от природы донорного фрагмента молекулы, значения Е_{ВЗМО} для этих трех красителей различаются не более, чем на 0.1 эВ.

При сравнительном анализе энергий низшей вакантной орбитали (E_{HCMO}) бензо[c][1,2,5]халькогендиазольных красителей **28с-е** и **WS-2**, отличающихся размером алицикла в донорной части структуры, можно заключить, что замена циклопентанового фрагмента в доноре **WS-2** на циклогексановый, по-видимому, приводит к снижению степени сопряжения молекулы. Понижение уровней E_{B3MO} **28d** по сравнению с **WS-2** на 0.38 эВ свидетельствует об увеличении степени делокализации электронодонорного фрагмента, содержащего циклогексановое кольцо.

Значения ширины запрещенной зоны (Eg) целевых красителей хорошо согласуются с началом поглощения в электронных спектрах. Фотосенсибилизатор на основе бензо[*c*][1,2,5]тиадиазола **28d** имеет немного более широкую E_g, чем его селеновый и кислородный аналоги. Это увеличение может, по-видимому, привести к более длительному времени жизни первого возбужденного состояния, что должно положительно сказаться на эффективности солнечных элементов на его основе. Эти данные еще раз доказывают лучшие фотоэлектрические свойства конденсированных тиадиазолов по сравнению с окса- и селенадиазольными аналогами, что приводит к нелинейным изменениям свойств в ряду атомов халькогенов. Значение Eg для WS-2 довольно близко к своему структурному аналогу 28d, что должно приводить к схожим фотовольтаическим характеристикам солнечных элементов на основе этих соединений.

При переходе к серии **28а,b,f** наблюдается повышение энергий E_{B3MO} и E_{HCMO} для красителей. При этом наименьшим значением НСМО обладает фотосенсибилизатор на основе *N*-бензил-замещенного гексагидро-1*H*-карбазола (**28b**). Исходя из относительно узких энергетических щелей в серии **28а,b,f**, где **28d** (1.91 эВ) > **28b** (1.88 эВ) > **28f** (1.84 эВ) > **28a** (1.80 эВ), можно предположить достижение более высокой плотности тока солнечных ячеек на основе серии **28а,b,f** по сравнению с рассмотренной выше серией.

Замена донорного блока в **28а-f** на *N-n*-толил-замещенный гексагидро-1*H*-1,4метанокарбазол (**28g-i**) приводит к понижению энергии НСМО, при этом положение ВЗМО практически не меняется с учетом схожести строения красителей в этом ряду. Среди серии веществ **28g-i,m** наименьшей шириной запрещенной зоны обладают красители на основе бензо[c][1,2,5]тиадиазола (**28g,m**) (около 1.90 эВ), при переходе на менее электроотрицательные хиноксалиновые блоки (**28h,i**) зарегистрировано увеличение этого значения (до 2.02 эВ).

При переходе же от *n*-толил-замещенного гексагидро-1*H*-1,4-метанокарбазола в **28m** к *N*-(2-этилгексил)-замещенному гексагидро-1*H*-карбазолу в **28l** наблюдается резкое повышение энергии ВЗМО (от -5.36 до -5.13 эВ), что, вероятно, связано с увеличением степени делокализации электронов в донорном фрагменте соединения. Оптимизация энергетических уровней привела к сокращению ширины запрещенной зоны до 1.59 эВ. Замена тиофенового π -спейсера в структуре **28f** на более сложный 4*H*-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b*']дитиофеновый в **28l** способствовала оптимизации энергии уровней граничных орбиталей, что отразилось в уменьшении величины энергетической щели.

При анализе данных, полученных методом ЦВА, для соединений на основе бензо[d][1,2,3]тиадиазола выявлено, что при замене бензо[c][1,2,5]тиадиазольного акцептора в структурах красителя на изомерный ему блок происходит изменение энергий орбиталей и резкое уменьшение ширины запрещенной зоны. Так, при переходе от **WS-2** к **28j** фиксируется существенное увеличение энергии ВЗМО (от -5.77 до -5.29 В), при этом значение E_{HCMO} остаются практически неизменными. Это приводит к сокращению E_g на 25% (до 1.51 эВ). Похожая картина фиксируется и для пары красителей на основе гексагидро-1*H*-карбазола. При переходе от красителя **28d** к структуре **28k** регистрируется повышение энергии ВЗМО (от -5.29 эВ), энергия E_{HCMO} , наоборот, уменьшается (от -3.48 до -3.59 эВ). Все это в совокупности приводит к сокращению ширины запрещенной зоны для фотосенсибилизатора **28k** на 16% (до 1.61 эВ).

Таким образом, большинство полученных в рамках данной диссертационной работы красителей удовлетворяют условиям, необходимым для их использования в солнечных ячейках: их НСМО находятся выше НСМО TiO_2 (-4.2 эВ), а ВЗМО – ниже, чем ВЗМО окислительновосстановительной пары Γ/I_3^- (-5.2 эВ). Практически все фотосенсибилизаторы (за исключением **28h**) обладают меньшей шириной запрещенной зоны, чем литературный **WS-2**. Наименьшей энергетической щелью среди серии полученных веществ обладают соединения на основе бензо[d][1,2,3]тиадиазольного акцепторного блока **28j и 28k** (1.51 эВ и 1.61 эВ, соответственно). При замене акцептора на изомерный бензо[c][2,1,3]тиадиазол наблюдается резкое увеличение ширины запрещенной зоны **28d** (1.91 эВ) и **WS-2** (2.00 эВ). Также было замечено, что E_g повышается при переходе к структурам на основе *N-n*-толил-замещенного гексагидро-1*H*-1,4-метанокарбазола (например, она растет на 0.33 эВ при переходе от **28l к 28m**).

2.6.3. Фотовольтаические характеристики солнечных ячеек сенсибилизированных красителями типа D-A-*π*-A'

Красители **28** (рис.13) были использованы в качестве фотосенсибилизаторов в СКСЯ с Г/І₃⁻ окислительно-восстановительным электролитом при облучении AM1.5G. Фото-вольтаические характеристики соединений сведены в таблицу 12, представленную ниже^{§§}.

^{§§} СКСЯ на основе красителей **28a-f,j,k** были изготовлены в Университете г. Эдинбург (Великобритания) группой профессора Н. Робертсона, а СКСЯ на основе **28g,h,i,m** были созданы в Университете г. Тронхейм (Норвегия) группой профессора С. Економопоулоса. Автор выражает глубокую благодарность этим коллективам.



Рисунок 13

Таблица 12. Фотовольтаические характеристики красителей 28 в сравнении с WS-2.

Краситель	<i>V_{oc}</i> (мВ)	J_{sc} (MA·cm ⁻²)	FF	η (%)
WS-2 ⁹⁵	0.59	11.80	0.73	5.07
28a +CDCA	0.56	13.87	0.66	5.15
28b + CDCA	0.54	10.99	0.74	4.38
28c	0.65	13.75	0.64	5.78
28d	0.64	14.75	0.62	5.86
28e	0.64	11.90	0.61	4.66
28f+CDCA	0.58	12.02	0.75	5.20
SQ2	0.62	9.48	0.75	4.39
28f + SQ2	0.62	12.38	0.76	5.80
28g	0.61	8.41	0.62	3.17
28g + CDCA	0.61	10.35	0.68	4.26
28h	0.72	9.21	0.69	4.57
28h + CDCA	0.75	10.54	0.73	5.74
28i	0.71	8.27	0.66	3.90
28i + CDCA	0.74	7.92	0.73	4.30
28j	0.65	12.94	0.61	5.15
28k	0.68	10.32	0.67	4.69
28m	0.70	6.93	0.73	3.54
28m+CDCA	0.69	7.30	0.76	3.85



Первые СКСЯ были изготовлены на основе 9-(n-толил)-2,3,4,4a,9,9a-гексагидро-1Hкарбазольных красителей**28с-е**, зависимости*J-V*для этой серии соединений представлены нарисунке 14. Поскольку коэффициенты заполнения (*FF*) имеют практически одинаковые значениядля всех соединений**28с-е**(от 0.61 до 0.64), то значения КПД будут зависеть в основном от $напряжения холостого хода (<math>V_{oc}$) и плотности тока короткого замыкания (J_{sc}). Значения V_{oc} для трех фотосенсибилизаторов также близки друг к другу из-за схожести строения соединений, отличающихся лишь атомом халькогена в центральном акцепторном блоке, поэтому, вероятно, подавление электронной рекомбинации будет одинаковым в каждом из случаев.

Значение J_{sc} бензо[c][1,2,5]тиадиазольного красителя **28d** значительно выше, чем у кислород-содержащего аналога **28c**, селенадиазольное производное **28e** находится между **28d** и **28c**. Эти наблюдения согласуются с тем, что фотосенсибилизатор **28d** обладает наивысшим коэффициентом экстинкции среди всей серии, но противоречит значениям длинноволновых максимумов поглощения. Поскольку все три красителя имеют близкие значения B3MO (разница не превышает 0.1 эB), вероятно, окисленное состояние, образовавшееся после введения электронов, во всех трех красителях легко регенерируется в нейтральное состояние.

Стоит отметить, что вольт-амперные характеристики для СКСЯ на основе красителя $WS-2^{95}$, выполненные в аналогичных условиях, уступают данным, зафиксированным для фотосенсибилизатора **28d**, отличающегося от первого дополнительной CH₂-группой в донорном алициклическом фрагменте. Наибольшее значение J_{sc} привело к наивысшему значению фотовольтаической эффективности (5.86% для **28d** против 5.09% для **WS-2**).

Таким образом, краситель **28d** на основе бензо[*c*][2,1,3]тиадиазольного акцептора **28d** продемонстрировал наилучшие фотовольтаические характеристики по сравнению с аналогами **28c,e**.

Зависимости *J-V*, полученные для СКСЯ на основе **28а,b,f** (с добавлением соадсорбента CDCA), представлены на рисунке 15. Фотоэлектрические характеристики устройств на основе каждого из красителей сведены в таблицу выше.



Среди всей серии соединения **28a** и **28f** с 2-этилгексильным заместителем при атоме азота в донорном блоке демонстрируют одни из наиболее высоких значений КПД, превосходящие 5% и величину J_{sc} выше 12 мА·см⁻². Улучшение характеристик этих красителей связано с более широким оптическим поглощением. Солнечная ячейка на основе фотосенсибилизатора **28f** показывает максимальное значение V_{oc} , что может указывать на более выраженное подавление электронной рекомбинации 9-(2-этилгексил)-гексагидро-1*H*-карбазола по сравнению с другими донорными блоками. Согласно данным, полученным методом электрохимической импедансной спектроскопии (EIS) было зафиксировано, что время жизни электронов и сопротивление рекомбинации выше для красителя **28f** относительно других соединений.

Для оценки возможного использования полученных красителей на практике необходимо понимать, насколько стабильны солнечные ячейки в условиях нормальной эксплуатации. Наиболее уязвимым звеном, способным существенно сократить срок службы СКСЯ, является фотосенсибилизатор, способный необратимо деградировать при длительном воздействии солнечного света. Изменение фотовольтаических характеристик во времени при воздействии солнечного света является прямым доказательством стабильности красителя.

На примере красителя **28a** было показано, что при нормальной эксплуатации в течение пяти недель происходит плавное уменьшение фотовольтаических параметров, а значение PCE уменьшается практически на 15%. На рис. 16 приведено изменение основных параметров (J_{sc} , V_{oc} , *FF*, КПД) солнечной ячейки на основе красителя **28a** с течением времени при выдерживании в условиях нормальной эксплуатации (в темноте ночью и под прямым или рассеянным солнечным светом в дневное время). Из приведенных зависимостей видно, что после пяти недель (суммарно 840 ч, что соответствует примерно 420 ч под нормальным солнечным освещением) происходит небольшое увеличение значения фототока, *FF* и, как следствие, КПД, но в целом система достигает равновесия и дальнейшие изменения уже незначительны и вызваны фотодеградацией красителя и возможной рекомбинацией электронов.



Сосенсибилизация - мощный метод расширения спектров поглощения исходного красителя с целью улучшения фотовольтаических характеристик солнечного элемента. Для наиболее эффективного красителя в рассматриваемой серии – **28f** - была создана солнечная ячейка на основе этого красителя, сосенсибилизированного с известным сквариновым голубым красителем **SQ2**¹⁵⁸, поглощающим в ближней инфракрасной области. На рисунке 17 представлены зависимости *J-V*, показывающие влияние сосенсибилизации.



Рисунок 17

Благодаря использованию SQ2 в качестве сосенсибилизирующего агента для 28f область спектра от 300 до 700 нм была эффективно перекрыта при совместном поглощении на прозрачной пленке TiO₂. В результате этого для солнечных ячеек, сенсибилизированных 28f и SQ2, наблюдалось улучшение тока и напряжения. Значение J_{sc} после сосенсибилизации с SQ2 увеличивалось с 12.02 до 12.38 мА·см⁻², а значение V_{oc} - от 0.58 до 0.62 мВ, что свидетельствует о более эффективном блокировании рекомбинации электронов. Сосенсибилизация привела к повышению фотовольтаической эффективности на 10% с 5.20% для отдельного красителя 28f до 5.80% при использовании сенсибилизированной системы (табл. 12).

Таким образом, наилучшие характеристики среди серии **28а,b,f** продемонстировал краситель **28f**, эффективность СКСЯ на основе которого удалось дополнительно увеличить

методом сосенсибилизации. Было замечено, что замена 2-этилгексильного заместителя в **28a** на бензильный в **28b** приводит к ухудшению фотовольтаических характеристик (J_{sc} , V_{oc} , КПД). При этом плотность тока короткого замыкания растет при переходе от гексагидро-1*H*-карбазольного производного **28f** к гексагидроциклопента[*b*]индольному аналогу **28a**, тем не менее СКСЯ на основе **28f** имеют несколько более высокий КПД (5.20%) по сравнению с **28a** (5.15%). В результате анализа фотовольтаических характеристик ячеек на основе красителей **28a-f** можно сделать вывод, что наиболее эффективным электронодонорным фрагментом среди рассмотренного ряда доноров является *n*-толил-замещенный гексагидро-1*H*-карбазол.

На рисунке 18 представлены зависимости J-V для фотосенсибилизаторов на основе *n*-толил-замещенного гексагидро-1*H*-1,4-метанокарбазола серии **28g-i,m**. Значения КПД (η) возрастают в ряду **28g** < **28m** < **28i** < **28h** и лежат в пределах 3.17 – 4.57 %. Известно, что величина тока короткого замыкания J_{sc} напрямую связана с молярным коэффициентом экстинкции ε . Максимальное значение J_{sc} (9.29 мА·см⁻²) среди всех исследованных красителей продемонстрировала ячейка на основе 2,3-дифенилхиноксалинового акцептора – **28h**, коэффициент экстинкции которого выше, чем у **28g** и **28i**. Вопреки ожиданиям, самый низкий ток (6.93 мА·см⁻²) показал краситель с разветвленным 4*H*-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b*]дитиофеновым π -спейсером – **28m**, имеющий почти вдвое большее значение ε , чем у аналогов. Вероятно, это объясняется низкой концентрацией соединения **28m** на поверхности TiO₂ вследствие большого объема молекулы.



Рисунок 18

Красители на основе бензо[*c*][1,2,5]тиадиазольного акцептора **28g** и **28m** имеют более низкие значения V_{oc} (0.61 и 0.70 мВ, соответственно) по сравнению с хиноксалиновыми производными **28h** и **28i** (0.72 и 0.71 мВ, соответственно), что связано с повышенной возможностью рекомбинации электронов из-за более сильных электроноакцепторных свойств тиадиазола, а также стерической нагрузки 2,3-дифенилхиноксалина и его алкокси-аналога, образующих гидрофобный барьер, препятствующий проникновению гидрофильных ионов I_3^- к поверхности TiO₂ и тем самым замедляющий рекомбинацию зарядов. Вследствие вышеперечисленных факторов фотосенсибилизатор **28h** демонстрирует наиболее оптимальное соотношение между V_{oc} , J_{sc} и концентрацией красителя на подложке TiO₂, что приводит к максимальному значению КПД среди исследованных красителей. Для улучшения фотоэлектрических параметров и подавления агрегации красителя, нами была использована хенодезоксихолевая кислота (CDCA) в роли соадсорбента для всех четырех фотосенсибилизаторов, соответствующие зависимости *J-V* показаны на рисунке 19.



Рисунок 19

Как показано в таблице 12 выше, добавление CDCA увеличивает значение J_{sc} в каждом из случаев, однако для красителя **28g**, не содержащего в своей структуре объемных заместителей, это изменение наиболее существенно (рост на 25% от 8.48 до 10.35 мА·см⁻²). Фотосенсибилизаторы с алкильными цепями в акцепторной (**28i**) и в π -спейсерной (**28m**) частях молекул демонстрируют наименьшую зависимость J_{sc} от добавления соадсорбента (рост на 3% и 6%, соответственно), что обусловлено вкладом разветвленных групп в снижение агрегации при адсорбции на поверхности TiO₂. Другой причиной незначительного увеличения тока короткого замыкания может быть резкое снижение концентрации красителя на поверхности диоксида титана при сосенсибилизации CDCA. Для соединения на основе 2,3-дифенилхиноксалина **28h** увеличение значения J_{sc} более существенно (увеличение на 14%), что свидетельствует о меньшей стерической нагрузке дифенилхиноксалинового блока.

Таким образом, в серии красителей 28g-i,m наблюдается следующая закономерность: СКСЯ на основе производных 3,4-дизамещенных хиноксалинов 28h,i демонстрируют, в целом, более высокие фотовольтаические характеристики, чем бензо[c][2,1,3]тиадиазольные аналоги 28g,m, несмотря на то, что при рассмотрении электронных спектров поглощения и анализе ЦВА были показаны обратные результаты. Это можно объяснить, например, агрегационными процессами на поверхности TiO₂, а также разницей в концентрации красителя на поверхности полупроводника из-за существенных различий в объеме молекул. Эти явления в данном случае, по-видимому, вносят решающий вклад в значение фотовольтаических характеристик. По этим же причинам замена тиофенового π-спейсера на более объемный 4H-циклопента[2,1-b:3,4b']дитиофеновый не привела к улучшению КПД устройств: при соадсорбции с CDCA стерически менее загруженный **28g** даже превосходит **28m** ($\eta = 4.26\%$ против $\eta = 3.85\%$, соответственно). Также было показано, при изменении донорного блока с гексагидро-1Нчто метанокарбазольного (краситель **28**g) на гексагидро-1*H*-карбазольный (краситель **28d**) наблюдается улучшение фотовольтаических характеристик, особенно при соадсорбции с CDCA, что делает второй блок более эффективным донором в структурах D-A-π-A'.

Красители **28ј,** к на основе бензо[*d*][1,2,3]тиадиазола также были использованы для создания солнечных ячеек. Полученные фотовольтаические характеристики занесены в таблицу 12 выше, а вольт-амперные характеристики соединений для красителей приведены на рисунке 20.



Несмотря на более высокие значения молярного коэффициента экстинкции в ЭСП для красителя **WS-2**, J_{sc} для бензо[d][1,2,3]тиадиазольного аналога **28j** выше на 1.14 мА·см⁻². При этом для пары соединений на основе гексагидро-1*H*-карбазольного донорного блока тенденция изменения J_{sc} более предсказуема: фотосенсибилизатор на основе бензо[c][1,2,5]тиадиазольного акцептора **28d**, обладающий в четыре раза большим значением ε , показал J_{sc} на 4.43 мА·см⁻² выше, чем его изомер **28k**. Значения V_{oc} для солнечных батарей на основе соединений с симметричным акцептором (**WS-2** и **28d**) ожидаемо ниже таковых для изомерных аналогов серии **28j,k** ввиду того, что бензо[c][1,2,5]тиадиазольный фрагмент обладает более сильными электроно-акцепторными свойствами, чем его несимметричный изомер.

При анализе пары 28j и 28k наблюдается обратная тенденция по сравнению с зависимостью, зафиксированной при сравнении изомерной им пары WS-2 и 28d. В ячейках на основе бензо[d][1,2,3]тиадиазольных красителей наивысший ток и больший КПД продемонстрировал краситель с гексагидроциклопента[b]индолом 28j, в то время как в другой паре аналогичные характеристики были выше для устройства на основе фотосенсибилизатор с гексагидро-1*H*-карбазолом 28d.

Таким образом, в рамках данной диссертационной работы на основе 12 синтезированных красителей были созданы СКСЯ и измерены их фотовольтаические характеристики. В целом, КПД полученных устройств варьировались от 2.34 до 5.86%. При этом солнечные батареи на основе фотосенсибилизаторов **28a**, **28c**, **28d**, **28f**, **28h**, **28j** превзошли литературные данные, полученные для устройств с их ближайшим структурным аналогом - WS-2. Наибольший КПД продемонстрировало устройство с красителем **28d** (5.86%). Наилучшие характеристики были получены для соединений на основе бензо[c][2,1,3]тиадиазола (**28a,d,f**) и его изомера – бензо[d][1,2,3]тиадиазола (**28j,k**), до настоящей работы не применявшийся в красителях для СКСЯ. Среди исследуемых донорных блоков, в целом, наиболее высокие фотовольтаические характеристики были зафиксированы для производных гексагидро-1*H*-карбазола (**28c,d,f**). Разветвленный 4*H*-циклопента[2,1-b:3,4-b']дитиофеновый π -спейсер в рамках данной работы оказался неэффективным, поскольку сильо увеличивал размер и без того объемной молекулы,

что приводило к сокращению концентрации красителя на поверхности полупроводника в СКСЯ и, как следствие, к невысоким фотовольтаическим характеристикам.

Стоит отметить, что полученные величины эффективностей могут быть в дальнейшем улучшены путем сосенсибилиазации с другими соединениями, добавления соадсорбентов и использования других окислительно-восстановительных электролитов (например, на основе кобальта [Co(bpy)₃]^{2+/3+}).

2.7. Фотофизические и электрохимические свойства соединений типа л-А-л и D-А-D

2.7.1. Фотофизические и электрохимические свойства соединений типа D-A-D на основе 9-(*п*-толил)-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-карбазола 24с-е

Как уже было отмечено ранее, соединения дизайна D-A-D, как и π -A- π , представляют собой большой интерес для создания активных светоизлучающих слоев в органических светодиодах (ОСД). Введение в структуру донорного блока способствует усилению внутримолекулярного переноса заряда (ICT). Интерес к красителям этого класса, в первую очередь, связан с возможностью варьировать донорные и акцепторные молекулярные фрагменты, таким образом настраивая уровни энергии ВЗМО и НСМО, а, следовательно, и положения максимумов поглощения и люминесценции.

Установлено, что соединения на основе акцепторных бензо[с][1,2,5]халькогенадиазольных блоков проявляют яркую флуоресценцию в оранжево-красной и ближней инфракрасной областях спектра. В то же время из литературы известно, что производные карбазолов являются одними из наиболее широко используемых донорных фрагментов в этой сфере¹⁵⁹. Вещества на основе таких синтетических блоков обладают не только хорошими люминесцентными характеристиками, но и повышенной термостойкостью. Однако часто из-за π-π-стекинга между ароматическими кольцами, как и в случае с красителями, применяемыми в солнечных ячейках, происходит нежелательная агрегация молекул, вызывающая тушение люминесценции. Для предотвращения этого процесса необходимо осуществлять переход на неплоские донорные фрагменты с объемными алифатическими группами.

В рамках данной работы было изучено влияние атомов халькогенов в центральном гетероциклическом блоке на свойства структур D-A-D, в частности, на фото- и электролюминесцентные характеристики красителей **24с-е** на основе 9-(*n*-толил)-гексагидро-1*H*-карбазола (рис. 20).

Для $2.5 \cdot 10^{-5}$ М растворов красителей **24с-е** в дихлорметане была осуществлена регистрация электронных спектров поглощения (рис. 21). Установлено, что в полученных спектрах присутствуют два максимума поглощения, первый из которых, смещенный в синюю область, отвечает за $\pi \rightarrow \pi^*$ -переход, а второй, расположенный в более красной области – за внутримолекулярный перенос заряда (ICT) от донорной части молекул к акцепторной. В таблице 13 ниже приведены значения максимумов поглощения, а также соответствующие им молярные коэффициенты экстинкции.



Рисунок 21

Таблица 13. Значения максимумов поглощения и молярные коэффициенты экстинкции для красителей 24с-е

Краситель	λ _{макс1} , ΗΜ	ε ₁ ·10 ³ М ⁻¹ ·см ⁻¹	λ _{макс2} , ΗΜ	$\epsilon_2 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
24c	306	22.52	490	13.21
24d	320	136.63	490	56.82
24e	330	51.75	517	14.75

С ростом электроотрицательности атома в центральном акцепторном блоке наблюдается гипсохромное смещение первого максимума поглощения: с 330 нм (для 24е) до 306 нм (для 24с). Что касается дальноволнового ICT-максимума, то его положение для кислород- и серасодержащего веществ 24с,d совпадает (490 нм), а при переходе к производному с объемным атомом селена (24е) смещается в красную область до 517 нм. В целом, наибольшим коэффициентом экстинкции дальнего максимума поглощения обладает краситель на основе бензо[c][1,2,5]тиадиазольного блока 24d ($\varepsilon = 136.63 \cdot 10^3$ M⁻¹·cm⁻¹), что практически в 10 раз превосходит значения ε , зафиксированные для окса- ($\varepsilon = 13.21 \cdot 10^3$ M⁻¹·cm⁻¹) и селенадиазольного ($\varepsilon = 14.75 \cdot 10^3$ M⁻¹·cm⁻¹) аналогов.

Для определения энергии граничных орбиталей соединений (табл. 14) были использованы значения формальных потенциалов их окисления и восстановления, полученные методом циклической вольтамперометрии (ЦВА)^{***}.

Таблица 14. Значения окислительно-восстановительных потенциалов и энергий граничных орбиталей для соединений **24с-е**.

Краситель	E_{red} (vs Fc/Fc ⁺), B	E_{HCMO} , э B	E_{ox} (vs Fc/Fc ⁺), B	Е _{взмо} , эВ	Е _g , эВ
24c	-1.80	-3.30	0.25	-5.35	2.05
24d	-1.88	-3.22	0.26	-5.36	2.14
24e	-1.59	-3.51	0.22	-5.32	1.81

^{***} Съемка ЦВА и расчет энергий НСМО и ВЗМО соединений были выполнены в ИОХ РАН с.н.с., к.х.н. Л.В. Михальченко, за что автор выражает ей глубокую благодарность.

При анализе данных ЦВА было замечено, что наименьшей шириной запрещенной зоны обладает селенадиазольный краситель **24e**. В целом, изменение энергий граничных орбиталей в ряду халькогенсодержащих гетероциклов **24с-24d-24e** нелинейно: энергия НСМО для оксадиазольного красителя ниже, чем для тиадиазольного, но выше, чем у селенового аналога. Изменение энергий ВЗМО в ряду слабо выражено из-за незначительных различий в структуре веществ. Наименьшей шириной запрещенной зоны обладал бензо[c][2,1,3]селенадиазольный краситель **24e** (1.81 эВ).

На основе красителей **24с** и **24d** были созданы органические светодиоды (ОСД)^{†††}. Напряжение, при котором появляется видимая электролюминесценция для устройства на основе соединения **24d**, составило 2.4 В, а для ОСД с **24c** – 3.0 В. Наибольшая полученная яркость составила 144 Кд/м² для светодиода с **24d** при 8 В, тогда как зарегистрированная яркость для устройства на основе **24c** не превышала 20 Кд/м². Несмотря на то, что в литературе описан аналог - бензо[c][1,2,5]тиадиазольный краситель с *N*-2-этилгексил-замещенным карбазолом, для органических светодиодов на основе которого была зафиксирована яркость в 1014 Кд/м² при 13В¹⁵², важным выводом из проведенного нами исследования является принципиальная возможность использования синтезированных структур в подобных устройствах, оптимизация морфологии которых может привести к более высоким характеристикам. Таким образом, в данном случае бензо[c][2,1,3]тиадиазольный блок продемонстрировал свою наибольшую эффективность по сравнению с другими халькогендиазольными аналогами.

2.7.2. Фотофизические и электрохимические свойства соединений типа π-А-π на основе бензо[d][1,2,3] и бензо[c][1,2,5]тиадиазолов 14 и 15

Для понимания влияния изменения порядка атомов в гетероциклической части бензотиадиазольного фрагмента на оптические свойства структур дизайна π -А- π и для сравнения закономерностей при изменении π -спейсеров в ряду соединений на основе бензо[*d*][1,2,3]тиадиазола **14** и бензо[*c*][1,2,5]тиадиазола **15**, были зарегистрированы электронные спектры поглощения растворов в ДМСО (рис. 22).

Все красители 14-15 имеют два ярко выраженных максимума поглощения в видимом диапазоне. Коротковолновый максимум в области 300-400 нм соответствует $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам сопряженной системы. Внутримолекулярный перенос заряда (ICT) между донорными и акцепторной частями молекул подтверждается наличием длинноволнового максимума поглощения при 400-500 нм.

Увеличение цепи сопряжения при использовании 2,2'-битиофена и 4,4-бис(2-этилгексил)-4*H*-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b*']дитиофена сопровождается батохромным сдвигом длинноволнового максимума поглощения для обоих рядов **14d,f** и **15d,f** по сравнению с красителями на основе пятичленных гетероциклов **14а-с** и **15а-с**. Батохромный сдвиг ICT-максимума поглощения производных **14f** и **15f** также свидетельствует о наиболее сильном переносе заряда в отличие от других структур этих рядов.

Для ряда соединений 14 наблюдается прямая зависимость смещения ICT максимума поглощения в красную область с увеличением донорности заместителей: вещества на основе 2,2'-битиофена 14d, 4*H*-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b*']дитиофена 14f и 2,3-дигидротиено[3,4-*b*]

^{†††} Создание и исследование органических светодиодов (ОСД) на основе красителей **24с, d** проводилось в Физическом институте им. П.Н. Лебедева РАН в группе д.х.н. Тайдакова И.В. Автор выражает глубокую благодарность этому научному коллективу.

[1,4]диоксина **14e** демонстрируют длинноволновый сдвиг второго максимума поглощения в сравнении с пятичленными гетероциклическими заместителями **14a-c**. Интересно отметить, что, несмотря на то, что в основном для соединений **15** наблюдается похожая тенденция, исключение составляет соединение **15d**, для которого коротковолновый максимум лежит в области поглощения производных фурана, тиофена и селенофена, а длинноволновый максимум вообще претерпевает сдвиг в синюю область.



Рисунок 22

Для соединений с пятичленными гетероциклическими заместителями наблюдается предсказуемая закономерность: для обоих рядов соединений **14а-с** и **15а-с** оба максимума поглощения незначительно сдвигаются в красную область при переходе от фуранового к селеновому заместителю, что объясняется увеличением ICT ввиду повышения радиуса гетероатома.

Таблица	15. Характеристики	электронных	спектров	поглощения и	и испускания	соединений 14	I,
---------	--------------------	-------------	----------	--------------	--------------	---------------	----

			15			
Краситель	λ _{макс1} , нм	$\epsilon_1 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	λ _{макс2} , нм	$\epsilon_2 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	λ _{эм} , нм	Δυ, нм
14a	329	9.92	389	8.50	389	97
14b	334	7.87	400	5.46	400	106
14c	334	9.00	413	8.92	413	99
14d	367	12.76	455	17.43	455	153
14e	334	12.28	422	9.05	422	94
14f	320	9.97	434	4.64	434	110
15a	311	16.23	434	7.46	586	152

15b	302	18.19	442	8.21	594	152
15c	320	10.17	461	4.82	612	151
15d	323	12.77	430	9.73	562	132
15e	325	13.88	488	5.71	632	144
15f	383	17.68	569	22.21	724	155

Для более глубокого понимания влияния структуры молекул на их оптические свойства были измерены спектры люминесценции полученных соединений в растворах ДМСО. Результаты приведены на рисунке 23 и приведены в таблице 15.

В целом, закономерности, обнаруженные при анализе эмиссионных спектров, согласуются с описанными выше для электронных спектров поглощения. При переходе от серии соединений 15 к серии красителей 14 наблюдается гипсохромный сдвиг для всех заместителей, кроме 2,2'-битиофеновых производных 14d и 15d. Стоксов сдвиг для веществ 15 также существенно выше по сравнению с 14, что, вероятно, связано с более эффективным внутримолекулярным переносом заряда и большим значением дипольного момента возбужденных состояний бензо[*c*][1,2,5]тиадиазольных производных. Причина наблюдаемого в эмиссионных спектрах более сильного красного сдвига может скрываться в более существенных конформационных изменениях геометрии молекул В возбужденном состоянии. 2,2'-Битиофеновые производные 14d и 15d снова демонстрируют обратную зависимость: Стоксов сдвиг (Δυ) соединения 14d больше, чем у изомерного ему 15d.



Рисунок 23

Таким образом, анализ полученных данных позволяет сделать общий вывод о том, что нарушение симметрии тиадиазольного кольца при переходе от серии красителей **15** к серии **14** приводит к общему снижению интенсивности люминесценции и батохромному сдвигу в спектрах поглощения, что может быть обусловлено менее эффективным внутримолекулярным переносом заряда. Тем не менее, значения длин волн максимумов поглощения в электронных спектрах поглощения позволяют рассматривать соединения серии **14** как перспективные структурные блоки для создания новых материалов для органической электроники.

Для оценки значений энергий граничных орбиталей ряда соединений и определения стабильности частиц, образующихся при переносе электрона, для красителей 14 и 15, а также для незамещенных бензо[*d*][1,2,3]тиадиазола 12а и бензо[*c*][1,2,5]тиадиазола 12b был использован

метод циклической вольтамперометрии (ЦВА)^{‡‡‡} (рис. 24). Полученные методом ЦВА данные приведены в таблице 16.



Таблица 16. Значения энергий граничных орбиталей и окислительно-восстановительных потенциалов для серии веществ типа *π*-А-*π*

Краситель	E_{red} (vs. Fc/Fc ⁺), B	E_{ox} (vs. Fc/Fc ⁺), B	E_{HCMO} , э B	Е _{взмо} , эВ	Eg, эВ
12a	-1.99	-	-3.11	-	-
14a	-1.72	0.87	-3.38	-5.97	2.59
14b	-1.78	0.73	-3.32	-5.83	2.51
14c	-1.68	0.80	-3.42	-5.90	2.48
14d	-1.63	0.55	-3.47	-5.65	2.18
14e	-1.82	0.59	-3.28	-5.69	2.41
14f	-1.00	0.36	-4.10	-5.46	1.36
12b	-1.79	-	-3.31	-	-
15a	-1.53	0.72	-3.57	-5.82	2.25
15b	-1.56	0.52	-3.54	-5.62	2.08
15c	-1.46	0.63	-3.64	-5.73	2.09
15d	-1.61	0.64	-3.49	-5.74	2.25
15e	-1.61	0.41	-3.49	-5.51	2.02
15f	-1.51	0.25	-3.59	-5.35	1.76

Введение дополнительных заместителей сдвигает потенциал электровосстановления (ЭВ) соединений 14 и 15 в положительную область потенциалов относительно потенциалов акцепторов 12a и 12b, причем в рядах 14a-с,е и 15a-с,е эти сдвиги, вызванные одинаковыми заместителями, попарно практически одинаковы. Для пятичленных гетероциклических заместителей 14a-с и 15a-с сдвиг потенциала ЭВ увеличивается в ряду от фуранового (210 мВ) до селенофенового (310-330 мВ), что можно объяснить повышением степени делокализации электрона в той же последовательности за счет увеличения радиуса гетероатома. Несколько меньше влияет на потенциалы ЭВ веществ 14e и 15e 2,3-дигидротиено[3,4-*b*][1,4]диоксиновый заместитель (170-180 мВ). Что касается влияния 2,2'-битиофенового заместителя, то сдвиг потенциала 14d (360 мВ) вдвое превышает сдвиг 15d, что, возможно, объясняется несимметричностью бензо[*d*][1,2,3]тиадиазольного производного.

Величины потенциалов электроокисления (ЭО) определяет прежде всего донорный вклад заместителей в электронную структуру красителей. ЭО изученных соединений обеих серий 14 и 15 протекает необратимо. Пики электроокисления для соединений 15а-с имеют на 0.15-0.20 В более низкие значения, чем для изомерных им соединений 14а-с, а в случае

^{###} Съемка ЦВА и расчет энергий НСМО и ВЗМО соединений были выполнены в ИОХ РАН с.н.с., к.х.н. Л.В. Михальченко, за что автор выражает ей глубокую благодарность.

2,3-дигидротиено[3,4-*b*][1,4]диоксинового заместителя значение ЭО соединения **15e** сильно ниже (на 0.40 В), чем у соединения **14e**. Это может быть обусловлено более эффективным сопряжением в бензо[*c*][1,2,5]тиадиазольных системах ввиду симметричности акцепторного цикла, причем соединения с сильнодонорными заместителями оказываются наиболее чувствительны к этому фактору. Закономерности изменения значений ЭО соединений **14** и **15** с разными заместителями подчиняются общим правилам.

В ряду 14а-с наблюдается уменьшение величины энергетической щели в следующем порядке: 14а (2.59 эВ), 14b (2.51 эВ), 14c (2.48 эВ). Для серии 15а-с значения E_g составляют 2.25, 2.08 и 2.09 эВ соответственно, что в целом ниже, чем в ряду 14а-с. Интересно отметить противоположное влияние 2,3-дигидротиено[3,4-*b*][1,4]диоксинового и 2,2'-битиофенового заместителей на значения потенциалов ЭО соединений 14d,е и 15d,е и, как следствие, на величину E_g : для соединения 14d (2.18 эВ) < 15d (2.25 эВ), а для 14e (2.41 эВ) > 15e (2.02 эВ). Но наиболее отличающимся от всех изученных соединений красителем является соединение 14f, значение ширины запрещенной зоны которого составляет 1.36 эВ, благодаря невысокому потенциалу ЭВ (-1.0 В). Краситель 15f, окисляющийся при наименьшем потенциале (0.25 В) имеет величину $E_g = 1.76$ эВ.

В целом, величина энергетической щели уменьшается с увеличением донорной силы заместителей: минимальные значения наблюдаются для соединений с 4H-циклопента[2,1-b:3,4-b']дитиофеновым заместителем **14f** и **15f**. При переходе от бензо[c][1,2,5]тиадиа-зольных производных **15** к изомерным соединениям с бензо[d][1,2,3]тиадиазольным акцептором наблюдается увеличение ширины запрещенной зоны для всех пар синтезированных соединений, кроме производных 2,2'-битиофеновых **14d** и **15d**.

Таким образом, полученные электрохимические характеристики для рядов **14а-f** и сравнение их с **15а-f** позволяют утверждать, что красители на основе бензо[*d*][1,2,3]тиадиазольного акцептора могут обладать широким спектров характеристик, позволяющим им найти свое применение в различных областях органической электроники. Дальние максимумы поглощения соединений **14d** и **15f** обладают наибольшим коэффициентом экстинкции (17.43 и 22.21·10³ $M^{-1} \cdot cm^{-1}$, соответственно) по сравнению с аналогами, при этом их максимумы смещены батохромно (до 455 и 569 нм, соответственно) относительно большинства других соединений. При этом наименьшей шириной запрещенной зоны обладают красители на основе диалкилзамещенного 4*H*-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b*']дитиофена – **14f** (1.36 эВ) и **15f** (1.76 эВ).

2.7.3. Фотофизические и электрохимические свойства соединений типа D-A-D на основе бензо[d][1,2,3]тиадиазола 19b,d,f

Фотофизические свойства новых соединений дизайна D-A-D на основе бензо[d][1,2,3]тиадиазола **19b,d,f** (рис. 25) также были детально изучены в сравнении с дифенилзамещенным бис-аддуктом **19c**. Нами была осуществлена регистрация электронных спектров поглощения для 10^{-4} M растворов соединений, а также эмиссионных спектров для растворов концентрации $5 \cdot 10^{-6}$ M в различных растворителях^{§§§} (от полярных до неполярных).

^{§§§} Автор выражает глубокую благодарность инж.-иссл. Трайнову К.П. за помощь в регистрации эмиссионных спектров, а также в обработке результатов.



Электронные спектры поглощения для веществ **19b-d,f** приведены на рисунке 26. Данные соединения не проявляли выраженного сольватохромного поведения и максимумы длинноволновых полос поглощения, отвечающих переносу энергии от донорных фрагментов к бензо[d][1,2,3]тиадиазольному ядру, изменялись в узком диапазоне (0-14 нм) в зависимости от растворителя. В сравнении с модельным соединением **19c**, имеющим максимум поглощения при 345 нм в диметилсульфоксиде, соединения **19b,d,f** имеют красный сдвиг полос поглощения на 47, 73 и 98 нм соответственно за счет наличия электронной пары у атома азота, участвующей в сопряжении, и, следовательно, более сильными донорными свойствами концевых фрагментов. Отсюда можно сделать вывод, что полярность хромофоров увеличивается в ряду **19c** < **19b** < **19d** < **19f**.



Рисунок 26

Также для соединений **19b-d,f** были измерены эмиссионные спектры в растворителях с различной полярностью. Длину волны возбуждения флуоресценции определяли на основе электронных спектров поглощения соединений, как длину волны при максимальном поглощении. Все соединения, за исключением модельного **19c** обладают флуоресцентными

свойствами и максимумы полос испускания находятся в диапазоне от 476 до 616 нм. Спектры испускания для соединений **19b,d,f** представлены на рисунке 27, а результаты обобщены в таблице 17 снизу. Наибольшая интенсивность излучения соединения **19b** наблюдается в полярном растворителе ДМСО, в то время как соединения **19d,f** излучают с наибольшей интенсивностью в неполярных растворителях. Максимумы полос испускания и величины Стоксового сдвига (Δv) в шкале длин волн изменяются в соответствии с полярностью хромофоров и увеличивается в ряду **19b** < **19f** < **19d**. Высокие значения Стоксового сдвига, вплоть до 198 нм могут быть объяснены значительными пространственными изменениями возбужденного состояния в сравнении с основным¹⁶⁰, что может быть достигнуто вращением донорного фрагмента относительно акцепторного бензо[*d*][1,2,3]тиадиазольного ядра¹⁶¹.



Рисунок 27

19b									
Растворитель	толуол	хлороформ	ДМСО	ацетонитрил	ΤΓΦ	Вода			
λ _{макс} (нм)	384	386	392	384	387	398			
$\epsilon (M^{-1} cm^{-1})$	7874	7561	8374	7802	8529	5301			
λ _{эм} (нм)	476	506	526	518	484	500			
Δυ (нм)	92	120	134	134	97	102			
19d									
Растворитель	толуол	хлороформ	ДМСО	ацетонитрил	ΤΓΦ	Вода			
λ _{макс1} (нм)	408	412	418	407	407	416			
$\epsilon_2 (M^{-1} c m^{-1})$	4445	3904	4608	4072	4189	2188			
λ _{макс2} (нм)	335	337	339	335	334	337			
$\epsilon_2 (M^{-1} c m^{-1})$	6630	6458	7847	6682	6533	3821			
λ _{эм} (нм)	530	574	616	604	552	548			
Δυ (нм)	122	162	198	197	145	132			

Таблица 17. Характеристики соединений 19b,d,f.

19f										
Растворитель	толуол	хлороформ	ДМСО	ацетонитрил	ΤΓΦ	Вода				
λ _{макс1} (нм)	433	436	443	431	433	439				
$\epsilon_2 (\mathrm{M}^{-1} \mathrm{cm}^{-1})$	9377	7242	4787	4295	8916	2532				
λ _{макс2} (нм)	356	357	360	353	355	359				
$\epsilon_2 (\mathrm{M}^{-1} \mathrm{cm}^{-1})$	12777	11437	7932	7025	12886	39103				
λ _{эм} (нм)	538	586	616	610	550	562				
Δυ (нм)	105	150	173	179	117	123				

Максимумы полос в спектрах испускания флуорофоров **19b,d,f** изменяются в зависимости от растворителя существенным образом. Наблюдается общая тенденция, что с увеличением полярности растворителя происходит красное смещение полос поглощения. Так, при замене гексана на диметилсульфоксид максимумы полос испускания изменяются от 476 до 526 нм для **19b**, от 530 до 616 нм для **19d** и от 538 до 616 нм для **19f**, в то время как максимумы полос поглощения демонстрируют лишь незначительное красное смещение не более 10 нм. Это указывает на то, что дипольные моменты растворителей в большей степени влияют на возбужденное состояние, чем на основное, что дополнительно свидетельствует о наличие ICT. Стоксовы сдвиги (Δ v) также увеличиваются с увеличением полярности растворителя.

Было замечено, что среди исследуемой серии красителей наиболее батохромный сдвиг дальнего максимума поглощения фиксируется для соединения **19f** на основе гексагидро-1*H*-1,4метанокарбазола. Добавление дополнительной мостиковой CH₂-группы в **19d** способствует смещению максимума в синюю область на 21 нм (для растворов в толуоле), при этом также наблюдается и существенный рост молярных коэффициентов экстинкции ($\varepsilon = 12.78 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ против $\varepsilon = 6.63 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для растворов в толуоле). Однако соединение **19d** обладает наибольшим Стоксовым сдвигом.

Если сравнить соединение **19d** с его симметричным изомером на основе симметричного бензо[c][1,2,5]тиадиазольного производного **24d** (рис. 28), оптические свойства которого были описаны в разделе 2.6.1., можно заметить, что, в отличие от соединения **24d**, демонстрирующего положительный сольватохромизм, **19d**, как и другие хромофоры содержащие бензо[d][1,2,3]тиадиазольное ядро, не проявляет выраженного сольватохромного поведения. (табл. 18).



Рисунок 28

Таблица 18. Сравнение фотофизических характеристик веществ 19d и 24d.

	19d			24d		
Растворитель	CHCl ₃	ΤΓΦ	ДМСО	CHCl ₃	ΤΓΦ	ДМСО
λ _{макс} (нм)	412	407	418	437	470	484
$\lambda_{_{\rm PM}}$ (HM)	574	552	616	610	662	761
Δυ (нм)	162	145	198	173	192	277

Таким образом, замена бензо[*c*][2,1,3]тиадиазольного акцептора в **24d** на изомерный бензо[*d*][1,2,3]тиадиазольный в **19d** ведет к гиспохромному сдвигу дальних максимумов поглощения.

Для оценки энергий граничных орбиталей и ширины запрещенной зоны был использован метод циклической вольтамперометрии^{****}. Данные измерений приведены в таблице 19.

Таблица 19. Электрохимические свойства красителей **19** в растворе ДМФА в сравнении с красителем **24d**

Краситель	E_{red} (vs Fc ⁺ /Fc), B	E_{ox} (vs Fc ⁺ /Fc), B	Е _{НСМО} , эВ	E_{B3MO} , $\Im B$	E _{g,} эВ
19c	-1.81	-	-3.29	-	-
19b	-1.97	0.65	-3.13	-5.75	2.62
19d	-2.02	0.23	-3.08	-5.33	2.25
19f	-2.03	0.21	-3.07	-5.31	2.24
24d	-1.80	0.19	-3.30	-5.29	1.99

Потенциалы ЭВ соединений **19b** (-1.97 В), **19d** (-2.02 В) и **19f** (-2.03 В) имеют значение на 0.16-0.22 В меньше, чем в случае модельного соединения **19c** (-1.81 В), что связано, вероятно, с электронодонорным характером заместителей при бензо[d][1,2,3]тиадиазоле. Следует отметить, что электрохимические параметры **19d** и **19f** практически совпадают (табл. 20), то есть вклад донорных фрагментов в энергии граничных молекулярных орбиталей в случае этих соединений одинаков. В случае **19b** Е_{взмо} на 0.42-0.44 эВ ниже, чем для **19d** и **19f**, что, вероятно, объясняется большей делокализации электронной плотности в донорных фрагментах **19b**. На величину Е_{HCMO} это влияет гораздо в меньшей степени, тем не менее среди соединений **19b,d,f** именно **19b** имеет наиболее положительный потенциал ЭВ.

В отличие от **19d**, его симметричный аналог **24d** восстанавливается и окисляется несколько легче, поэтому значение E_g для него на 0.26 эВ меньше. Кроме того, первые стадии ЭВ и ЭО соединения **24d** квазиобратимы при невысокой скорости развертки потенциала ($v = 100 \text{ MBc}^{-1}$). То есть, при ЭВ и ЭО соединения **24d** в тех же условиях, что и **19d**, образуются более стабильные анион- и катион-радикалы. Их относительную стабильность можно объяснить симметричностью структуры **24d**.

Таким образом, нами были изучены фотофизические свойства соединений D-A-D на основе бензо[d][1,2,3]тиадиазола. Наибольшим молярным коэффициентом экстинкции обладает соединение на основе гексагидро-1*H*-1,4-метанокарбазола **19f** ($\varepsilon = 12.78 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ в толуоле). Соединения **19d** и **19f**, отличающиеся лишь CH₂-группой имеют схожие значения энергии граничных орбиталей и ширину запрещенной зоны (2.25 и 2.24 эВ, соответственно). При этом замена бензо[*c*][2,1,3]тиадиазольного акцептора (**24d**) на бензо[*d*][1,2,3]тиадиазольный (**19d**) способствует сильному сокращению ширины запрещенной зоны в силу резкого уменьшения энергии НСМО. На основании схожести строения и данных электронных спектров поглощения и эмиссионных спектров, а также значений потенциалов восстановления **19d** и **24d**, можно утверждать, что вещества **19** могут быть использованы в органических светодиодах.

^{****} Съемка ЦВА и расчет энергий НСМО и ВЗМО соединений были выполнены в ИОХ РАН с.н.с., к.х.н. Л.В. Михальченко, за что автор выражает ей глубокую благодарность.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе использовались коммерчески доступные реагенты. Абсолютные растворители (тетрагидрофуран, толуол, диоксан, ДМФА, хлористый метилен, диметиацетамид) для проведения реакций получали по стандартным методикам осушения и очистки. Спектры ЯМР для ядер ¹H. ¹³C были зарегистрированы на приборах Bruker AM-300 и Bruker DRX500 (300 МГц и 500 МГц, 75 МГц и 125 МГц, соответственно) в CDCl₃ или ДМСО-d₆. Температуры плавления определяли на столике Кофлера со скоростью нагревания в точке плавления 4 °С в минуту, а также на приборе Stuart SMP10. ИК-спектры регистрировали на спектрометре Bruker "Alpha-T" в дисках КВг или в тонком слое между стеклами КВг. Масс спектры высокого разрешения были зарегистрированы на приборе Bruker micrOTOF методом электрораспылительной ионизации (ESI). Спектры MALDI были зарегистрированы на приборах Shimadzu Biotech Axima (Ивановский государственный химико-технологический университет) и масс-спектрометре ион-циклотронного резонанса с Фурье-преобразованием (FT-ICR-MS) solariX XR 15TBruker с использованием α -циано-*n*-гидроксокоричной кислоты в качестве матрицы. Контроль за ходом процессов и индивидуальностью синтезированных соединений осуществляли с помощью тонкослойной хроматографии (TCX) на пластинках Merck TLC Silicagel 60 F254 10×15, в качестве элюента использовали петролейный эфир, хлористый метилен, этилацетат, диэтиловый эфир, хлороформ, тетрахлорметан и их различные смеси. Полученные в работе соединения выделяли методом препаративной хроматографии на колонке с использованием силикагеля Merck 60. Электронные спектры поглощения были сняты для растворов веществ на спектрофотометре СФ-2000, а для растворов в толуоле, хлороформе, циклогексане, ДМСО, ацетонитриле, ТГФ и воде на спектрофоторметре Agilent Cary 60 UV-Vis. Регистрация эмиссионных спектров осуществлялась на флюориметре Cary Eclipse Fluorescence.

Рентгено-структурное исследование

Рентгеноструктурные исследования соединений **33** и **36е** выполнены инж.иссл. Д.И. Насыровой, соединений **17f, 18f -** к.х.н., с.н.с. Миняевым М.Е., а **36с** – к.х.н., н.с. Самигуллиной А.И. в ИОХ им. Н.Д.Зелинского РАН.

Циклическая вольтамперометрия

Исследование электрохимических свойств соединений **12а,b**, **14а-f**, **15а-f**, **19b-d,f**, **24с-e**, **28а-m** проведено в ИОХ им. Н. Д. Зелинского РАН к.х.н., с.н.с. Михальченко Л. В.

<u>Конструирование сенсибилизированных красителем солнечных ячеек (СКСЯ) и</u> органических светодиодов (ОСД)

Создание солнечных ячеек на основе красителей **28а-f,j,k** было проведено в Университете г. Эдинбург (Великобритания) в группе профессора Н. Робертсона. Создание устройств на основе фотосенсибилизаторов **28g,h,i,m** было проведено в Университете г. Тронхейм (Норвегия) в группе профессора С. Економопоулоса. Получение органических диодов (ОСД) на основе красителей **24с,d** проводилось в Физическом институте им. П.Н. Лебедева РАН в группе д.х.н. Тайдакова И. В.

Получение исходных соединений

Исходные фенилгидразин **1**, *n*-броманилин, *n*-бромтолуол, циклогексанон, циклопентанон, бензилбромид, гексилбромид, 2-этилгексилбромид, *o*-иоданилин, *n*-иодтолуол, *o*-аминотиофенол **11**, морфолин, тиофен, бис(пинаколато)дибор, бицикло[2.2.1]гепт-2-ен **8**, фенилбороновая кислота являются коммерчески доступными соединениями.

4-Бром-2-иоданилин 9^{162} , 4,7-дибромбензо[*c*][1,2,5]окса¹⁶³, тиа¹⁶⁴-, селенадиазолы¹⁶⁵ **10а-с**, 5,8-дибром-2,3-дифенилхиноксалин **10d**¹⁶⁶, 5,8-дибром-2,3-бис(4-((2-этилгексил)окси)фенил)хиноксалин **10e**¹⁶⁷, (9-гексил-9Н-карбазол-3-ил)бороновая кислота **16a** и ее эфир **16b**¹⁶⁸, тиофенбороновая кислота **20e**¹⁶⁹, *трет*-бутилцианоакрилат¹⁷⁰, трибутил(тиофен-2-ил)станнан, трибутил(селенофен-2-ил)станнан, [2,2'-битиофен]-5-илтрибутил(фуран-2-ил)станнан, трибутилстаннан, трибутил(2,3-дигидротиено[3,4-b][1,4]диоксин-5-ил) станнан¹⁷¹, (5-(1,3диоксолан-2-ил)тиофен-2-ил)трибутил-станнан **25a**¹⁷². трет-бутил-2-циано-3-(5-(4,4,5,5тетраметил-1,3,2-диоксаборо-лан-2-ил)тиофен-2-ил)акрилат **25b**¹³², 5-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2диоксаборолан-2-ил)тиофен-2-карбоксальдегид 25с, 4,4-бис(2-этилгексил)-6-(трибутилстаннил)-4*H*-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b*']дитиофен-2-карбальдегид $25d^{155}$, 4,4-бис(2-этил-гексил)-4Нциклопента[2,1-*b*:3,4-*b*']дитиофен-2-карбальдегид **25**e¹⁷³ были получены по литературным методикам.

3.1. Синтез бороновых эфиров 6а-f

3.1.1. Реакция конденсации фенилгидразина 1 по Фишеру

К раствору 9.1 мл (92.6 ммоль) фенилгидразина **1** и 92.6 ммоль циклопентанона или циклогексанона в 50 мл воды прикапали 7 мл концентрированной H₂SO₄, после чего реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 30 минут. Затем охладили ее до комнатной температуры, декантировали осадок. Реакционную смесь экстрагировали этилацетатом (3 х 30 мл), органический слой сушили над Na₂SO₄, затем раствортель отгоняли на роторном испарителе. Полученный коричневый осадок очищали сначала методом колоночной флеш-хроматографии (элюент – ДХМ/петролейный эфир – 2/1), а после перекристаллизовывали из метанола.

1,2,3,4-Тетрагидроциклопента[b]индол 2а



Выход – 11.65 г (80%), белые кристаллы, т. пл. 102-104°С, лит. данные: т. пл. 104-106°С. $R_f = 0.55$ (петролейный эфир/этилацетат – 10/1). Спектральные характеристики соответствуют описанным в литературе¹⁷⁴.

2,3,4,9-Тетрагидро-1*Н*-карбазол 2d



Выход – 13.15 г (83%), бледно-желтые кристаллы, т. пл. = 114-116°С, лит. данные: т.пл. 115-117°С. $R_f = 0.57$ (петролейный эфир/этилацетат – 10/1). Спектральные характерис-тики соответствуют описанным в литературе¹⁷⁵.

3.1.2. Реакция *N*-алкилирования 1,2,3,4-тетрагидроциклопента[*b*]индола 2а / 2,3,4,9тетрагидро-1*H*-карбазола 2d

В круглодонную колбу внесли 17.30 ммоль 1,2,3,4-тетрагидроциклопента[b]индола **2а** или 2,3,4,9-тетрагидро-1H-карбазола **2d** в 15 мл ДМФА. Раствор охладили до 0°С, а после вносили порционно NaH 1.1 г (60% суспензия в минеральном масле, 34.6 ммоль), доводя реакционную смесь до комнатной температуры. После перемешивания в течение 1 часа реакционная смесь вновь была охлаждена до 0°С и 26.00 ммоль алкилирующего агента (бензилбромид или 2-этилгексилбромид) было добавлено по каплям. Реакционную смесь оставили при перемешивании на 30 минут, после чего вылили ее в холодную воду (100 мл), экстрагировали органическую фазу этилацетатом (3 х 30 мл), а после сушили ее над Na₂SO₄. Растворитель отгоняли на роторном испарителе, а остаток очищали методом колоночной хроматографии на тонкой колонке с силикагелем (элюент – петролейный эфир).

4-(2-Этилгексил)-1,2,3,4-тетрагидроциклопента[b]индол 7b



Выход - 3.64 г (78 %), бесцветное масло. $R_f = 0.63$ (петролейный эфир/этилацетат – 10/1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 0.96 (6H, м, 3 CH₂); 1.30 - 1.50 (7H, м); 1.96 (1H, м, CH); 2.61 (2H, м, CH₂); 2.92 (2H, м, CH₂); 3.52 (1H, д, C<u>H</u>-CH₂-N, *J* = 4.7); 3.94 (2H, м, CH₂-N); 7.12 (1H, т, CH, *J* = 6.0); 7.17 (1H, т, CH, *J* = 5.3); 7.31 (1H, д, CH, *J* = 7.7); 7.50 (1H, д, CH, *J* = 6.9). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м. д.): 10.8 (CH₃); 14.1 (CH₃); 23.1; 24.1; 24.7; 25.6; 28.5; 28.8; 30.8 (7 CH₂); 40.2 (C<u>H</u>-CH₂-N); 49.0 (CH₂-N); 109.8 (CH); 117.5 (четвертичный C); 118.5 (CH); 118.7 (CH); 119.7 (CH); 124.4; 141.2; 146.5 (3 четвертичных C). ИК-спектр (тонкий слой, v, см⁻¹): 2957, 2859, 1740, 1704, 1459, 1379, 1230, 1068, 1028, 947, 736. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 270.2213. Вычислено: (C₁9H₂₇N) [M+H]⁺ 270.2216.

4-Бензил-1,2,3,4-тетрагидроциклопента[b]индол 7с



Выход – 2.95 г (69 %), бесцветное масло. $R_f = 0.67$ (петролейный эфир/этилацетат – 10/1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 2.37-2.55 (2H, м, CH₂); 2.78-2.89 (4H, м, 2CH₂); 5.26 (2H, с, CH₂-N); 7.04-7.11 (4H, м, 4CH); 7.17-7.32 (4H, м, 4CH); 7.43-7.49 (1H, м, CH). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, δ , м. д.): 24.7, 26.2, 29.4 (3CH₂), 47.4 (CH₂-N), 109.8, 118.5, 118.7, 119.3 (4 CH), 120.5, 124.9 (2 четвертичных C), 126.6, 127.3, 128.7 (3 CH), 139.2, 142.2, 147.1 (3 четвертичных C). ИК-спектр (тонкий слой, v, см⁻¹): 3032, 2953, 2863, 1615, 1492, 1355, 1267, 1156, 1026, 738, 697. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 247.1363. Вычислено: (C₁₈H₁₇N) [M+H]⁺ 247.1361.

9-(2-Этилгексил)-2,3,4,9-тетрагидро-1Н-карбазол 7е



Выход – 3.69 г (75%), бесцветное масло. $R_f = 0.72$ (петролейный эфир / этилацетат – 10/1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 0.88 - 0.94 (6 H, м, 3 CH₂); 1.27 - 1.41 (8H, м); 1.83 - 2.04 (5H, м); 2.69 - 2.83 (4H, м, 2 CH₂); 3.84 – 3.96 (2H, м, CH₂-N); 7.08 (1H, т, CH, *J* = 7.3); 7.15 (1H, т, CH, *J* = 7.3); 7.27 (1H, д, CH, *J* = 6.9); 7.49 (1H, д, CH, *J* = 7.6). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м. д.): 11.0; 14.1 (2 CH₃); 21.2; 22.8; 23.2; 23.4; 23.6; 24.3; 28.9; 31.0 (8 CH₂); 40.3 (<u>C</u>H(CH₂)₃); 47.3 (CH₂-N); 109.2 (CH); 109.2 (четвертичный C); 117.7; 118.5; 120.4 (3 CH), 127.4; 135.8; 136.7 (3 четвертичных C). ИК-спектр (тонкий слой, *v*, см⁻¹): 3051, 3028, 2957, 2930, 2873, 2856, 1614, 1467, 1375, 1180, 736. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 284.2373. Вычислено: (C₂₀H₂₉N) [M+H]⁺ 284.2372.

3.1.3. Реакция гидрирования 1,2,3,4-тетрагидроциклопента[*b*]индолов и 2,3,4,9тетрагидро-1*H*-карбазолов

В круглодонную колбу на 100 мл внесли 1.70 г NaCNBH₃ (27.0 ммоль) в 25 мл уксусной кислоты. К полученному раствору по каплям медленно добавляли раствор субстрата (**2a**, **2d**, **7b**, **7c** или **7e**) (13.5 ммоль) в 15 мл уксусной кислоты. Реакционную смесь оставили при комнатной температуре и интенсивном перемешивании на 20 часов, затем разбавляли водой (200 мл) и экстрагировали этилацетатом (3 х 50 мл). Органический слой промыли насыщенным водным раствором Na₂CO₃, сушили над Na₂SO₄, растворитель отгоняли на роторном испарителе. Остаток чистили методом колоночной хроматографии на тонкой колонке с силикагелем (элюент – петролейный эфир).

1,2,3,3а,4,8b-Гексагидроциклопента[b]индол За



Выход – 1.55 г (72%), бледно-желтое масло. $R_f = 0.57$ (петролейный эфир/этилацетат – 10/1). Спектральные характеристики соответствуют описанным в литературе¹⁷⁶.

2,3,4,4а,9,9а-Гексагидро-1Н-карбазол 3d



Выход – 1.43 г (61%), бледно-желтое масло. $R_f = 0.56$ (петролейный эфир/этилацетат – 10/1). Спектральные характеристики соответствуют описанным в литературе¹⁷⁷.



Выход – 3.05 г (83%), бесцветное масло. $R_f = 0.65$ (петролейный эфир/этилацетат – 20/1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 0.99 (6H, м, 3 CH₂); 1.30 - 1.90 (14H, м); 2.06 (1H, м, CH); 3.08 (2H, д, CH₂-N, *J* = 7.4); 3.79 (1H, м, C<u>H</u>-CH-N); 4.19 (1H, м, CH-N); 6.35 (1H, д, CH, *J* = 7.8); 6.61 (1H, т, CH, *J* = 7.3); 7.06 (2H, м, 2 CH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м. д.): 10.9; 14.2 (2 CH₃); 23.2; 24.4; 24.6; 29.0; 31.1; 33.2; 34.9 (7 CH₂); 38.2 (CH); 45.8 (CH₂-N); 51.9 (<u>C</u>H-CH-N); 70.1 (CH-N); 105.0; 115.8; 123.9; 127.4 (4 CH); 133.3; 152.9 (2 четвертичных C). ИК-спектр (тонкий слой, v, см⁻¹): 2929, 2859, 1605, 1489, 1461, 1381, 1240, 1158, 737, 617. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 272.2384. Вычислено: (C₁9H₂9N) [M+H]⁺ 272.2373.

4-Бензил-1,2,3,3а,4,8b-гексагидроциклопента[b]индол 4с



Выход – 2.78 г (82%), бесцветное масло. $R_f = 0.65$ (петролейный эфир/этилацетат – 20/1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 1.63 - 1.79 (3H, м); 1.85 - 1.97 (2H, м, CH₂); 2.01 - 2.14 (1H, м, CH); 3.85 (1H, т, C<u>H</u>-CH-N, *J* = 7.7); 4.26 - 4.34 (1H, м, CH-N); 4.36 - 4.54 (2H, м, CH₂-N); 6.33 (1H, д, CH, *J* = 7.8); 6.69 (1H, т, CH, *J* = 7.3); 7.07 (1H, д, CH, *J* = 7.7); 7.13 (1H, д, CH, *J* = 7.2); 7.29 - 7.45 (5H, м, 5 CH(Ar)). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м. д.): 24.7; 33.3; 35.2 (3 CH₂); 45.9 (<u>C</u>H-CH-N); 51.2 (CH-N); 70.0 (CH₂-N); 105.4; 116.7; 124.3 (3 CH); 126.9 (2 CH); 127.3 (CH); 127.6 (2 CH); 128.6 (CH); 133.6; 139.3; 152.4 (3 четвертичных C). ИК-спектр (тонкий слой, *v*, см⁻¹): 2950, 2863, 1604, 1491, 1355, 1255, 1156, 1025, 740, 697. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 250.1590. Вычислено: (C₁₈H₁₉N) [M+H]⁺ 250.1590.

9-(2-Этилгексил)-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1Н-карбазол 4е



Выход – 3.75 г (97%), бесцветное масло. $R_f = 0.57$ (петролейный эфир/этилацетат – 20/1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 0.91 - 0.99 (6H, м, 3 CH₂); 1.32 - 1.78 (17H, м); 2.80 - 2.97 (2H, м, CH₂N); 3.08 (1H, кв, C<u>H</u>-CH-N, *J* = 7.7); 3.43 - 3.53 (1H, м, CH-N); 6.46 (1H, д, CH, *J* = 7.7); 6.66 (1H, т, CH, *J* = 7.3); 7.04 (1H, д, CH, *J* = 5.4); 7.07 (1H, т, CH, *J* = 5.4). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м. д.): 10.9; 14.2 (2 CH₃); 21.8; 23.3; 24.4; 24.9; 25.4; 27.5; 29.3; 31.6 (8 CH₂); 39.2 (CH); 40.8 (CH₂-N); 51.2 (<u>C</u>H-CH-N); 64.9 (CH-N); 107.0; 117.0; 122.5; 127.2 (4 CH); 133.7; 152.9 (2 четвертичных С). ИК-спектр (тонкий слой, *v*, см⁻¹): 3048, 3023, 2957, 2929, 2855, 1607, 1479, 1459, 1380, 1118, 742. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 286.2529. Вычислено: (C₂₀H₃₁N) [M⁺] 286.2529.

3.1.4 Арилирование 1,2,3,3а,4,8b-гексагидроциклопента[*b*]индола 3а и 1,2,3,4,4а,9а-гексагидрокарбазола 3d

В круглодонную колбу на 50 мл, продуваемую аргоном, внесли 3.00 ммоль 1,2,3,3а,4,8bгексагидроциклопента[b]индола **За** или 1,2,3,4,4а,9а-гексагидрокарбазола **Зd**, 0.51 г (3.00 ммоль) *n*-бромтолуола, 1.36 г (4.20 ммоль) карбоната цезия, 0.0035 г (0.015 ммоль) ацетата палладия (II), 0.072 мл (0.30 ммоль) трис-*трет*-бутилфосфина в 10 мл абсолютного *о*-ксилола. После кипячения в течение 20 часов в атмосфере аргона реакционную смесь разбавили водой (50 мл), органический слой экстрагировали петролейным эфиром (3 х 30 мл), сушили над Na₂SO₄, а после упаривали растворитель на роторном испарителе. Остаток очищали методом колоночной хроматографии на тонкой колонке с силикагелем (элюент – петролейный эфир).

4-(*п*-Толил)-1,2,3,3а,4,8b-гексагидроциклопента[*b*]индол 4а



Выход - 0.52 г (70%), бесцветное масло. $R_f = 0.44$ (петролейный эфир/этилацетат = 25/1). Спектральные характеристики соответствуют описанным в литературе¹⁷⁸.

2,9-(п-Толил)-1,2,3,4,4а,9а-гексагидрокарбазол 4d



Выход – 0.72 г (80%), бесцветное масло. $R_f = 0.41$ (петролейный эфир/этилацетат = 25/1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 1.42 – 1.50 (2H, м, 2 CH₂); 1.57 – 1.63 (2H, м, 2 CH₂); 1.72 – 1.91 (4H, м, 2 CH₂); 2.43 (3H, c, CH₃); 3.28 (1H, м, C<u>H</u>-CH-N); 4.10 (1H, м, CH-N); 6.80 (1H, д, CH, *J* = 7.6); 6.82 (1H, т, CH, *J* = 7.6); 7.10 (1H, т, CH, *J* = 7.6); 7.20 (1H, д, CH, *J* = 2.8); 7.24-7.30 (4H, м, 4 CH(Ar)). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м. д.): 21.0; 21.3; 22.9 (3 CH₂); 25.9 (CH₃); 28.3 (CH₂); 40.6 (<u>C</u>H-CH-N); 64.7 (CH-N); 109.0 (CH); 118.6 (CH); 123.0 (2 CH); 123.2 (CH); 127.0 (CH); 129.9 (2 CH); 133.0; 134.9; 141.1; 149.4 (4 четвертичных C). ИК-спектр (тонкий слой, *v*, см⁻¹): 3404, 2939, 2905, 2846, 1579, 1470, 1435, 1311, 1273, 1233, 1047, 971, 862, 798, 586, 485. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 263.1670. Вычислено: (C₁₉H₂₁N) [M]⁺ 263.1667.

3.1.5. Синтез 6-бром-9-(*n*-толил)-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-1,4-метанокарбазола 6f 6-Бром-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-1,4-метанокарбазол 2f



В трехгорлую продуваемую аргоном круглодонную колбу на 100 мл, снабженную капельной воронкой, термометром и дефлегматором внесли 0.20 г (0.90 ммоль) Pd(OAc)₂, 1.49 г (10.70 ммоль) K₂CO₃, 3.34 г (10.70 ммоль) (C₄H₉)₄NBr. Затем с помощью капельной воронки прикапывали в течение 15 минут раствор 1.00 г (10.60 ммоль) норборнена **8** и 2.72 г (9.20 ммоль) 4-бром-2-иоданилина **9** в 20 мл абсолютного ДМФА. По окончании прикапывания реакционную смесь оставили при перемешивании и нагревании до 105°C на 16 ч. После ее охладили до комнатной температуры, промыли водой (4 х 50 мл) и экстрагировали этилацетатом (3 х 30 мл). Органический слой сушили над Na₂SO₄, а после растворитель отгоняли на роторном испарителе. Полученное масло очищали методом колоночной флэш-хроматографии (элюент – петролейный эфир/этилацетат – 10/1).

Выход 1.82 г (75%), коричневое масло. $R_f = 0.47$ (петролейный эфир/этилацетат = 10/1). Спектральные характеристики соответствуют описанным в литературе¹³².

6-Бром-9-(*п*-толил)-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-1,4-метанокарбазол 6f



В круглодонную колбу на 50 мл, продуваемую аргоном, внесли 1.01 г (3.82 ммоль) 6-бром-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-1,4-метанокарбазола **5f**, 1.25 г (5.73 ммоль) *п*-иодотолуола, 1.28 г (11.31 ммоль) ацетата калия, 0.007 г (0.3 ммоль) ацетата палладия (II), 0.144 мл (0.6 ммоль) трис*трет*-бутилфосфина и 35 мл абсолютного толуола. Затем реакционную смесь оставили при интенсивном перемешивании и кипячении на 4 часа. После этого реакционную смесь проэкстрагировали петролейным эфиром (3 х 50 мл), растворитель отогнали на роторном испарителе. Остаток очищали методом колоночной хроматографии на тонкой колонке с силикагелем (элюент – петролейный эфир).

Выход – 0.75 г (56%), белый порошок, т. пл. 127–128°С. $R_f = 0.51$ (петролейный эфир). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 1.12 - 1.67 (6H, м, 3 CH₂); 2.35 (4H, м); 2.45 (1H, м, CH); 3.29 (1H, д, C<u>H</u>-CH-N, *J* = 8.4); 4.25 (1H, д, CH-N, *J* = 8.3); 6.68 (1H, д, CH, *J* = 2.0); 7.08 (1H, д, CH, *J* = 2.0); 7.10 - 7.22 (5H, м, 5 CH). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, δ , м. д.): 20.8 (CH₂); 25.2 (CH₃); 28.5; 32.4 (2 CH₂); 41.1; 43.5 (2 CH); 50.2 (<u>C</u>H-CH-N); 71.7 (CH-N); 108.7 (CH); 108.9 (четвертичный C); 120.4 (CH), 127.7 (CH); 129.8 (2 CH); 129.9 (2 CH); 132.0; 135.7; 140.6; 148.7 (4 четвертичных C). ИК-спектр (KBr, *v*, см⁻¹): 3048, 3023, 2957, 2929, 2855, 1607, 1479, 1459, 1380, 1118, 742. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 353.0774. Вычислено: (C₂₀H₁₉BrN) [M+H]⁺ 353.0771.
3.1.6. Реакция бромирования *N*-замещенных 1,2,3,3а,4,8b-гексагидроциклопента[*b*] индолов 4а-с и 1,2,3,4,4а,9а-гексагидрокарбазолов 4d,е

N-замещенный 1,2,3,3а,4,8b-гексагидроциклопента[*b*]индол **4а-с** или 1,2,3,4,4а,9агексагидрокарбазол **4d,e** (1.7 ммоль) и 0.13 мл (1.9 ммоль) ДМСО растворили в 15 мл этилацетата в круглодонной колбе на 25 мл. Затем при 60 °С по каплям добавляли 0.45 мл HBr (48%, 3.76 ммоль). Спустя 15 минут вносили 0.30 г K₂CO₃ и перемешивали реакционную смесь при той же температуре в течение 1 часа. По завершении реакции смесь разбавляли реакционную смесь этилацетатом (50 мл), а после многократно промывали водой (5 х 50 мл). Органический слой сушили над Na₂SO₄, а затем отгоняли растворитель на роторном испарителе. Остаток очищали методом колоночной хроматографии на тонкой колонке с силикагелем (элюент – петролейный эфир).

7-Бром-4-(*п*-толил)-1,2,3,3а,4,8b-гексагидроциклопента[*b*]индол 5а



Выход 0.46 г (83%), бесцветное масло. $R_f = 0.55$ (петролейный эфир/этилацетат - 10/1). Спектральные характеристики соответствуют описанным в литературе¹⁷⁹.

7-Бром-4-(2-этилгексил)-1,2,3,3а,4,8b-гексагидроциклопента[b]индол 5b



Выход – 0.57 г (95%), бесцветное масло. $R_f = 0.67$ (петролейный эфир/этилацетат – 20/1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц): 0.93 (6H, м, 3 CH₂); 1.31 (8H, м), 1.51 - 1.60 (1H, м, CH); 1.60 - 1.90 (5H, м); 2.00 (1H, м, CH); 2.97 (2H, д, CH₂-N); 3.71 (1H, м, C<u>H</u>-CH-N); 4.16 (1H, м, CH-N); 6.13 (1H, д, CH, *J* = 8.1); 7.05 (2H, м, 2 CH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м. д.): 10.8; 14.1 (2 CH₃); 23.1; 24.1; 24.4; 28.9; 31.0; 32.8; 34.9 (7 CH₂); 37.9 (CH); 45.5 (CH₂-N); 51.0 (<u>C</u>H-CH-N); 69.6 (CH-N); 105.9 (CH); 106.7 (четвертичный C); 126.8; 129.9 (2 CH); 135.6; 151.8 (2 четвертичных C). ИК-спектр (тонкий слой, *v*, см⁻¹): 2929, 2859, 1598, 1489, 1381, 1239, 1106, 793, 617. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 350.1470. Вычислено: (C₁₉H₂₈NBr) [M+H]⁺ 350.1478.



Выход – 0.49 г (89%), бесцветное масло. $R_f = 0.66$ (петролейный эфир/этилацетат – 20/1). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 1.56 - 1.77 (3H, м); 1.78 - 1.93 (2H, м, CH₂); 1.94 - 2.11 (1H, м, CH); 3.78 (1H, т, CH, *J* = 8.8); 4.22 - 4.52 (3H, м, CH-N + CH₂-Ph); 6.13 (1H, д, CH, *J* = 8.3); 7.09 (1H, д, CH, *J* = 8.5); 7.15 (1H, с, CH); 7.26 - 7.43 (1H, м, CH). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, δ , м. д.): 24.6; 33.1; 35.1 (3 CH₂); 45.7 (<u>C</u>H-CH-N); 50.7 (CH₂-Ph); 69.9 (CH-N); 106.5 (CH); 107.8 (четвертичный C); 127.1 (CH); 127.2 (2 CH); 172.2 (CH), 128.6 (2 CH), 130.0 (CH), 135.9; 138.6; 151.3 (3 четвертичных C). ИК-спектр (тонкий слой, *v*, см⁻¹): 2951, 2864, 1597, 1487, 1353, 1253, 1154, 797, 731, 697. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 328.0705. Вычислено: (C₁₈H₁₈NBr) [M+H]⁺ 328.0696.

6-Бром-9-(п-толил)-1,2,3,4,4а,9а-гексагидрокарбазол 5d



Выход – 0.49 г (85 %), бесцветное масло. $R_f = 0.53$ (петролейный эфир/этилацетат – 20/1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 1.34 - 1.51 (2H, м, CH₂); 1.58 - 1.91 (6H, м, 3CH₂); 2.41 (3H, с, CH₃); 3.19 - 3.27 (1H, м, C<u>H</u>-CH-N); 4.03 - 4.10 (1H, м, CH-N); 6.60 (1H, д, CH, *J* = 9.0); 7.12 - 7.17 (2H, м, 2 CH); 7.18 (1H, с, CH); 7.21 - 7.28 (3H, м, 3 CH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м. д.): 21.0; 21.1 (2CH₂); 22.8 (CH₃); 25.8; 28.1 (2 CH₂); 40.5 (<u>C</u>H-CH-N); 65.0 (CH-N); 110.0 (четвертичный C); 110.3; 123.3; 126.2; 129.6; 130.0 (5 CH); 133.7; 137.2; 140.5; 148.7 (4 четвертичных C). ИК-спектр (тонкий слой, *v*, см⁻¹): 3027, 2930, 2854, 1613, 1594, 1513, 1469, 1446, 1371, 1263, 1108, 806. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 341.0778. Вычислено: (C₁₉H₂₀BrN) [M+H]⁺ 341.0779.

6-Бром-9-(2-этилгексил)-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1Н-карбазол 5е



Выход – 0.50 г (81%), бесцветное масло. $R_f = 0.74$ (петролейный эфир/этилацетат – 10/1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 0.91 - 1.00 (6H, м, 3 CH₂); 1.30 - 1.49 (13H, м); 1.62 - 1.79 (4H, м); 2.79 - 2.95 (2H, м, CH₂-N); 3.08 (1H, кв, C<u>H</u>-CH-N, *J* = 6.7); 3.49 (1H, кв, CH-N, *J* = 6.2); 6.31 (1H, д, CH, *J* = 8.3); 7.10 (1H, с, CH); 7.14 (1H, д, CH, *J* = 8.2). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м. д.): 11.2; 14.2 (2 CH₃); 21.7; 23.3; 24.4; 24.8; 25.3; 27.2; 29.0; 31.2 (8CH₂); 38.9 (CH); 40.6 (CH₂-N); 50.8 (<u>C</u>H-CH-N); 65.1 (CH-N); 108.2 (четвертичный С); 125.6; 129.7; 135.9 (3 CH); 136.0; 151.7 (2 четвертичных С). ИК-спектр (тонкий слой, *v*, см⁻¹): 3056, 3030, 2929, 2856, 1742, 1599, 1475, 1369, 1248, 1104, 800. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 364.1634. Вычислено: (C₂₀H₃₀BrN) [M+H]⁺ 364.1634.

3.1.7. Реакция борирования по Мияуре бромпроизводных 5а-f

В колбу на 50 мл внесли 0.58 ммоль субстрата **5а-f**, 0.23 г (0.89 ммоль) бис(пинаколато)дибора, 0.20 г сухого ацетата калия и 10 мл абсолютированного диоксана. Реакционную смесь продували аргоном в течение 20 минут, а затем вносили 0.004 г (0.029 ммоль) Pd₂dba₃ и 0.008 г (0.058 ммоль) XPhos. После реакционную смесь выдерживали при 80°С, интенсивном перемешивании в атмосфере аргона в течение 8 часов, а затем - разбавляли ее дихлорметаном (30 мл), отфильтровывали через тонкий слой цеолита (2 см). Растворитель отгоняли на роторном испарителе, а остаток очищали методом колоночной хроматографии на тонкой колонке с силикагелем (элюент - петролейный эфир/этилацетат - 100/1 – 20/1).

7-(4,4,5,5-Тетраметил-1,3,2-диоксаборан-2-ил)-4-(*n*-толил)-1,2,3,3а,4,8bгексагидроциклопента[*b*]индол ба



Выход - 0.17 г (80%), ярко-желтое масло. $R_f = 0.40$ (петролейный эфир/этилацетат - 10/1). Спектральные характеристики соответствуют описанным в литературе¹⁸⁰.

7-(4,4,5,5-Тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)-4-(2-этилгексил)-1,2,3,3а,4,8bгексагидроциклопента[*b*]индол 6b



Выход - 0.10 г (44%), желтое масло. $R_f = 0.47$ (петролейный эфир/этилацетат = 10/1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 0.92 (6H, м); 1.35 (21H, м); 1.60 - 1.87 (5H, м); 2.00 (1H, м, CH); 3.08 (2H, м, CH₂-N); 3.74 (1H, м, C<u>H</u>-CH-N); 4.19 (1H, м, CH-N); 6.27 (1H, д, CH, *J* = 7.9); 7.45 (1H, c, CH); 7.54 (1H, д, CH, *J* = 7.9). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м. д.): 10.8; 14.1 (2 CH₃); 23.2; 24.1 (2 CH₂); 24.4 (2 CH₃); 24.8 (2 CH₃); 24.9; 28.9; 31.0; 32.9; 35.0 (5CH₂); 37.9 (CH); 45.3 (CH₂-N); 50.1 (<u>C</u>H-CH-N); 69.3 (CH-N); 82.9 (2 четвертичных C); 103.9 (четвертичный C), 130.2 (CH), 132.4 (четвертичный C), 135.6 (2 CH), 155.17 (четвертичный C). ИК-спектр (тонкий слой, *v*, см⁻¹): 2929, 2860, 1606, 1439, 1381, 1146, 1109, 965, 862, 807, 676. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 398.3218. Вычислено: (C₂₅H₄₀O₂NB) [M+H]⁺ 398.3229. 7-(4,4,5,5-Тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)-4-бензил-1,2,3,3а,4,8bгексагидроциклопента[b]индол 6с



Выход – 0.12 г (55 %), желтое масло. $R_f = 0.47$ (петролейный эфир/этилацетат = 10/1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 1.39 (12H, м, 4 CH₃); 1.57 - 1.74 (3H, м); 1.82 - 2.10 (3H, м); 3.77- 3.86 (1H, м, C<u>H</u>-CH-N); 4.27 - 4.32 (1H, м, CH-N); 4.34 - 4.62 (2H, м, CH₂-N); 6.32 (1H, д, CH, *J* = 7.8); 7.27 - 7.40 (5H, м, 5 CH); 7.55 - 7.63 (2H, м, 2 CH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м. д.): 24.5 (CH₂); 24.8 (2 CH₃); 25.0 (2 CH₃); 33.0; 35.3, (2 CH₂); 45.5 (<u>C</u>H-CH-N); 49.8 (CH-N); 69.2 (CH₂-N); 83.1 (4 четвертичных C); 104.3 (четвертичный C); 127.0 (CH); 127.1 (2 CH); 128.5; 130.5 (2 CH); 132.7 (четвертичный C); 135.8 (CH); 138.6; 154.8 (2 четвертичных C). ИК-спектр (тонкий слой, *v*, см⁻¹): 2952, 2865, 1606, 1439, 1348, 1145, 1112, 909, 861, 732, 676. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 376.2448. Вычислено: (C₂₄H₃₀O₂NB) [M+H]⁺ 376.2447.

6-(4,4,5,5-Тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)-9-(*n*-толил)-1,2,3,4,4а,9агексагидрокарбазол 6d



Выход – 0.18 г (80%), ярко-желтое масло. $R_f = 0.34$ (петролейный эфир/этилацетат – 10/1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 1.41 (14H, м); 1.57 – 1.63 (2H, м); 1.72 – 1.91 (4H, м); 2.42 (3H, с, CH₃); 3.28 (1H, м, C<u>H</u>-CH-N); 4.12 (1H, м, CH-N); 6.77 (1H, д, CH, *J* = 7.9); 7.23 (4H, м, 4 CH); 7.63 (1H, д, CH, *J* = 8.0 Гц); 7.66 (1H, с, CH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м. д.): 21.0; 21.2 (2 CH₂); 22.8 (Ar-<u>C</u>H₃); 24.8 (2 CH₃); 25.0 (2 CH₃); 25.9; 28.0 (2 CH₂); 40.3 (<u>C</u>H-CH-N); 64.8 (CH-N); 83.2 (2 четвертичных C); 108.1 (четвертичный C); 123.4 (2 CH); 129.5 (2 CH), 129.9 (2 CH); 133.5 (CH); 134.0; 135.0; 140.3; 152.2 (4 четвертичных C). ИК-спектр (тонкий слой, *v*, см⁻¹): 3237, 2929, 2858, 1603, 1515, 1460, 1382, 1233, 1198, 815, 739, 642. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 390.2603. Вычислено: (C₂₅H₃₂NBO₂) [M+H]⁺ 390.2603.

9-(2-Этилгексил)-6-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)-2,3,4,4а,9,9агексагидро-1*H*-карбазол бе



Выход – 0.12 г (50%), желтое масло. $R_f = 0.50$ (петролейный эфир/этилацетат - 10/1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц): 0.92 - 0.99 (6H, м, 3 CH₂); 1.33 - 1.57 (25H, м); 1.67 - 1.90 (4H, м); 2.85 – 3.07 (2H, м, CH₂-N); 3.13 (1H, кв, C<u>H</u>-CH-N, *J* = 6.5); 3.56 (1H, кв, CH-N, *J* = 6.3); 6.46 (1H, д, CH, *J* = 7.9); 7.50 (1H, c, CH); 7.63 (1H, д, CH, *J* = 7.8). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м. д.): 10.9; 14.2 (2 CH₃); 21.8; 22.9 (2 CH₂); 23.2 (CH₃); 24.3 (CH₃); 24.8 (2 CH₃); 24.8; 25.0; 25.4; 26.9; 29.2; 31.4 (6 CH₂); 38.9 (CH); 40.3 (CH₂-N); 49.5 (<u>C</u>H-CH-N); 64.7 (CH-N); 83.1 (4 четвертичных C); 106.0 (четвертичный C); 128.7 (CH); 132.4 (четвертичный C); 135.5 (2 CH); 155.3 (четвертичный C). ИК-спектр (тонкий слой, *v*, см⁻¹): 3045, 2958, 2930, 2856, 2727, 2360, 1742, 1609, 1439, 1384, 1143, 1106, 856. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 412.3386. Вычислено: (C₂₆H₄₂BNO₂) [M+H]⁺ 412.3381.

6-(4,4,5,5-Тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)-9-(*n*-толил)-2,3,4,4а,9,9агексагидро-1*H*-1,4-метанокарбазол бf



Выход – 0.22 г (95 %), белый порошок, т. пл. 120-121°С. $R_f = 0.50$ (петролейный эфир/этилацетат - 10/1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 1.09 - 1.26 (2H, м, CH₂); 1.38 (12H, с, 4 CH₃); 1.39 - 1.45 (1H, м, CH); 1.52 - 1.63 (3H, м); 2.36 (3H, с, C<u>H</u>₃-Ar); 2.43 (2H, с, CH₂); 3.30 (1H, д, C<u>H</u>-CH-N, *J* = 8.4); 4.28 (1H, д, CH-N, *J* = 8.4); 6.80 (1H, д, CH, *J* = 8.0); 7.18 (2H, д, 2 CH, *J* = 8.7); 7.24 (2H, д, 2 CH, *J* = 9.9); 7.52 (1H, д, CH, *J* = 8.4); 7.56 (1H, с, CH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м. д.): 20.9 (CH₂); 24.9 (2 CH₃); 25.0 (2 CH₃); 25.3 (Ar-<u>C</u>H₃); 28.6; 32.3 (2 CH₂); 40.8; 43.6 (2 CH); 50.1 (<u>C</u>H-CH-N); 71.5 (CH-N); 83.2 (4 четвертичных C); 106.5 (четвертичный C); 121.2 (2 CH); 129.9 (2 CH), 131.3 (2 CH); 132.3; 132.6 (2 четвертичных C); 135.3 (CH); 140.3; 152.4 (2 четвертичных C). ИК-спектр (KBr, *v*, см⁻¹): 3905, 3855, 3589, 3504, 3448, 3424, 2974, 2949, 2923, 2908, 2866, 1604, 1517, 1353, 1147, 857. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 400.2557. Вычислено: (C₂₆H₃₂BNO₂) [M+H]⁺ 400.2551.

3.2. Реакции 4,7-дибром-бензо[*d*][1,2,3]тиадиазольного акцептора 4,7-Дибромбензо[*d*][1,2,3]тиадиазол



В круглодонную колбу на 100 мл внесли 13.77 г (100 ммоль) 1,2,3-бензотиадиазола и растворили его в 716 мл 95%-ной серной кислоты, к полученному раствору добавили 71.08 г (460 ммоль) *N*-бромсукцинимида. Реакционную смесь оставили при перемешивании и нагревании в 50°С на 6 часов, после чего ее остудили до комнатной температуры и вылили в воду со льдом (1000 мл). Затем смесь экстрагировали хлороформом (350 мл), органический слой декантировали, промывали его водой (5 х 150 мл), а после сушили над Na₂SO₄, растворитель отгоняли на роторном испарителе.

Выход – 23.42 г (80%), бледно-коричневый порошок, т. пл. 148–149°С, лит. данные: т. пл. 149–151°С. $R_f = 0.63$ (петролейный эфир/этилацетат – 10/1). Спектральные характеристики соответствуют описанным в литературе¹³⁴.

4-(7-Бромбензо[d][1,2,3]тиадиазол-4-ил)морфолин



В круглодонную колбу на 25 мл внесли 0.090 г (1.04 ммоль) морфолина, 0.077 г (0.76 ммоль) триэтиламина и 0.20 г (0.69 ммоль) 4,7-дибромбензо[*d*][1,2,3]тиадиазола и 10 мл ДМСО. Реакционную смесь в течение 20 минут продували аргоном, а после оставили ее при перемешивании на 18 ч при температуре 110°С. Затем реакционную смесь вылили в 20 мл 1%-ного раствора HCl и оставили при перемешивании на 15 часов. После чего, добавили 30 мл CH₂Cl₂, органический слой отделили и несколько раз промыли его водой, а после - сначала сушили над Na₂SO₄, а затем отгоняли растворители на роторном испарителе. Полученный темный осадок перекристаллизовали из петролейного эфира.

Выход – 0.21 г (83%), желтый порошок, т. пл. 129–130°С. $R_f = 0.40$ (петролейный эфир/этилацетат – 10/1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 3.71 (2H, дд, 2 CH₂-O, *J* = 5.8, 3.7); 4.00 (2H, дд, 2 CH₂-N, *J* = 5.9, 3.6); 6.75 (1H, д, CH, *J* = 8.4); 7.59 (1H, д, CH, *J* = 8.4). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, δ , м. д.): 45.6 (2 CH₂-O); 61.6 (2 CH₂-N); 95.3 (четвертичный C); 107.7; 127.5 (2 CH); 141.1; 141.3; 144.3 (3 четвертичных C). ИК-спектр (KBr, *v*, см⁻¹): 3433, 2956, 2863, 1632, 1563, 1471, 1284, 1242, 1121, 977, 813. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 299.9801. Вычислено: (C₁₀H₁₁BrN₃OS) [M+H]⁺ 299.9800. ЭСП (дихлорметан, $\lambda_{\text{макс}}$, HM/log ε): 248/4.07, 386/3.57.

3.2.1 Синтез бис-аддуктов π-А-π 14 и 15 на основе бензо[*d*][1,2,3]- и бензо[*c*][1,2,5]тиадиазолов

В круглодонную колбу на 50 мл, снабженную обратным холодильником, внесли 0.10 г (0.34 ммоль) 4,7-дибромбензо[d][1,2,3]тиадиазола **10f** или 4,7-дибромбензо[c] [2,1,3]тиадиазола **10b**, 0.75 ммоль гетероциклического трибутилстаннана, 20 мл абсолютного толуола. Реакционную смесь продували аргоном в течение 20 минут, а затем вносили 0.010 г (0.009 ммоль) PdCl₂(PPh₃)₂. После кипячения в течение 6 часов реакционную смесь разбавили этилацетатом (20 мл) и пропустили через тонкий слой цеолита (2 см). Фильтрат затем упарили на роторном испарителе, а полученное темное масло очищали методом колоночной хроматографии, используя петролейный эфир и его смеси с этилацетатом (200/1-50/1) в качестве элюентов.

4,7-Ди(тиофен-2-ил)бензо[d][1,2,3]тиадиазол 14а



Выход – 0.061 г (60%), оранжевый порошок, т.пл. 118–119°С. $R_f = 0.35$ (петролейный эфир/этилацетат – 10/1). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 7.09 - 7.19 (2H, м, 2 CH); 7.33 - 7.40 (2H, м, 2 CH); 7.43 (1H, д, CH, *J* = 5.1); 7.74 – 7.84 (2H, м, 2 CH); 8.12 (1H, д, CH, *J* = 3.8). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, δ , м. д.): 125.5; 125.6 (2 CH); 125.7 (четвертичный C); 126.6; 127.1; 128.1; 128.4; 128.6; 128.9 (6 CH); 129.7; 139.0; 140.3; 142.1; 155.3 (5 четвертичных C). ИК-спектр (KBr, *v*, см⁻¹): 3444, 2925, 2856, 1627, 1467, 1272, 1015, 821, 698. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 300.9922. Вычислено: (C₁₄H₈N₂S₃) [M+H]⁺ 300.9925. ЭСП (дихлорметан, $\lambda_{\text{макс, HM/log}\epsilon$): 324/4.00, 390/3.93.

4,7-Ди(фуран-2-ил)бензо[d][1,2,3]тиадиазол 14b



Выход – 0.056 г (61%), оранжевый порошок, т.пл. 134–136°С. $R_f = 0.33$ (петролейный эфир/этилацетат – 10/1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., J, Гц.): 6.63 (2H, д, 2 CH, J = 14.0); 6.85 (1H, д, CH, J = 3.4); 7.64 (2H, м, 2 CH); 7.88 (1H, д, CH, J = 3.4); 7.95 (1H, д, CH, J = 8.1); 8.06 (1H, д, CH, J = 7.9). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м. д.): 107.9; 112.7; 112.9; 113.9 (4 CH); 121.5 (четвертичный C); 122.7; 124.0; 125.2 (3 CH); 137.0; 143.5 (2 четвертичных C); 143.6 (CH); 150.0; 151.3; 153.9 (3 четвертичных C). ИК-спектр (KBr, v, см⁻¹): 3435, 3119, 2962, 1591, 1503, 1341, 1281, 1080, 1015, 822, 730. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 269.0379. Вычислено: (C₁₄H₈N₂O₂S) [M+H]⁺ 269.0379. ЭСП (дихлорметан, λ_{Makc} , HM/log ε): 324/3.89, 394/3.74.

4,7-Ди(селенофен-2-ил)бензо[d][1,2,3]тиадиазол 14с



Выход – 0.057 г (42%), оранжевый порошок, т. пл. 123–124°С. $R_f = 0.28$ (петролейный эфир/этилацетат – 10/1). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 7.42 - 7.51 (2H, м, 2 CH); 7.65

(1H, д, CH, J = 3.8); 7.81 (1H, д, CH, J = 7.9); 7.94 (1H, д, CH, J = 7.9); 8.14 (1H, д, CH, J = 5.6); 8.21 – 8.29 (2H, м, 2 CH). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, δ , м. д.): 124.8 (CH); 127.7 (четвертичный C); 127.9; 128.0; 129.6; 130.4; 131.0 (5 CH); 131.5 (четвертичный C); 132.3 (CH); 133.1 (четвертичный C); 135.2 (CH); 140.4; 143.7; 148.2 (3 четвертичных C). ИК-спектр (KBr, v, см⁻¹): 3434, 2926, 2359, 1636, 1471, 1273, 1217, 828, 684. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 396.8813. Вычислено: (C₁₄H₈N₂SSe₂) [M+H]⁺ 396.8816. ЭСП (дихлорметан, $\lambda_{\text{макс}}$, HM/log ε): 328/3.95, 402/3.95.

4,7-Ди([2,2'-битиофен]-5-ил)бензо[d][1,2,3]тиадиазол 14d



Выход – 0.063 г (40%), оранжевый порошок, т.пл. 146–148°С. $R_f = 0.24$ (петролейный эфир/этилацетат – 10/1). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 7.01 – 7.08 (2H, м, 2 CH); 7.21 - 7.28 (5H, м, 5 CH); 7.30 (1H, д, CH, *J* = 3.5); 7.36 (1H, д, CH, *J* = 3.9); 7.79 – 7.90 (2H, м, 2 CH); 8.10 (1H, д, CH, *J* = 3.9). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, δ , м. д.): 124.4; 124.6; 124.8; 124.9; 125.2; 125.2; 125.4; 126.3; 126.7 (9 CH); 126.9; 127.2 (2 четвертичных C); 128.2; 128.2 (2 CH); 129.2 (четвертичный C); 129.6 (CH); 136.7; 137.3; 137.5; 138.7; 140.3; 140.4; 165.5 (7 четвертичных C). ИК-спектр (КВг, *v*, см⁻¹): 3434, 3063, 2959, 2928, 1727, 1480, 1271, 1072, 837, 792, 666. Массспектр высокого разрешения, найдено 466.9637. Вычислено: (C₂₂H₁₂N₂S₅) [M+H]⁺ 466.9636. ЭСП (дихлорметан, $\lambda_{\text{макс}}$, HM/log ε): 362/4.11, 442/4.24.

4,7-Бис(2,3-дигидротиено[3,4-b][1,4]диоксин-5-ил)бензо[d][1,2,3]тиадиазол 14е



Выход – 0.069 г (49%), оранжевый порошок, т. пл. 184–186°С. $R_f = 0.26$ (петролейный эфир/этилацетат – 5/1). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 4.31 – 4.43 (8H, м, 4 CH₂); 6.51 (1H, c, CH); 6.61 (1H, c, CH); 8.09 (1H, д, CH, *J* = 8.1); 8.39 (1H, д, CH, *J* = 8.1). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, δ , м. д.): 64.5; 64.6; 65.0; 65.2 (4 CH₂-O); 99.8 (четвертичный C); 99.9; 103.4, (2 CH); 113.4; 115.7; 123.1 (3 четвертичных C); 125.7; 127.9 (2 CH); 131.0; 139.3; 139.9; 140.9; 141.7; 142.5 (6 четвертичных C). ИК-спектр (KBr, *v*, см⁻¹): 3435, 2926, 2855, 2339, 1728, 1502, 1479, 1073, 801. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 417.0032. Вычислено: (C₁₈H₁₂N₂O₄S₃) [M+H]⁺ 417.0031. ЭСП (дихлорметан, $\lambda_{\text{макс}}$, HM/log ε): 330/4.09, 410/3.96.

4,7-Бис(4,4-бис(2-этилгексил)-4*H*-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b*']дитиофен-2-ил)бензо[*d*] [1,2,3]тиадиазол 14f



Выход – 0.13 г (42 %), красно-фиолетовое масло. $R_f = 0.69$ (петролейный эфир/ этилацетат – 10/1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., J, Гц.): 0.57 – 0.68 (17H, м); 0.76 (10H, м); 0.87 - 1.05 (33H, м); 1.87 - 2.04 (8H, м); 6.95 - 7.01 (2H, м, 2 CH); 7.22 (1H, д, CH, J = 4.8); 7.26 - 7.27 (1H, м, CH); 7.32 (1H, д, CH, J = 1.9); 7.83 (1H, д, CH, J = 7.8); 7.90 (1H, д, CH, J = 7.8 CH); 8.21 (1H, д, CH, J = 4.4). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м. д.): 10.8; 10.8; 10.8; 10.9; 10.9; 14.1; 14.1; 14.2; 14.2; 22.9; 22.9; 27.5; 27.6; 27.6; 28.7; 28.8; 28.8; 28.8; 34.3; 34.4; 34.4; 34.4; 35.3; 35.3; 43.3; 43.4; 54.0; 54.1; 54.1 (4 CH + 20 CH₂ + 8 CH₃); 120.5; 120.6; 122.5 (3 четвертичных C); 122.6 (CH); 122.6 (четвертичный C); 124.1 (CH); 124.3; 125.6; 125.6 (3 четвертичных C); 125.8 (CH); 126.1; 126.3; 130.1; 130.1 (4 четвертичных C); 132.1 (CH); 136.6 (CH); 137.0 (четвертичный C); 138.2 (CH); 140.1; 154.9; 154.9 (3 четвертичных C); 158.4 (CH); 158.6 (четвертичный C); 159.0 (CH). ИК-спектр (KBr, v, см⁻¹): 3402, 2957, 2924, 2854, 1672, 1460, 1430, 1081, 801. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 936.4607. Вычислено: (C₅₆H₇₆N₂N₂S₅) [M+H]⁺ 936.4606. ЭСП (дихлорметан, $\lambda_{Mакс}$, HM/log ε): 316/4.00, 422/3.67.

4,7-Ди(тиофен-2-ил)бензо[с][1,2,5]тиадиазол 15а



Выход – 0.068 г (67%), оранжевые кристаллы, т. пл. 120-122°С, лит. данные: т. пл. 122-124°С. $R_f = 0.35$ (петролейный эфир/этилацетат – 10/1). Спектральные характеристики соответствуют описанным в литературе¹⁸¹.

4,7-Ди(фуран-2-ил)бензо[с][1,2,5]тиадиазол 15b



Выход – 0.065 г (71 %), оранжевые кристаллы, т. пл. = 131-133°С. $R_f = 0.32$ (петролейный эфир/этилацетат – 10/1). Спектральные характеристики соответствуют описанным в литературе



Выход – 0.074 г (55 %), красные кристаллы, т.пл. 126-127°С. $R_f = 0.33$ (петролейный эфир/этилацетат – 10/1). Спектральные характеристики соответствуют описанным в литературе¹⁴⁵.

4,7-Ди([2,2'-битиофен]-5-ил)бензо[с][1,2,5]тиадиазол 15d



Выход – 0.081 г (51 %), темно-оранжевые кристаллы, т. пл. 186-188°С, лит. данные: т.пл. 188-191°С. $R_f = 0.26$ (петролейный эфир/этилацетат – 10/1). Спектральные характеристики соответствуют описанным в литературе¹⁴⁶.

4,7-Бис(2,3-дигидротиено[3,4-b][1,4]диоксин-5-ил)бензо[с][1,2,5]тиадиазол 15е



Выход – 0.075 г (53 %), красные кристаллы, т. пл. > 300° С, лит. данные: т. пл. 314° С. $R_{f} = 0.28$ (петролейный эфир/этилацетат – 10/1). Спектральные характеристики соответствуют описанным в литературе¹⁸².

4,7-Бис(4,4-бис(2-этилгексил)-4*H*-циклопента[1,2-*b*:5,4-*b*']дитиофен-2-ил)бензо[*c*] [1,2,5]тиадиазол 15f



Выход – 0.16 г (50 %), фиолетовое масло. $R_f = 0.72$ (петролейный эфир/этилацетат – 10/1). Спектральные характеристики соответствуют описанным в литературе¹⁸³.

3.2.2. Синтез моно-аддуктов D-A-Br 17 и 18 и бис-аддуктов D-A-D 19 на основе бензо[*d*][1,2,3]тиадиазольного акцептора

В круглодонную колбу на 50 мл внесли 0.51 ммоль боронового эфира 16b, 6a,6d,6f, 20c,20e или бороновой кислоты 16a, 0.15 г (0.51 ммоль) 4,7-дибром-бензо[d][1,2,3]тиадиазола

10f, 0.070 г (0.51 ммоль) K₂CO₃ в 5 мл воды и 20 мл перегнанного тетрагидрофурана. Реакционную смесь продували аргоном в течение 20 минут, а после вносили 0.029 г (0.0255 ммоль) Pd(PPh₃)₄. После кипячения в течение 8 часов реакционную смесь разбавили 20 мл этилацетата, промыли водой (3 х 20 мл). Органический слой отделили, сушили над Na₂SO₄, а после упаривали на роторном испарителе. Выделение продуктов в индивидуальном виде осуществляли путем колоночной хроматографии, используя в качестве элюента петролейный эфир/дихлорметан – 15:1.

7-Бром-4-(4-(*n*-толил)-1,2,3,3а,4,8b-гексагидроциклопента[*b*]индол-7-ил)бензо[*d*][1,2,3]тиадиазол 17а



Выход – 0.050 г (21 %), оранжевое масло. $R_f = 0.53$ (петролейный эфир/этилацетат – 10/1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., J, Γ ц.): 1.60 - 2.07 (6H, м, 3CH₂); 2.36 (3H, c, CH₃); 3.88 - 4.00 (1H, м, C<u>H</u>-CH-N); 4.81 – 4.93 (1H, м, CH-N); 7.00 (1H, д, CH, J = 8.4); 7.16 – 7.26 (4H, м, 4 CH); 7.55 (1H, д, CH, J = 7.9); 7.68 (1H, д, CH, J = 8.4); 7.78 (1H, д, CH, J = 6.0); 7.79 (1H, c, CH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м. д.): 24.6; 29.8; 33.8 (3 CH₂); 35.4 (CH₃); 45.5 (<u>C</u>H-CH-N); 69.6 (CH-N); 107.6 (CH); 108.3 (четвертичный C); 120.8 (2 CH); 126.3; 126.4 (2 четвертичных C); 126.9; 129.6 (2 CH); 130.0 (2 CH); 132.1 (CH); 132.2 (четвертичный C); 135.6 (CH); 137.7; 140.2; 145.4; 149.2; 155.4 (5 четвертичных C). ИК-спектр (тонкий слой, v, см⁻¹): 3561, 3434, 2924, 2854, 1605, 1513, 1459, 1378, 1266, 926, 801. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 462.0634 Вычислено: (C₂₄H₂₀BrN₃S) [M+H]⁺ 462.0634. ЭСП (дихлорметан, $\lambda_{\text{макс}}$, HM/log ε): 309/3.99, 428/3.84.

4-Бром-7-(4-(*n*-толил)-1,2,3,3а,4,8b-гексагидроциклопента[*b*]индол-7-ил)бензо[*d*] [1,2,3]тиадиазол 18а



Выход – 0.052 г (22%), оранжевое масло. $R_f = 0.45$ (петролейный эфир/этилацетат – 10/1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 1.59 – 2.07 (6H, м, 3CH₂); 2.45 (3H, с, CH₃); 4.58 (кв, 1H, C<u>H</u>-CH-N, *J* = 6.6); 5.29 (1H, м, CH-N); 7.02 (1H, д, *J* = 3.5, CH); 7.10-7.30 (4H, м); 7.54 (1H, д, CH, *J* = 7.9); 7.65 (1H, м, CH); 7.73 (1H, д, CH, *J* = 7.9); 7.82 (1H, с, CH). Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено: m/z 463.02299. Вычислено: C₂₄H₂₀BrN₃S [M]⁺ 463.07123.

4,7-Бис(4-(*n*-толил)-1,2,3,3а,4,8b-гексагидроциклопента[b]индол-7-ил)бензо[d] [1,2,3]тиадиазол 19а



Выход – 0.021 г (13%), темно-оранжевое масло. R_f = 0.44 (петролейный эфир/ этилацетат – 10/1). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃, δ, м. д., *J*, Гц.): 1.84 – 2.03 (12H, м, 6 CH₂); 2.47 (6H, с, 2 CH₃); 4.61 (2H, м, 2 C<u>H</u>-CH-N); 5.33 (2H, м, 2 CH-N); 6.92 (1H, д, CH, *J* = 8.2); 6.99 (1H, д, CH, *J* = 8.4); 7.09 – 7.22 (8H, м, 8 CH); 7.67 – 7.80 (4H, м, 4 CH); 7.85 (1H, м, CH); 7.95 (1H, м, CH). Масс-спектр (MALDI-TOF), найдено: m/z 630.27999. Вычислено: C₄₂H₃₈N₄S [M]⁺ 630.28117.

7-Бром-4-(9-гексил-9Н-карбазол-3-ил)бензо[d][1,2,3]тиадиазол 17b



Выход – 0.054 г (23%), желто-зеленое масло. $R_f = 0.63$ (петролейный эфир/этилацетат – 5/1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 0.70 - 0.86 (3H, м, CH₃); 1.13-1.41 (6H, м, 3 CH₂); 1.74 - 1.90 (2H, м, C<u>H</u>₂-CH₂-N); 4.25 (2H, т, CH₂-N, *J* = 7.2); 7.13 - 7.22 (1H, м, CH); 7.32 - 7.49 (3H, м, 3 CH); 7.60 (1H, д, CH, *J* = 7.9); 7.76 (1H, д, CH, *J* = 7.8); 8.00 (1H, д, CH, *J* = 8.5); 8.08 (1H, д, CH, *J* = 7.7); 8.57 (1H, c, CH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м. д.): 14.1 (CH₃); 22.7; 27.1; 29.1; 31.7 (4 CH₂); 43.4 (CH₂-N); 109.0; 109.1 (2 CH); 109.2 (четвертичный C); 119.4; 120.8; 122.0 (3 CH); 123.1; 123.5 (2 четвертичных C); 126.2 (CH); 127.5 (четвертичный C); 127.7; 128.1; 132.1 (3 CH); 138.2; 140.9; 141.1; 145.5; 155.7 (5 четвертичных C). ИК-спектр (KBr, *v*, см⁻¹): 3057, 2925, 2855, 1729, 1599, 1457, 1347, 1266, 1151, 801, 740. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 464.0791. Вычислено: (C₂₄H₂₂BrN₃S) [M+H]⁺ 464.0790. ЭСП (дихлорметан, $\lambda_{Mакс}$, HM/log ε): 284/4.24, 376/3.75.

4-Бром-7-(9-гексил-9H-карбазол-3-ил)бензо[d][1,2,3]тиадиазол 18b



Выход – 0.057 г (24%), желто-зеленое масло. $R_f = 0.52$ (петролейный эфир/этилацетат – 5/1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 0.78 - 0.85 (3H, м, CH₃); 1.19 – 1.37 (6H, м, 3 CH₂); 1.75 - 1.92 (2H, м, CH₂-CH₂-N); 4.26 (2H, т, CH₂-N, *J* = 7.2); 7.15 – 7.23 (1H, м, CH); 7.36 – 7.50 (3H, м, 3 CH); 7.56 – 7.67 (2H, м, 2 CH); 7.83 (1H, д, CH, *J* = 7.8); 8.06 (1H, д, CH, *J* = 7.7); 8.24 (1H, c, CH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м. д.): 14.1 (CH₃); 22.7; 27.1; 29.1 (3 CH₂); 31.7 (CH₂-CH₂-N); 43.5 (CH₂-N); 109.3; 109.6, (2 CH); 115.5 (четвертичный C); 119.3; 119.6; 120.7 (3 CH); 122.7; 123.8 (2 четвертичных C); 124.8; 126.6; 128.6 (3 CH); 130.1 (четвертичный C); 131.5 (CH); 134.9; 140.8; 141.2; 142.9; 157.2 (5 четвертичных C). ИК-спектр (KBr, *v*, см⁻¹): 3055, 2925, 2858, 1727, 1599, 1460, 1343, 1253, 1152, 807, 741. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 464.0791. Вычислено: (C₂₄H₂₂BrN₃S) [M+H]⁺ 464.0790. ЭСП (дихлорметан, $\lambda_{Mакс}$, HM/log ε): 288/4.55, 346/4.00.



Выход – 0.037 г (23%), желто-зеленое масло. $R_f = 0.33$ (петролейный эфир/этилацетат – 10/1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 0.87 - 0.93 (6H, м, 2 CH₃); 1.30 - 1.49 (12H, м, 6 CH₂); 1.88 - 1.99 (4H, м, 2 CH₂-CH₂-N); 4.37 (4H, т, 2 CH₂-N, *J* = 7.2); 7.26 – 7.33 (2H, м, 2 CH); 7.44 - 7.61 (6H, м, 6 CH); 7.83 (1H, д, CH, *J* = 6.7); 7.96 (2H, c, 2 CH); 8.19 (3H, м, 3 CH); 8.44 (1H, д, CH, *J* = 1.6); 8.76 (1H, д, CH, *J* = 1.4). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м. д.): 14.2 (2 CH₃); 22.7; 27.2; 29.2 (6 CH₂); 31.7 (2 CH₂-CH₂-N); 43.5 (2 CH₂-N); 109.0; 109.0; 109.2; 109.5; 119.2; 119.4; 119.5; 120.7; 120.8; 122.0 (10 CH); 122.9; 123.3; 123.5; 123.7 (4 четвертичных C); 125.1; 126.0; 126.4 (3 CH); 128.0 (четвертичный C); 128.0; 128.3, (2 CH); 128.6; 131.3; 133.2; 136.9; 140.6; 140.8; 141.2; 141.2; 142.4; 157.4 (10 четвертичных C). ИК-спектр (KBr, *v*, см⁻¹): 3355, 2925, 2857, 1726, 1601, 1456, 1381, 1235, 1147, 799, 724. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 634.3125. Вычислено: (C₄₂H₄₂N₄S) [M]⁺ 634.3122. ЭСП (дихлорметан, λ_{Makc} , HM/log ε): 296/4.56, 386/4.11.

7-Бром-4-(9-(*n*-толил)-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-карбазол-6-ил)бензо[*d*][1,2,3]тиадиазол 17d



Выход – 0.061 г (25%), желтый порошок, т. пл. 115-116°С. $R_f = 0.69$ (петролейный эфир/этилацетат – 10/1). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 1.38 – 1.87 (8H, м, 4 CH₂); 2.41 (3H, c, CH₃); 3.36 (1H, м, C<u>H</u>-CH-N); 4.19 (1H, м, CH-N); 6.89 (1H, д, CH, *J* = 8.3); 7.20-7.29 (4H, м, 4 CH); 7.57 (1H, д, CH, *J* = 7.9); 7.70 (1H, д, CH, *J* = 8.3); 7.78 (1H, д, CH, *J* = 7.9); 7.82 (1H, c, CH). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, δ , м. д.): 21.1; 21.3; 22.9; 25.9 (4 CH₂); 28.3 (CH₃); 40.6 (<u>C</u>H-CH-N); 64.9 (CH-N); 108.4 (четвертичный C); 108.9; 123.4 (2 CH); 124.9 (четвертичный C); 126.9 (CH); 127.1 (CH); 128.2 (четвертичный C); 129.4; 130.1; 130.2; 131.8 (4 CH); 132.0 (четвертичный C); 132.6 (CH); 133.8; 135.6; 137.3; 137.9; 140.3 (5 четвертичных C). ИК-спектр (KBr, *v*, см⁻¹): 3459, 3437, 2928, 2853, 1606, 1512, 1454, 1272, 929, 805. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 476.0791. Вычислено: (C₂₅H₂₂BrN₃S) [M+H]⁺ 476.0796. ЭСП (дихлорметан, $\lambda_{\text{макс}}$, HM/log ε): 306/4.18, 414/4.05.

4-Бром-7-(9-(*n*-толил)-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-карбазол-6-ил)бензо[*d*][1,2,3]тиадиазол 18d



Выход – 0.065 г (27 %), желтое масло. R_f = 0.39 (петролейный эфир/этилацетат – 10/1). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃, δ, м. д., *J*, Гц.): 1.38 – 1.75 (8Н, м, 4CH₂); 2.30 (3H, с, CH₃); 3.22 (1H, м, C<u>H</u>-CH-N); 4.01 – 4.12 (1H, м, CH-N); 7.12 – 7.21 (4H, м, 4 CH); 7.23 (2H, м, 2 CH); 7.26 – 7.32 (1H, м, CH); 7.46 (1H, д, CH, *J* = 7.9); 7.76 (1H, д, CH, *J* = 7.8). Масс–спектр (MALDI-TOF), найдено: m/z 475.07061. Вычислено: C₂₅H₂₂BrN₃S [M]⁺ 475.07123.

4,7-Бис(9-(*n*-толил)-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-карбазол-6ил)бензо[*d*][1,2,3]тиадиазол 19d



Выход – 0.040 г (24%), оранжевый порошок, т.пл. 125-127°С. $R_f = 0.38$ (петролейный эфир/этилацетат – 10/1). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 1.42 – 1.51 (3H, м); 1.57 – 1.98 (13H, м); 2.42 (6H, с, 2 CH₃); 3.29 – 3.45 (2H, м, 2 C<u>H</u>-CH-N); 4.15 – 4.26 (2H, м, 2 CH-N); 6.87 (1H, д, CH, *J* = 8.2); 6.93 (1H, д, CH, *J* = 8.2); 7.21 – 7.31 (8H, м; 8CH); 7.41 (1H, д, CH, *J* = 9.7); 7.50 (1H, с, CH); 7.72 – 7.81 (3H, м, 3CH); 7.88 (1H, с, CH). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, δ , м. д.): 21.0; 21.0; 21.2; 21.3; 21.3; 22.8; 22.9; 25.9 (8 CH₂); 26.0; 28.3; 28.3; 40.6; 40.6; 64.9 (6 CH); 108.9; 109.0 (2 CH); 110.0; 110.6 (2 четвертичных C); 122.2; 123.1; 123.3; 124.9 (4 CH); 126.5; 126.9; 127.2; 127.3 (4 CH); 128.0 (четвертичный C); 129.2; 130.0; 130.1; 130.2 (4 CH); 130.6; 132.3; 133.4; 133.7 (4 четвертичных C); 135.3; 136.0 (2 CH); 136.1; 140.3; 140.6; 141.4; 149.8; 149.9; 157.1 (7 четвертичных C). ИК-спектр (KBr, *v*, см⁻¹): 3456, 2926, 2852, 1605, 1513, 1464, 1375, 1268, 1108, 807. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 659.3203. Выгислено: (C₄₄H₄₂N₄S) [M+H]⁺ 659.3208. ЭСП (дихлорметан, λ_{Makc} , HM/log ϵ): 345/4.42, 420/4.24.

7-Бром-4-(9-(*n*-толил)-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-1,4-метанокарбазол-6-ил)бензо[*d*] [1,2,3]тиадиазол 17f



Выход – 0.057 г (23%), оранжевый порошок, т. пл. 104–105°С. $R_f = 0.54$ (петролейный эфир/этилацетат – 10/1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., J, Гц.): 0.81 – 0.91 (1H, м, CH); 1.13 - 1.33 (2H, м, CH₂); 1.37 – 1.46 (1H, м, C<u>H</u>-CH-N); 1.51 – 1.68 (2H, м, CH₂); 2.35 (3H, c, CH₃); 2.44 (1H, c, CH); 2.46 (1H, c, CH); 3.41 (1H, д, <u>C</u>H-CH-N, J = 8.2); 4.34 (1H, д, CH-N, J = 8.2); 6.93 (1H, д, CH, J = 8.3); 7.16 – 7.18 (2H, м, 2 CH); 7.24 – 7.26 (2H, м, 2 CH); 7.55 (1H, д, CH, J = 8.0); 7.66 (1H, д, CH, J = 8.3); 7.75 – 7.80 (2H, м, 2 CH). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, δ , м. д.): 21.0 (CH₂); 25.3 (CH₃); 28.7; 32.5 (CH₂); 41.0; 43.8 (2 CH); 50.3 (<u>C</u>H-CH-N); 71.8 (CH-N); 107.4 (CH); 108.2 (четвертичный C); 121.0 (2 CH); 126.1 (четвертичный C); 126.4; 126.8; 129.7 (3 CH); 130.0 (2 CH); 132.0 (CH); 132.3; 134.1; 137.6; 140.8; 145.4; 150.6; 155.3 (7 четвертичных C). ИК-спектр (KBr, v, см⁻¹): 3589, 3569, 3448, 1604, 1513, 1460, 1255, 1113, 804. Масс-спектр высокого разрешения, найдено

488.0746. Вычислено: (C₂₆H₂₂BrN₃S) [M]⁺ 488.0750. ЭСП (дихлорметан, λ_{макс}, нм/logε): 310/4.27, 425/4.16.

4-Бром-7-(9-(*n*-толил)-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-1,4-метанокарбазол-6-ил)бензо[*d*] [1,2,3]тиадиазол 18f



Выход – 0.058 г (24%), светло-оранжевый порошок, т.пл. 207–208°С. $R_f = 0.41$ (петролейный эфир/этилацетат – 10/1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 1.14-1.29 (2H, м, CH₂); 1.44 (1H, м, CH); 1.52 – 1.66 (3H, м); 2.35 (3H, с, CH₃); 2.41 (1H, с, CH); 2.45 (1H, с, CH); 3.36 (1H, д, C<u>H</u>-CH-N, *J* = 8.2); 4.34 (1H, д, CH-N, *J* = 8.2); 6.87 (1H, д, CH, *J* = 8.3); 7.14 – 7.29 (5H, м, 5 CH); 7.33 (1H, с, CH); 7.53 (1H, д, CH, *J* = 7.8); 7.83 (1H, д, CH, *J* = 7.8). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, δ , м. д.): 21.0 (CH₂); 25.3 (CH₃); 28.7; 32.5 (2 CH₂); 41.0; 43.9 (2 CH); 50.2 (<u>C</u>H-CH-N); 71.8 (CH-N); 107.4 (CH); 114.6 (четвертичный C); 121.1 (2 CH); 123.7; 126.9; 127.4 (3 CH); 128.5 (четвертичный C); 130.1 (2 CH); 131.4 (CH); 132.7; 134.4; 134.8; 140.0; 141.8; 150.7; 157.2 (7 четвертичных C). ИК-спектр (KBr, *v*, см⁻¹): 3856, 3823, 2956, 2926, 2869, 1727, 1603, 1514, 1458, 1271, 1122, 806. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 488.0746. Вычислено: (C₂₆H₂₂BrN₃S) [M]⁺ 488.0750. ЭСП (дихлорметан, λ_{Makc} , $hM/log\varepsilon$): 314/428, 345/4.27, 410/3.99.

4-(9-(*n*-Толил)-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-1,4-метанокарбазол-6-ил)-7-(9-(*n*-толил)-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-1,4-метанокарбазол-7-ил)бензо[*d*][1,2,3]тиадиазол 19f



Выход – 0.040 г (23%), оранжевый порошок, т. пл. 140–141°С. $R_f = 0.40$ (петролейный эфир/этилацетат – 10/1). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 1.12 – 1.34 (6H, м, 3 CH₂); 1.42 - 1.46 (2H, м); 1.52 – 1.69 (4H, м); 2.35 (6H, с, 2 CH₃); 2.43 – 2.48 (4H, м, 2 CH₂); 3.34 – 3.48 (2H, м, 2 C<u>H</u>-CH-N); 4.34 (2H, д, 2 CH-N, *J* = 8.1); 6.92 (1H, д, CH, *J* = 8.3); 6.98 (1H, д, CH, *J* = 8.3); 7.15 – 7.30 (8H, м, 8 CH); 7.34 (1H, д, CH, *J* = 8.3); 7.41 (1H, с, CH); 7.71 (3H, м, 3 CH); 7.83 (1H, м, CH). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, δ , м. д.): 21.0; 21.2 (2 CH₂); 25.3; 25.4 (2CH₃); 28.7 (2 CH₂); 31.1 (CH₂); 32.6 (CH₂); 41.0; 43.9 (4 CH); 50.3 (<u>C</u>H-CH-N); 60.5 (<u>C</u>H-CH-N); 71.7 (2 CH-N); 107.5; 120.6, (2 CH); 120.8 (2 CH); 123.8 (CH); 126.5; 126.6; 126.7 (3 четвертичных C); 126.8 (2 CH); 127.2 (CH); 129.5; 129.5 (2 четвертичных C); 129.9 (2 CH); 130.0 (2 CH); 131.9; 132.0; 132.0 (3 четвертичных C); 132.3 (CH); 134.0 (четвертичный C); 134.6 (CH); 135.7; 140.3; 140.6 (3 четвертичных C); 141.3; 150.1 (2 CH); 157.1; 171.3 (2 четвертичных C). ИК-спектр (KBr, *v*, см⁻¹): 3569, 3547, 3448, 2750, 2443, 1605, 1513, 1468, 1255, 805. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 683.3158. Вычислено: (C4₆H₄₂N₄S) [M]⁺ 683.3158. ЭСП (дихлорметан, λ_{Makc} , HM/log ε): 306/4.32, 355/4.51, 433/4.35.



Выход – 0.066 г (44%), бледно-желтый порошок, т. пл. 133–134°С. R_f = 0.56 (петролейный эфир/этилацетат – 10/1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 7.23 (1H, т, CH, *J* = 4.8); 7.53 (1H, д, CH, *J* = 5.1); 7.71 – 7.81 (2H, м, 2 CH); 8.18 (1H, д, CH, *J* = 3.7). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, δ , м. д.): 109.5 (четвертичный C); 125.9; 128.3; 128.5; 129.2 (4 CH); 129.9 (четвертичный C); 132.0 (CH); 138.3; 145.7; 153.5 (3 четвертичных C). ИК-спектр (KBr, *v*, см⁻¹): 3436, 2364, 1625, 1447, 1343, 1267, 1227, 1187, 1017, 931, 826, 688. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 296.9150. Вычислено: (C₁₀H₅BrN₂S₂) [M]⁺296.9147. ЭСП (дихлорметан, λ_{Makc} , HM/log ε): 306/3.56, 360/3.46.

7-Бром-4-фенилбензо[d][1,2,3]тиадиазол 17с



Выход – 0.070 г (47%), бледно-желтый порошок, т. пл. 134-135°С. $R_f = 0.31$ (тетрахлорметан). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 7.46 – 7.63 (4H, м, 4 CH); 7.87 (1H, д, CH, *J* = 7.8); 7.90 – 7.98 (2H, м, 2 CH). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, δ , м. д.): 110.5 (четвертичный C); 128.2; 128.9; 129.1; 129.9; 132.1 (5 CH); 136.8; 137.1; 145.5; 155.4 (4 четвертичных C). ИК-спектр (KBr, *v*, см⁻¹): 3518, 3462, 3438, 3054, 1630, 1455, 1358, 1296, 1117, 931, 845, 771, 693. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 290.9586. Вычислено: (C₁₂H₇BrN₂S) [M+H]⁺ 290.9586. ЭСП (дихлорметан, $\lambda_{\text{макс}}$, нм/log ε): 279/3.97, 343/3.84.

4,7-Дифенилбензо[*d*][1,2,3]тиадиазол 19с



Выход – 0.019 г (26%), желтый порошок, т. пл. 137–138°С. $R_f = 0.29$ (тетрахлорметан). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 7.46 - 7.68 (8H, м, 8 CH); 7.74 (1H, д, CH, *J* = 7.5); 7.86 (1H, м, CH); 7.94 (1H, д, CH, *J* = 7.6); 8.04 (1H, д, CH, *J* = 7.6). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, δ , м. д.): 116.6 (четвертичный C); 127.3; 127.5; 127.9; 128.3; 128.8; 128.8; 129.0; 129.3; 129.5; 129.6; 130.0; 131.5 (12 CH); 133.7; 137.5; 140.2; 142.4; 157.2 (5 четвертичных C). ИК-спектр (KBr, *v*, см⁻¹): 3055, 3026, 2916, 2853, 1542, 1461, 1443, 1352, 1258, 934, 849, 761, 696. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 289.0794. Вычислено: (C₁₈H₁₂N₂S) [M+H]⁺ 289.0798. ЭСП (дихлорметан, $\lambda_{\text{макс, HM}}$ logɛ): 279/3.84, 343/3.72.

3.3. Синтез фотосенсибилизаторов дизайна D-A-π-A' 28 для СКСЯ и красителей дизайна D-A-D для органических светодиодов

3.3.1. Синтез моно-аддуктов D-A-Br 23 и бис-аддуктов D-A-D 24 в реакции кросссочетания по Сузуки

В круглодонную колбу на 50 мл внесли 1.2 ммоль боронового эфира **6а-f**, 1.2 ммоль дибромпроизводного акцептора **10а-f**, 15 мл абсолютного диоксана (или тетрагидрофурана для соединений) и 10 мл 2М водного раствора K₂CO₃. Реакционную смесь продували аргоном в течение 20 минут, а после добавляли 0.067 г (0.060 ммоль) Pd(PPh₃)₄. После кипячения в атмосфере аргона в течение 10 часов реакционную смесь промывали водой (3 х 50 мл), экстрагировали этилацетатом, органическую фазу сушили над Na₂SO₄. Растворитель отгоняли на роторном испарителе, а остаток чистили методом колоночной хроматографии на тонкой колонке с силикагелем (элюент – этилацетат/петролейный эфир – 1:25).

4-Бром-7-(4-(2-этилгексил)-1,2,3,3а,4,8b-гексагидроциклопента[*b*]индол-7-ил)бензо[*c*][1,2,5]тиадиазол 23а



Выход – 0.33 г (56%), оранжевая смола. $R_f = 0.47$ (петролейный эфир/этилацетат – 20/1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 0.95 (6H, м, 3 CH₂); 1.36 (8H, м); 1.53 -1.93 (6H, м, 3 CH₂); 2.07 (1H, м, CH); 3.10 (2H, м, CH₂-N); 3.85 (1H, м, C<u>H</u>-CH-N); 4.28 (1H, м, CH-N); 6.40 (1H, д, CH, *J* = 8.3); 7.47 (1H, д, CH, *J* = 7.7); 7.60 (1H, c, CH); 7.68 (1H, д, CH, *J* = 8.2); 7.84 (1H, д, CH, *J* = 7.7). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м. д.): 10.9; 14.1 (2 CH₃); 23.2; 24.1; 24.5; 28.9; 31.1; 32.9; 35.1 (7 CH₂), 38.0 (CH); 45.5 (CH₂-N); 50.7 (<u>C</u>H-CH-N); 69.5 (CH-N); 104.5; 110.1; 123.9 (3 четвертичных C); 124.8; 125.7; 129.3;132.5 (4 CH); 133.9 (четвертичный C); 134.9 (CH); 153.3; 153.4; 154.0 (3 четвертичных C). ИК-спектр (KBr, *v*, см⁻¹): 2929, 2859, 1609, 1501, 1351, 1253, 1146, 800, 753. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 486.1394. Вычислено: (C₂₅H₃₀N₃SBr) [M⁺] 486.1397. ЭСП (дихлорметан, λ_{Makc} , HM/log ε): 302/4.38, 492/3.89.

4,7-Бис(4-(2-этилгексил)-1,2,3,3а,4,8b-гексагидроциклопента[*b*]индол-7-ил) бензо[*c*] [1,2,5]тиадиазол 24а



Выход – 0.17 г (21%), красная смола. $R_f = 0.52$ (петролейный эфир/этилацетат – 20/1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 0.96 (12H, м); 1.36 (м, 16H); 1.57 - 1.90 (12H, м); 2.07 (2H, м, 2 CH); 3.10 (4H, д, 2 CH₂-N, *J* = 7.3); 3.87 (2H, м, 2 C<u>H</u>-CH-N); 4.26 (2H, м, 2 CH-N); 6.44 (2H, д, 2 CH, *J* = 8.2); 7.65 (4H, c, 4 CH); 7.73 (2H, д, 2 CH, *J* = 8.2). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м. д.): 10.9; 14.2 (4 CH₃); 23.2; 24.2; 24.5; 29.0; 31.1; 32.9; 35.1 (14 CH₂); 38.1 (2 (CH₂)₃CH); 45.7 (2 CH₂-N); 51.1 (2 <u>C</u>H-CH-N); 69.7 (2 CH-N); 104.6 (2 четвертичных C); 124.8 (2 CH); 125.5

(2 четвертичных С); 126.3; 128.9; 132.2 (6 CH); 133.7; 152.8; 154.5 (6 четвертичных С). ИК-спектр (KBr, *v*, см⁻¹): 2929, 2858, 1611, 1479, 1380, 1247, 1090, 800, 737. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 674.4395. Вычислено: (C₄₄H₅₈N₄S) [M⁺] 674.4382. ЭСП (дихлорметан, λ_{макс}, нм/logε): 311/4.54, 510/4.18.

4-(4-Бензил-1,2,3,3а,4,8b-гексагидроциклопента[*b*]индол-7-ил)-7-бромбензо[*c*] [1,2,5]тиадиазол 23b



Выход – 0.39 г (70 %), оранжевая смола. $R_f = 0.53$ (петролейный эфир/этилацетат – 10/1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 1.60 - 1.78 (3H, м); 1.87 - 1.98 (2H, м, CH₂); 2.00 – 2.14 (1H, м, CH); 3.90 (1H, т, C<u>H</u>-CH-N, *J* = 8.3); 4.33 - 4.57 (3H, м, CH-N + CH₂-Ph); 6.40 (1H, д, CH, *J* = 8.1); 7.19 - 7.44 (5H, м, 5 CH(Ph)); 7.48 (1H, д, CH, *J* = 7.7 Гц); 7.65 (1H, д, CH, *J* = 9.7); 7.67 (1H, c, CH); 7.84 (1H, д, CH, *J* = 7.6). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м. д.): 24.6; 33.1; 35.4 (3 CH₂); 45.7 (<u>C</u>H-CH-N); 50.3 (CH-N); 69.8 (CH₂-Ph); 105.0 (CH); 110.5; 124.9 (2 четвертичных C); 125.1 (CH); 126.0 (CH); 127.1 (2 CH); 127.2 (2 CH); 128.6; 129.4; 132.5 (3 CH); 134.1; 134.8; 138.6; 152.8; 153.4; 154.0 (6 четвертичных C). ИК-спектр (KBr, *v*, см⁻¹): 2947, 2862, 1609, 1500, 1478, 1330, 1255, 883, 807, 728, 697. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 464.0606. Вычислено: (C₂₄H₂₀N₃SBr) [M⁺] 464.0614. ЭСП (дихлорметан, $\lambda_{\text{макс}}$, HM/log ε): 300/4.44, 477/3.95.

4,7-Бис(4-бензил-1,2,3,3а,4,8b-гексагидроциклопента[*b*]индол-7ил)бензо[*c*][1,2,5]тиадиазол 24b



Выход – 0.053 г (14%), красный порошок, т.пл. 58–59°С. $R_f = 0.44$ (петролейный эфир/этилацетат – 10/1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 1.58 - 1.78 (6H, м, 3 CH₂); 1.86 - 1.98 (4H, м, 2 CH₂); 2.02 - 2.15 (2H, м, 2 CH); 3.91 (2H, т, 2 CH-CH-N, *J* = 8.5); 4.29 - 4.57 (6H, м, 2 CH-N + 2 CH₂-Ph); 6.41 (2H, д, 2 CH, *J* = 8.1); 7.26 - 7.44 (10H, м, 10 CH (2 Ph)); 7.60 - 7.78 (6H, м, 6 CH). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, δ , м. д.): 24.6; 33.1; 35.3 (6 CH₂); 45.8 (2 <u>C</u>H-CH-N); 50.6 (2 CH-N); 69.9 (2 CH₂-Ph); 105.1 (2 четвертичных C); 125.1 (2 CH); 126.3 (2 четвертичных C); 126.5 (2 CH); 127.0 (4 CH); 127.2 (4 CH); 128.5; 129.0; 132.3 (6 CH); 133.9; 138.9; 152.3; 154.5 (8 четвертичных C). ИК-спектр (KBr, *v*, см⁻¹): 2928, 2858, 1609, 1478, 1254, 1162, 802, 723, 697. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 631.2895. Вычислено: (C₄₂H₃₈N₄S) [M⁺] 631.2890. ЭСП (дихлорметан, λ_{Makc} , HM/log ε): 310/4.4, 493/4.03.

4-Бром-7-(9-(*n*-толил)-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-карбазол-6-ил)бензо[*c*][1,2,5]оксадиазол 23с



Выход – 0.36 г (65%), оранжевый порошок, т. пл. 142–144°С. $R_f = 0.46$ (петролейный эфир/этилацетат – 10/1). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 1.41 – 1.62 (4H, м, 2 CH₂); 1.72 - 1.84 (3H, м); 1.88 – 1.98 (1H, м, CH); 2.40 (3H, c, CH₃); 3.34 (1H, м, C<u>H</u>-CH-N); 4.18 (1H, м, CH-N); 6.82 (1H, д, CH, *J* = 8.3); 7.22 (4H, кв, 4 CH, *J* = 8.5); 7.35 (1H, д, CH, *J* = 7.5); 7.64 (1H, д, CH, *J* = 7.5); 7.73 (1H, д, CH, *J* = 8.4); 7.80 (1H, c, CH). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, δ , м. д.): 21.06; 21.14 (2 CH₂); 22.73 (Ar-CH₃); 25.86; 28.22 (2 CH₂); 40.44 (<u>C</u>H-CH-N); 64.91 (CH-N); 104.76 (четвертичный C); 108.9; 112.1 (2 CH); 123.4 (2 CH); 124.7 (четвертичный C); 125.8 (CH); 128.2 (2 CH); 130.1; 130.4 (2 CH); 134.0; 134.7; 135.8; 139.9; 149.0; 150.2; 150.9 (7 четвертичных C). ИК-спектр (KBr, *v*, см⁻¹): 2925, 2853, 1606, 1514, 1482, 1380, 1269, 806. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 462.0989. Вычислено: (C₂₅H₂₂BrN₃O) [M⁺] 462.1000. ЭСП (дихлорметан, $\lambda_{\text{макс}}$, HM/log ϵ): 310/4.21, 480/4.00.

4,7-Бис(9-(*n*-толил)-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-карбазол-6-ил)бензо[*c*] [1,2,5]тиадиазол 24с



Выход – 0.069 г (18%), красный порошок, т.пл. 117–118°С. $R_f = 0.52$ (петролейный эфир/этилацетат – 10/1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 1.40 - 1.67 (8H, м, 4 CH₂); 1.68-1.98 (8H, м, 4 CH₂); 2.40 (6H, с, 2 CH₃); 3.34 - 3.43 (2H, м, 2 C<u>H</u>-CH-N); 4.14 – 4.24 (2H, м, 2 CH-N); 6.91 (2H, д, 2 CH, 9.0 Гц); 7.26 (8H, с, 8 CH); 7.71 (2H, с, 2CH); 7.73 (2H, д, 2 CH, 9.0 Гц); 7.80 (2H, с, 2 CH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м. д.): 21.0; 21.3 (4 CH₂); 22.9 (2 Ar-<u>C</u>H₃); 26.0; 28.3, (4 CH₂); 40.7 (2 <u>C</u>H-CH-N); 64.8 (2 CH-N); 108.9 (2 четвертичных C); 123.1 (2 CH); 124.2; 126.9; 128.2; 129.5; 130.0; 132.6; 133.3 (14 CH); 135.3; 140.6; 149.5; 154.5 (8 четвертичных C). ИК-спектр (KBr, *v*, см⁻¹): 2927, 2853, 1605, 1513, 1481, 1380, 1268, 1108, 806. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 643.3428 Вычислено: (C₄₄H₄₃N₄O) [M+H]⁺ 643.3431. ЭСП (дихлорметан, $\lambda_{\text{макс}}$, HM/log ε): 305/4.35, 481/4.12.

4-Бром-7-(9-(*n*-толил)-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-карбазол-6ил)бензо[*c*][1,2,5]тиадиазол 23d



Выход – 0.33 г (58%), оранжевый порошок, т. пл. 127–129°С. $R_f = 0.37$ (петролейный эфир/этилацетат – 15/1). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 1.41 - 1.62 (4H, м, 2 CH₂);

1.72 - 1.84 (3H, м); 1.87 – 1.97 (1H, м, CH); 2.39 (3H, с, CH₃); 3.35 (1H, м, C<u>H</u>-CH-N); 4.17 (1H, м, C<u>H</u>-N); 6.86 (1H, д, CH, J = 8.3); 7.22 (4H, м, 4 CH); 7.52 (1H, д, CH, J = 7.7); 7.65 (1H, д, CH, J = 8.3); 7.73 (1H, с, CH); 7.88 (1H, д, CH, J = 7.6 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м. д.): 21.0; 21.2 (2 CH₂); 22.8 (Ar-<u>C</u>H₃); 25.9; 28.3 (2 CH₂); 40.6 (<u>C</u>H-CH-N); 64.8 (CH-N); 108.8 (CH); 111.1 (четвертичный C); 123.2; 124.2; 126.7 (3 CH); 126.9 (четвертичный C); 128.7 (2 CH); 130.0 (2 CH); 132.5 (CH); 133.7; 134.8; 135.5; 140.3; 150.1; 153.5; 154.0 (7 четвертичных C). ИК-спектр (KBr, *v*, см⁻¹): 2923, 2852, 1605, 1513, 1466, 1377, 1328, 1256, 883, 807, 506. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 476.0792. Вычислено: (C₂₅H₂₂BrN₃S) [M+H]⁺ 476.0791. ЭСП (дихлорметан, $\lambda_{\text{макс}}$, HM/log ε): 276/4.38, 415/3.83.

4,7-Бис(9-(*n*-толил)-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-карбазол-6ил)бензо[*c*][1,2,5]тиадиазол 24d



Выход – 0.043 г (11%), красный порошок, т. пл. 183-184°С. $R_f = 0.53$ (петролейный эфир/этилацетат – 10/1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 1.41 - 1.48 (4H, м, 2 CH₂); 1.53 - 1.62 (4H, м, 2 CH₂); 1.70 - 1.98 (8H, м, 4 CH₂); 2.39 (6H, с, 2 CH₃); 3.37 (2H, м, 2 C<u>H</u>-CH-N); 4.18 (2H, м, 2 CH-N); 6.89 (2H, д, 2 CH, *J* = 8.2); 7.23 (8H, с, 8 CH); 7.70 (2H, с, 2 CH); 7.72 (2H, д, 2 CH, *J* = 7.4); 7.78 (2H, с, 2 CH). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, δ , м. д.): 20.9; 21.2 (4 CH₂); 22.8 (2 Ar-<u>C</u>H₃); 25.9; 28.2 (4 CH₂); 40.6 (2 <u>C</u>H-CH-N); 64.7 (2 CH-N); 108.8 (2 четвертичных C); 122.96 (4 CH); 124.1 (2 CH); 126.9; 128.1 (4 четвертичных C); 128.4 (2 CH); 129.9 (4 CH); 132.5; 133.2 (4 CH); 135.2; 140.6; 149.4; 154.4 (8 четвертичных C). ИК-спектр (KBr, *v*, см⁻¹): 2925, 2853, 1606, 1512, 1469, 1343, 1269, 808. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 658.3122. Вычислено: (C44H₄₂N₄S) [M+H]⁺ 658.3125. ЭСП (дихлорметан, $\lambda_{\text{макс}}$, HM/log ε): 312/4.56, 475/4.16.

4-Бром-7-(9-(*n*-толил)-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-карбазол-6-ил)бензо[*c*] [1,2,5]селенадиазол 23е



Выход – 0.41 г (65%), оранжевый порошок, т. пл. 178–180°С. $R_f = 0.58$ (петролейный эфир/этилацетат – 5/1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., J, Гц.): 1.39 – 1.47 (2H, м, CH₂); 1.53 - 1.63 (2H, м, CH₂); 1.71 – 1.93 (4H, м, 2 CH₂); 2.39 (3H, c, CH₃); 3.34 (1H, м, C<u>H</u>-CH-N); 4.17 (1H, м, CH-N); 6.85 (1H, д, CH, J = 8.2); 7.22 (4H, м, 4 CH); 7.35 (1H, д, CH, J = 7.5); 7.57 (1H, д, CH, J = 8.2); 7.64 (1H, c, CH); 7.80 (1H, д, CH, J = 7.5). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м. д.): 20.9; 21.1 (2 CH₂); 22.8 (Ar-<u>C</u>H₃); 25.8; 28.2 (2 CH₂); 40.5 (<u>C</u>H-CH-N); 64.7 (CH-N); 108.6 (CH); 113.8 (четвертичный C); 123.1; 124.4 (2 CH); 126.7 (2 CH); 127.5 (четвертичный C); 128.9 (2 CH); 129.9; 132.5 (2 CH); 133.5; 135.2; 136.4; 140.3; 149.9; 158.65; 158.8 (7 четвертичных C). ИК-спектр (KBr, v, см⁻¹): 2927, 2853, 1605, 1513, 1481, 1380, 1268, 806. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 524.0224.

Вычислено: (C₂₅H₂₂BrN₃Se) [M+H]⁺ 524.0234. ЭСП (дихлорметан, λ_{макс}, нм/logε): 323/4.56, 495/3.99.

4,7-Бис(9-(*n*-толил)-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-карбазол-6-ил)бензо[*c*] [1,2,5]селенадиазол 24е



Выход – 0.072 г (17%), красный порошок, т. пл. 149-150°С. $R_f = 0.52$ (петролейный эфир/этилацетат – 5/1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 1.39 - 1.47 (4H, м, 2 CH₂); 1.53 - 1.63 (4H, м, 2 CH₂); 1.71 - 1.93 (8H, м, 4 CH₂); 2.40 (6H, c, 2 CH₃); 3.37 (2H, м, 2 C<u>H</u>-CH-N); 4.18 (2H, м, 2 CH-N); 6.90 (2H, д, 2 CH, *J* = 8.2); 7.24 (8H, c, 8 CH); 7.56 (2H, c, 2 CH); 7.64 (2H, д, 2 CH, *J* = 8.2); 7.71 (2H, c, 2 CH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м. д.): 20.9; 21.3 (4 CH₂); 22.8 (2 Ar-<u>C</u>H₃); 25.9; 28.2 (4 CH₂); 40.6 (2 <u>C</u>H-CH-N); 64.7 (2 CH-N); 108.7 (2 четвертичных C); 122.9 (2 CH); 124.4; 127.3; 128.7; 128.8; 129.9; 133.1; 134.4 (14 CH); 135.0; 140.6; 149.3; 160.3 (8 четвертичных C). ИК-спектр (KBr, *v*, см⁻¹): 2926, 2853, 1605, 1512, 1465, 1376, 1265, 808. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 706.2565. Вычислено: (C44H₄₂N₄Se) [M+H]⁺ 706.2567. ЭСП (дихлорметан, $\lambda_{\text{макс, HM/log}\varepsilon$): 330/4.71, 515/4.17.

4-Бром-7-(9-(2-этилгексил)-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-карбазол-6ил)бензо[*c*][1,2,5]тиадиазол 23f



Выход – 0.31 г (52%), оранжевая смола. $R_f = 0.46$ (петролейный эфир/этилацетат – 10/1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 0.90 – 1.01 (6H, м, 3 CH₂); 1.33- 1.63 (13H, м); 1.68 - 1.88 (4H, м); 2.87 – 3.09 (2H, м, CH₂-N); 3.22 (1H, кв, C<u>H</u>-CH-N, *J* = 6.6); 3.61 (1H, кв, CH-N, *J* = 6.1); 6.58 (1H, д, CH, *J* = 8.2); 7.50 (1H, д, CH, *J* = 7.6); 7.61 (1H, с, CH); 7.72 (1H, д, CH, *J* = 8.2); 7.87 (1H, д, CH, *J* = 7.7). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м. д.): 11.3; 14.2 (2 CH₃); 21.7; 23.3; 24.4; 24.9; 25.6; 27.3; 29.0; 31.2 (8 CH₂); 39.1 (CH); 40.6 (CH₂-N); 50.5 (<u>C</u>H-CH-N); 65.2 (CH-N); 106.7; 110.6 (2 четвертичных C); 123.5; 125.2; 126.3; 129.0; 132.6 (5 CH); 134.1; 135.1; 153.4; 153.6; 154.1 (5 четвертичных C). ИК-спектр (KBr, *v*, см⁻¹): 3547, 3412, 3078, 3047, 2953, 2927, 2854, 1612, 1476, 1310, 1184, 936, 875, 826, 587. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 500.1554. Вычислено: (C₂₆H₃₂BrN₃S) [M+H]⁺ 500.1556. ЭСП (дихлорметан, $\lambda_{\text{макс}}$, HM/log ε): 299/4.01, 475/3.31.

4,7-Бис(9-(2-этилгексил)-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*Н*-карбазол-6-ил)бензо[*c*][1,2,5] тиадиазол 24f



Выход – 0.051 г (12%), темно-красная смола. $R_f = 0.52$ (петролейный эфир/ этилацетат – 10/1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., J, Гц.): 0.92 – 1.02 (12H, м, 6 CH₂); 1.36 - 1.89 (34H, м); 2.89 – 3.07 (4H, м, 2 CH₂-N); 3.24 (2H, д, 2 C<u>H</u>-CH-N, J = 6.5); 3.62 (2H, д, 2 CH-N, J = 5.4); 6.64 (2H, д, 2 CH, J = 8.1); 7.64 - 7.74 (4H, м, 4 CH); 7.79 (2H, д, 2 CH, J = 8.0). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м. д.): 11.6; 15.1 (4 CH₃); 22.0; 22.5; 24.1; 24.9; 26.3; 28.2; 29.7; 31.8 (16 CH₂); 39.8 (2CH); 41.3 (2 CH₂-N); 51.4 (<u>C</u>H-CH-N); 65.9 (2 CH-N); 107.5; 109.9 (4 четвертичных C); 122.6; 124.1; 127.4; 129.4 (8 CH); 134.7; 153.6; 155.2 (6 четвертичных C). ИК-спектр (KBr, v, см⁻¹): 3569, 3432, 2956, 2927, 2853, 1613, 1474, 1366, 1249, 1217, 804. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 702.4690. Вычислено: (C₄₆H₆₂N₄S) [M+H]⁺ 702.4695. ЭСП (дихлорметан, λ_{Makc} , HM/log ε): 306/4.48, 484/4.10.

4-Бром-7-(9-(*n*-толил)-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-1,4-метанокарбазол-6-ил) бензо[*c*][1,2,5]тиадиазол 23g



Выход – 0.31 г (53%), красный порошок, т. пл. 93–94°С. $R_f = 0.66$ (петролейный эфир/ этилацетат – 10/1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 1.31 - 1.73 (6H, м, 3 CH₂); 2.37 (3H, с, CH₃); 2.45 (1H, с, CH); 2.49 (1H, с, CH); 3.42 (1H, д, C<u>H</u>-CH-N, *J* = 8.2); 4.36 (1H, д, CH-N, *J* = 8.2); 6.95 (1H, д, CH, *J* = 8.31); 7.19 (2H, д, 2 CH, *J* = 8.1); 7.29 (2H, д, 2 CH, *J* = 8.1); 7.52 (1H, д, CH, *J* = 7.7); 7.66 (1H, д, CH, *J* = 8.52); 7.71 (1H, с, CH); 7.87 (1H, д, CH, *J* = 7.7). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, δ , м. д.): 20.9 (CH₂); 25.2 (Ar-<u>C</u>H₃); 28.6; 32.4 (2 CH₂); 40.9; 43.7 (2 CH); 50.2 (<u>C</u>H-CH-N); 71.7 (CH-N); 107.2; 108.4; 110.9 (3 четвертичных C); 120.8 (2 CH); 125.7 (CH); 126.2 (четвертичный C); 126.3 (2 CH); 129.0 (CH); 129.9 (2 CH); 132.2 (четвертичный C); 132.5 (CH); 134.0; 134.4; 140.2; 150.2 (4 четвертичных C). ИК-спектр (KBr, *v*, см⁻¹): 3569, 2954, 2944, 2924, 2867, 1605, 1513, 1477, 804. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 487.0711. Вычислено: (C₂₆H₂₂BrN₃S) [M+H]⁺ 487.0712. ЭСП (дихлорметан, λ_{MaKC} , HM/logɛ): 312/4.52, 478/4.04.

4,7-Бис(9-(*n*-толил)-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-1,4-метанокарбазол-6-ил)бензо[*c*] [1,2,5]тиадиазол 24g



Выход – 0.057 г (14%), темно-красный порошок, т. пл. 57–58°С. $R_f = 0.56$ (петролейный эфир/этилацетат – 10/1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 1.13 - 1.23 (2H, м, CH₂); 1.42 - 1.78 (10H, м); 2.38 (6H, c, 2 CH₃); 2.50 (4 H, м); 3.19 - 3.64 (2H, м, 2 C<u>H</u>-CH-N); 4.06 - 4.67 (2H, м, 2 CH-N); 7.02 (2H, c, 2 CH); 7.20 (4H, м, 4 CH); 7.31 (4H, д, 4 CH, *J* = 8.2); 7.73 (4H, д, 4 CH, *J* = 8.4); 7.78 (2H, c, 2 CH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м. д.): 21.7 (CH₂); 26.0 (2 Ar-<u>C</u>H₃); 29.3; 33.2 (2 CH₂); 41.5; 44.4 (4 CH); 51.0 (2 <u>C</u>H-CH-N); 72.2 (2 CH-N); 108.1 (2 четвертичных C); 120.9 (4 CH); 126.4 (2 четвертичных C); 127.4 (4 CH); 128.1 (2 четвертичных C); 129.4 (2 CH); 130.5 (4 CH); 132.3 (2 четвертичных C); 132.8 (2 CH); 134.6; 141.2; 150.1; 155.1 (8 четвертичных C). ИК-спектр (KBr, *v*, см⁻¹): 3570, 3431, 2950, 2920, 2869, 1603, 1513, 1474, 1381, 1326, 1254, 805.

Масс-спектр высокого разрешения, найдено 682.3125. Вычислено: (C₄₆H₄₂N₄S) [M+H]⁺ 682.3130. ЭСП (дихлорметан, $\lambda_{\text{макс}}$, нм/log ϵ): 322/4.61, 501/4.30.

6-(8-Бром-2,3-дифенилхиноксалин-5-ил)-9-(*n*-толил)-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-1,4метанокарбазол 23h



Выход – 0.33 г (43%), красный порошок, т.пл. 104–105°С. $R_f = 0.63$ (петролейный эфир/этилацетат – 10/1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 1.20 - 1.37 (2H, м, CH₂); 1.44 -1.54 (1H, м, CH); 1.57 – 1.79 (3H, м); 2.40 (3H, с, CH₃); 2.55 (2H, с, 2CH); 3.42 (1H, д, C<u>H</u>-CH-N, *J* = 7.08); 4.38 (1H, д, CH-N, *J* = 4.02); 7.01 (1H, д, CH, *J* = 5.67); 7.22 (2H, д, 2 CH, *J* = 8.0); 7.27 - 7.45 (8H, м, 8 CH); 7.51 (1H, д, CH, *J* = 8.22); 7.63 - 7.74 (4H, м, 4 CH); 7.78 (2H, д, 2 CH, *J* = 7.7); 8.09 (1H, д, CH, *J* = 7.9). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, δ , м. д.): 20.9 (CH₂); 25.4 (Ar-<u>C</u>H₃), 28.7; 32.5 (2 CH₂); 41.0; 43.7 (2 CH); 50.4 (<u>C</u>H-CH-N); 71.6 (CH-N); 107.0; 120.5; 121.3; 127.2 (4 четвертичных C); 127.9 (2 CH); 128.1 (4 CH); 128.4 (4 CH); 129.0 (2 CH); 138.7 (CH); 138.8; 139.4; 140.5; 140.5; 149.5; 151.9; 152.5 (7 четвертичных C). ИК-спектр (KBr, *v*, см⁻¹): 3569, 3423, 2953, 2921, 2869, 2361, 2343, 1772, 1603, 1513, 1329, 1023, 696. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 633.1774. Вычислено: (C₄₀H₃₂BrN₃) [M+H]⁺ 633.1779. ЭСП (дихлорметан, $\lambda_{Mакс}$, HM/logɛ): 326/4.21, 464/3.50.

6,6'-(2,3-Дифенилхиноксалин-5,8-диил)бис(9-(*n*-толил)-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-1,4-метанокарбазол) 24h



Выход – 0.055 г (11%), темно-красный порошок, т. пл. 49-50°С. $R_f = 0.47$ (петролейный эфир). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 1.11 – 1.20 (2H, м); 1.23 - 1.34 (2H, м); 1.41 - 1.64 (8H, м); 2.30 (6H, с, 2 CH₃); 2.38 (2H, с, 2 CH); 2.48 (2H, с, 2 CH); 3.40 (2H, с, 2 C<u>H</u>-CH-N); 4.42 (2H, с, 2 CH-N); 6.94 (2H, д, 2 CH, *J* = 8.3); 7.19 (4H, д, 4 CH, *J* = 8.4); 7.28 (4H, д, 4 CH, *J* = 8.5); 7.32 - 7.40 (6H, м, 6 CH); 7.47 (2H, д, 2 CH, *J* = 8.7); 7.63 (4H, д, 4 CH, *J* = 7.0); 7.73 (2H, д, 2 CH, *J* = 0.9); 7.87 (2H, с, 2 CH). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, δ , м. д.): 20.4 (2 CH₂); 24.6 (2 Ar-<u>C</u>H₃); 28.0; 31.9 (4 CH₂); 40.3; 43.2 (4 CH); 49.5 (2 <u>C</u>H-CH-N), 70.3 (2 CH-N); 106.4 (2 четвертичных C); 119.5 (4 CH); 127.7; 127.9; 128.1; 128.8; 128.9; 129.6 (12 CH); 129.7; 129.8 (8 CH); 130.7; 132.7 (4 четвертичных C); 137.5 (2 CH); 137.6; 137.7; 138.8; 140.1; 148.1; 150.1 (12 четвертичных C). ИК-спектр (KBr, *v*, см⁻¹): 2952, 2869, 2363, 2345, 1604, 1512, 1460, 1373, 1253, 1024,804, 694. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 828.4188. Вычислено: (C₆₀H₅₂N₄) [M+H]⁺ 828.4192. ЭСП (дихлорметан, $\lambda_{Maкc}$, HM/log ε): 332/4.79, 468/4.11.

6-(8-Бром-2,3-бис(4-((2-этилгексил)окси)фенил)хиноксалин-5-ил)-9-(*n*-толил)-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-1,4-метанокарбазол 23i



Выход – 0.49 г (46%), красный порошок, т. пл. 72-73°С. $R_f = 0.58$ (петролейный эфир/ этилацетат – 10/1). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 0.91 - 1.00 (12 H, м); 1.30 -1.62 (21H, м); 1.70 - 1.81 (3H, м, CH₃); 2.38 (3H, с, CH₃); 2.54 (2H, с, CH₂); 3.42 (1H, с, C<u>H</u>-CH-N); 3.88 (2H, д, CH₂-O, *J* = 5.8); 3.92 (2H, д, CH₂-O, *J* = 5.8); 4.37 (1H, с, CH-N); 6.84 (2H, д. 2 CH, *J* = 8.8); 6.93 (2H, д. 2 CH, *J* = 8.8); 6.95 – 7.08 (1H, м, CH); 7.16-7.25 (2H, м, 2 CH); 7.26 – 7.33 (2H, м, 2 CH); 7.49 (1H, д, CH, *J* = 8.0); 7.64 (2H, д. 2 CH, *J* = 8.8); 7.74 (2H, д. 2 CH, *J* = 8.8); 8.02 (1H, д. CH, *J* = 7.9). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, δ , м. д.): 11.1; 14.1 (4 CH₃); 20.8; 20.9; 23.1; 23.9 (4 CH₂); 25.3 (Ar-<u>C</u>H₃); 28.7; 29.1; 29.1; 30.5; 32.5; 39.0; 39.3 (7 CH₂); 39.4; 41.0 (2 CH); 41.0; 43.4 (2 CH); 43.7; 50.3 (2 CH₂-O); 50.4 (<u>C</u>H-CH-N); 70.6 (CH-N); 97.4; 107.0 (2 четвертичных C); 114.2; 114.4 (8 CH); 120.2; 120.3; 121.0; 127.93; 128.53; 128.64 (6 четвертичных C); 129.80 (CH); 130.14 (четвертичный C); 131.06; 131.1 (4 CH); 131.5 (4 CH); 132.5; 151.4; 151.9; 151.9; 160.2; 160.5 (6 четвертичных C). ИК-спектр (KBr, *v*, см⁻¹): 3449, 2957, 2926, 2870, 1606, 1513, 1459, 1380, 1252, 1174, 833, 806. Macc-спектр высокого разрешения, найдено 890.4255. Вычислено: (C₅₆H₆₄BrN₃O₂) [M+H]⁺ 890.4254. ЭСП (дихлорметан, $\lambda_{Mакс}$, HM/log ε): 304/4.55, 389/4.07.

6,6'-(2,3-Бис(4-((2-этилгексил)окси)фенил)хиноксалин-5,8-диил)бис(9-(*n*-толил)-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-1,4-метанокарбазол) 24i



Выход – 0.078 г (12%), красно-оранжевый порошок, т.пл. 53-54°С. R_f = 0.45 (петролейный эфир/этилацетат – 10/1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 0.94 - 1.02 (10H, м); 1.32 - 1.81 (32H, м); 2.40 (6H, c, 2 Ar-C<u>H</u>₃); 2.59 (4H, м, 4 CH); 3.46 (2H, д, 2 C<u>H</u>-CH-N, *J* = 8.0); 3.91 (4H, д, 2 O-CH₂, *J* = 5.6); 4.39 (2H, д, 2 CH-N, *J* = 8.0); 6.88 (4H, д, 4 CH, *J* = 8.6); 7.07 (2H, д, 2 CH, *J* = 8.3); 7.23 (4H, д, 4 CH, *J* = 8.2); 7.35 (4H, д, 4 CH, *J* = 8.2); 7.60 (2H, д, 2 CH, *J* = 8.3 Гц); 7.68 - 7.79 (6H, м, 6 CH); 7.83 (2H, c, 2 CH). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, δ , м. д.): 11.1; 14.1 (4 CH₃); 20.8; 23.1; 23.8 (6 CH₂); 25.3 (2 Ar-<u>C</u>H₃); 28.7; 29.1; 29.7; 30.5 (8 CH₂); 32.5 (2 CH); 39.3 (2 CH); 41.0 (2 CH); 43.6 (2 CH₂-O); 50.5 (2 <u>C</u>H-CH-N); 70.5; 71.4 (2 CH-N); 107.1 (2 четвертичных C); 114.1; 120.0 (4 CH); 127.9; 128.4; 128.5 (6 четвертичных C); 129.7 (4 CH); 130.0 (2 четвертичных C); 131.2; 131.4 (8 CH); 131.8 (4 CH); 132.9 (2 CH); 138.0 (2 четвертичных C); 138.3 (2 CH); 140.9; 148.7; 149.7; 160.0 (8 четвертичных C). ИК-спектр (KBr, *v*, см⁻¹): 3579, 3552, 3434, 2956, 2924, 2869, 1605,

1513, 1464, 1251, 1174, 805. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 1085.6667. Вычислено: (C₇₆H₈₄N₄O₂) [M+H]⁺ 1085.6667. ЭСП (дихлорметан, λ_{макс}, нм/logε): 344/4.77, 463/4.15.

3.3.2. Получение трет-бутиловых эфиров 27

Общая методика для кросс-сочетания моно-аддуктов 23a,b,f,17a,d по Стилле с последующей конденсацией Кневенагеля

В круглодонную колбу на 50 мл поместили 0.83 ммоль субстрата 23a, b, f или 17a.d и 0.55 г (1.24 ммоль) (5-(1,3-диоксан-2-ил)тиофен-2-ил)трибутилстаннана 25а и растворили их в 20 мл абсолютного толуола. Реакционную смесь продували аргоном в течение 20 минут, а затем добавили 0.050 г (0.043 ммоль) PdCl₂(PPh₃)₂. После чего оставили ее при интенсивном перемешивании и кипении на 6 часов. Затем дали реакционной смеси остыть до комнатной температуры и внесли 20 мл 2N раствора HCl, оставив при перемешивании еще на 1 час. Затем раствор вылили в воду со льдом (100 мл), экстрагировали этилацетатом, органический слой сушили над Na₂SO₄ и упаривали на роторном испарителе. Остаток пропустили через фильтр Шотта с 2 см силикагеля (элюент – этилацетат), раствор также упарили на роторном испарителе. Полученную смолу растворили в 20 мл толуола, добавили 0.18 г (1.24 ммоль) *трет*-бутилового эфира цианоуксусной кислоты, 0.10 г ацетата аммония и 1 мл уксусной кислоты. Затем реакционную смесь оставили при кипении над молекулярными ситами 4 Å и интенсивном перемешивании на 4 часа. Затем реакционную смесь экстрагировали этилацетатом (3 х 20 мл), а полученную органическую фазу сушили над Na₂SO₄, а после упаривали на роторном испарителе. Остаток очищали методом колоночной хроматографии на тонкой колонке с силикагелем (элюент - петролейный эфир- петролейный эфир/этилацетат - 20:1).

трет-Бутил-2-циано-3-(5-(7-(4-(2-этилгексил)-1,2,3,3а,4,8b-гексагидроциклопента[*b*]индол-7-ил)бензо[*c*][1,2,5]тиадиазол-4-ил)тиофен-2-ил)акрилат 27а



Выход – 0.47 г (89%), темно-красная смола. R_f = 0.47 (петролейный эфир/этилацетат – 5/1). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 0.95 (6H, м); 1.36 (8H, м); 1.56-1.90 (15H, м); 2.08 (1H, м, (CH₂)₃C<u>H</u>)); 3.11 (2H, м, CH₂-N); 3.86 (1H, м, C<u>H</u>-CH-N); 4.30 (1H, м, CH-N); 6.41 (1H, д, CH, *J* = 8.3); 7.62 (1H, д, CH, *J* = 7.7); 7.70 (1H, c, CH); 7.79 (1H, д, CH, *J* = 8.3); 7.85 (1H, д, CH, *J* = 4.2); 7.97 (1H, д, CH, *J* = 7.7); 8.19 (1H, д, CH, *J* = 4.2); 8.25 (1H, c, CH=C-CN). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м. д.): 10.9; 14.2 (2 CH₃); 23.2; 24.1; 24.4 (3 CH₂); 28.1 (C(CH₃)₃); 28.9 (CH₂); 29.5 (четвертичный C); 31.1; 32.7; 35.2 (3 CH₂); 38.1 (CH₂)₃<u>C</u>H); 45.5 (CH₂-N); 50.5 (<u>C</u>H-CH-N); 69.8 (CH-N); 83.3 (четвертичный C); 127.7; 128.0 (2 CH); 129.7 (четвертичный C); 133.9; 135.5 (2 CH); 135.9; 137.8 (2 четвертичных C); 145.4 (CH); 149.4; 152.8; 153.5; 153.9; 161.9 (5 четвертичных C). ИК-спектр (KBr, *v*, см⁻¹): 2929, 2858, 2214, 1712, 1583, 1437, 1247, 1152, 1091, 840, 801. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 639.2810. Вычислено: (C₃₇H₄₂N₄O₂S₂) [M+H]⁺ 639.2822. ЭСП (дихлорметан, $\lambda_{\text{макс}}$, нм/log ε): 311/4.17, 414/4.17, 565/4.22.

трет-Бутил-3-(5-(7-(4-бензил-1,2,3,3а,4,8b-гексагидроциклопента[*b*]индол-7-ил)бензо[*c*][1,2,5]тиадиазол-4-ил)тиофен-2-ил)-2-цианоакрилат 27b



Выход – 0.32 г (63%), темно-красный порошок, т.пл. 145-146°С. $R_f = 0.45$ (петролейный эфир/этилацетат – 5/1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 1.57 - 1.76 (12H, м); 1.87 - 1.99 (2H, м, CH₂); 2.01 - 2.12 (1H, м, CH); 3.91 (1H, т, C<u>H</u>-CH-N, *J* = 8.0); 4.33 - 4.58 (3H, м, CH-N + CH₂-Ph); 6.40 (1H, д, CH, *J* = 8.8); 7.25 - 7.40 (5H, м, 5 CH); 7.66 (1H, д, CH, *J* = 7.7); 7.73 - 7.77 (2H, м, 2 CH); 7.88 (1H, д, CH, *J* = 4.1); 8.02 (1H, д, CH, *J* = 7.6); 8.24 (1H, д, CH, *J* =4.1); 8.27 (1H, с, CH=C-CN). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, δ , м. д.): 24.6 (CH₂); 28.1 (3 CH₃); 33.1; 35.5 (2 CH₂); 45.7 (<u>C</u>H-CH-N)); 50.2 (CH-N); 69.8 (CH₂-Ph); 83.4 (четвертичный C); 100.0 (CH); 105.1 (CH); 116.4 (четвертичный C); 122.5; 122.5 (2 четвертичных C); 125.1; 125.3 (2 CH); 127.2 (CH); 127.2 (2 CH); 127.9 (CH); 128.0 (CH); 128.7 (2 CH); 129.8 (CH); 134.2; 135.7; 136.0; 137.9; 138.5 (5 четвертичных C); 145.5 (CH); 149.4; 152.8; 153.1; 154.0; 161.9 (5 четвертичных C). ИК-спектр (KBr, *v*, см⁻¹): 2947, 2861, 2360, 1609, 1507, 1478, 1330, 1256, 1164, 846, 804, 755, 697. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 617.2027. Вычислено: (C₃₆H₃₂N₄O₂S₂) [M+H]⁺ 617.2039. ЭСП (дихлорметан, λ_{Makc} , HM/logɛ): 305/4.35, 408/4.32, 540/4.44.

трет-Бутил-2-циано-3-(5-(7-(9-(2-этилгексил)-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-карбазол-6-ил)бензо[*c*][1,2,5]тиадиазол-4-ил)тиофен-2-ил)акрилат 27f



Выход – 0.42 г (78%), темно-красная смола. R_f = 0.53 (петролейный эфир/этилацетат – 5/1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 0.92 - 1.01 (6H, м); 1.26 - 1.57 (19H, м); 1.67-1.98 (7H, м); 2.90 – 3.09 (2H, м, CH₂-N); 3.24 (1H, кв, C<u>H</u>-CH-N, *J* = 6.6); 3.64 (1H, кв, CH-N, *J* = 6.0); 6.60 (1H, д, CH, *J* = 8.3); 7.66 – 7.73 (2H, м, 2 CH); 7.84 (1H, д, CH, *J* = 8.2); 7.89 (1H, д, CH, *J* = 4.2); 8.05 (1H, д, CH, *J* = 7.6); 8.25 (1H, д, CH, *J* = 4.2); 8.28 (1H, c, CH=C-CN). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м. д.): 10.9; 14.2, (2 CH₃); 21.7; 22.9; 23.3; 24.4; 24.8; 25.5; 27.2 (7 CH₂); 28.1 (3 CH₃); 29.3 (CH₂); 31.2 (четвертичный C); 38.8 ((CH₂)₃CH); 40.6 (CH₂-N); 50.3 (CH-CH-N); 64.8 (CH-N); 83.5 (четвертичный C); 100.0 (CH); 106.7 (CH); 116.4 (четвертичный C); 122.6 (CH); 123.6; 125.4, (2 четвертичных C); 125.6; 128.1, (2 CH); 129.4 (четвертичный C); 134.1; 135.7 (2 CH); 136.2; 137.9 (2 четвертичных C); 145.6 (CH); 149.4; 152.9; 153.6; 154.1; 161.9 (5 четвертичных C). ИК-спектр (KBr, *v*, см⁻¹): 3436, 2955, 2929, 2871, 2855, 2215, 1713, 1584, 1476, 1438, 1245, 1152, 1098, 802. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 653.2933. Вычислено: (C₃₈H₄₄N₄O₂S₂) [M+H]⁺ 653.2937. ЭСП (дихлорметан, $\lambda_{макс}$, нм/lод ε): 308/4.38, 409/4.33, 542/4.44.

Общая методика для реакций кросс-сочетания между моно-аддуктами D-A-Br 23с-е и *трет*-бутил-2-циано-3-(4-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)тиофен-2-ил) акрилатом 25b В круглодонную колбу объемом 50 мл внесли 0.45 ммоль **23с-е**, 0.22 г (0.61 ммоль) *трет*бутилцианакрилата **25b**, 10 мл абсолютного диоксана и 10 мл 2 М водного раствора K₂CO₃. Реакционную смесь продували аргоном в течение 20 минут, а после добавляли 0.030 г (0.026 ммоль) Pd(PPh₃)₄. После кипячения в течение 12 часов реакционную смесь промывали (3 х 50 мл) водой, экстрагировали этилацетатом. Органическую фазу сушили над Na₂SO₄, растворитель отгоняли на роторном испарителе. Остаток очищали методом колоночной хроматографии на тонкой колонке с силикагелем (элюент – петролейный эфир/этилацетат – 20:1).

трет-Бутил-2-циано-3-(5-(7-(9-(*n*-толил)-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-карбазол-6-ил)бензо[*c*][1,2,5]оксадиазол-4-ил)тиофен-2-ил)акрилат 27с



Выход – 0.13 г (46%), темно-фиолетовый порошок, т.пл. 120-122°С. R_f = 0.52 (петролейный эфир/этилацетат – 5/1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 1.40 –1.58 (4H, м, 2 CH₂); 1.62 (9H, с, C(CH₃)₃); 1.75 – 1.85 (3H, м); 1.90 – 1.97 (1H, с, CH); 2.40 (3H, с, Ar-CH₃); 3.37 (1H, м, C<u>H</u>-CH-N); 4.19 (1H, м, CH-N); 6.85 (1H, д, CH, *J* = 8.3); 7.23 (4H, кв, 4 CH, *J* = 8.5); 7.57 (1H, д, CH, *J* = 7.5); 7.83 (3H, м, 3 CH); 7.90 (1H, с, CH); 8.24 (1H, д, CH, *J* = 4.1); 8.27 (1H, с, CH=C-CN). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м. д.): 21.0; 21.0 (2 CH₂); 22.6 (Ph-<u>C</u>H₃); 25.8 (CH₂); 28.0 (3 CH₃); 28.1 (CH₂); 32.7 (четвертичный C); 40.3 (<u>C</u>H-CH-N); 64.9 (CH-N); 83.6 (четвертичный C); 100.9 (CH); 108.8 (CH); 116.1; 118.6 (2 четвертичных C); 123.3 (2 CH); 124.9 (четвертичный C); 125.1; 128.5; 128.9 (3 CH); 129.4 (2 CH); 130.0 (CH); 131.3; 134.0; 135.7 (3 четвертичных C); 135.7 (CH); 138.7; 139.7 (2 четвертичных C); 145.3 (CH); 147.2; 148.0; 149.0; 151.0; 161.5 (5 четвертичных C). ИК-спектр (KBr, *v*, см⁻¹): 2927, 2854, 2216, 1702, 1605, 1578, 1513, 1482, 1370, 1268, 807, 654. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 637.2245. Вычислено: (C₃₇H₃₄N₄O₃S) [M+H]⁺ 637.2244. ЭСП (дихлорметан, $\lambda_{макс}$, нм/logɛ): 310/4.30, 405/4.18, 550/4.41.

трет-Бутил-2-циано-3-(5-(7-(9-(*n*-толил)-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-карбазол-6-ил)бензо[*c*][1,2,5]тиадиазол-4-ил)тиофен-2-ил)акрилат 27d.



Выход – 0.12 г (41%), темно-красный порошок, т. пл. 194-196°С. $R_f = 0.44$ (петролейный эфир/этилацетат – 5/1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., J, Гц.): 1.40 – 1.58 (4H, м, 2 CH₂); 1.62 (9H, c, C(CH₃)₃); 1.75 – 1.85 (м, 3H); 1.90 - 1.97 (1H, c, CH); 2.39 (3H, c, Ar-CH₃); 3.36 (1H, м, C<u>H</u>-CH-N); 4.19 (1H, м, CH-N); 6.87 (1H, д, CH, J = 8.3); 7.23 (4H, c, 4 CH); 7.71 (1H, д, CH, J = 7.6); 7.76 (1H, д, CH, J = 8.6); 7.82 (1H, c, CH); 7.89 (1H, д, CH, J = 4.1); 8.06 (1H, д, CH, J = 7.6); 8.26 (1H, д, CH, J = 4.2); 8.28 (1H, c, CH=C-CN). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, δ , м. д.): 20.9; 21.1 (2 CH₂); 22.7 (Ar-<u>C</u>H₃); 25.8 (CH₂); 28.0 (C(CH₃)₃); 28.2 (CH₂); 34.3 (четвертичный C); 40.5 (<u>C</u>H-CH-N); 64.8 (CH-N); 83.4 (четвертичный C); 100.1 (CH); 108.7 (CH); 116.3; 123.0

(2 четвертичных С); 123.2 (2 CH); 124.2 (четвертичный С); 125.9 (CH); 127.1 (четвертичный С); 127.9; 128.0; 129.0 (3 CH); 130.0 (2 CH); 133.6; 135.4 (2 четвертичных С); 135.8 (CH); 137.8; 140.1 (2 четвертичных С); 145.4 (CH); 149.1; 150.2; 152.7; 154.0; 161.8 (5 четвертичных С). ИК-спектр (KBr, v, см⁻¹): 2931, 2855, 2180, 1709, 1605, 1585, 1510, 1458, 1363, 1248, 1152, 808. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 630.2112. Вычислено: (C₃₇H₃₄N₄O₂S₂) [M+H]⁺ 630.2118. ЭСП (дихлорметан, $\lambda_{\text{макс}}$, HM/log ε): 318/4.41, 414/4.31, 523/4.44.

трет-Бутил-2-циано-3-(5-(7-(9-(*n*-толил)-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-карбазол-6ил)бензо[*c*][1,2,5]селенадиазол-4-ил)тиофен-2-ил)акрилат 27е



Выход – 0.15 г (49%), темно-фиолетовый порошок, т.пл. 98-100°С. $R_f = 0.38$ (петролейный эфир/этилацетат – 5/1). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃, δ, м. д., *J*, Гц.): 1.40 – 1.58 (4H, м, 2 CH₂); 1.61 (9H, с, 3 CH₃); 1.72 – 1.84 (м, 3H); 1.88 – 1.97 (1H, с, CH); 2.40 (3H, с, CH₃); 3.36 (1H, м, C<u>H</u>-CH-N); 4.18 (1H, м, CH-N); 6.86 (1H, д, CH, J = 8.3); 7.22 (4H, с, 4 CH); 7.58 (1H, д, CH, J = 7.5); 7.67 (1H, д, СН, J = 8.3); 7.74 (1Н, с, СН); 7.91 (1Н, д, СН, J = 4.1); 8.00 (1Н, д, СН, J = 7.5); 8.15 (1Н, д, CH, J = 4.1); 8.28 (1H, c, CH=C-CN). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, δ, м. д.): 21.0; 21.2 (2 CH₂); 22.8 (Ar-CH₃); 25.9 (CH₂); 28.1 (С(CH₃)₃); 28.3 (CH₂); 31.7 (четвертичный С); 40.6 (CH-CH-N); 64.8 (CH-N); 83.5 (четвертичный С); 99.9 (CH); 108.7 (CH); 116.5 (четвертичный С); 123.2 (2 CH); 124.6; 124.8 (2 четвертичных С); 126.3; 127.9 (2 СН); 128.4 (четвертичный С); 129.3 (СН); 130.0 (2 CH); 133.7 (CH); 135.3; 136.3 (2 четвертичных С); 137.4 (СН); 137.5; 140.3 (2 четвертичных С); 145.7 (CH); 149.6; 150.2; 158.3; 159.7; 162.0 (5 четвертичных С). ИК-спектр (КВг, v, см⁻¹): 2929, 2853, 2215, 1719, 1601, 1511, 1470, 1370, 1278, 1160, 840, 733. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 679.1628. Вычислено: (C₃₇H₃₄N₄O₂SSe) [M⁺] 679.1633. ЭСП (дихлорметан, $\lambda_{\text{макс}}$, нм/log ε): 326/4.57, 405/4.33, 550/4.55.

Общая методика для кросс-сочетания моно-аддуктов 23g,h,i по Сузуки с последующей конденсацией Кневенагеля

В круглодонную колбу на 50 мл внесли 0.21 ммоль бромидов **23g** (или **23h**, или **23i**) и 0.29 ммоль боронового эфира **25c** и растворили их в 15 мл абсолютного диоксана, а после добавили раствор K_2CO_3 (2.60 г в 10 мл воды). Реакционную смесь продували аргоном в течение получаса, а после вносили 0.010 г (0.044 ммоль) Pd(PPh₃)₄. После кипячении в течение 12 ч реакционную смесь разбавили этилацетатом и пропустили через слой цеолита. Затем растворитель отогнали на роторном испарителе, а полученное масло поместили в круглодонную колбу на 100 мл и растворили его в 40 мл толуола. Затем добавили *трет*-бутиловый эфир цианоукусной кислоты (0.031 г, 0.22 ммоль), ацетат аммония (0.20 г, 2.6 ммоль) и 3.5 мл уксусной кислоты. Реакционную смесь кипятили над молекулярными ситами 4 Å в течение 6 ч. По окончании синтеза реакционную смесь разбавили этилацетатом, пропустили через слой цеолита, растворитель отогнали на роторном испарителе. Полученное масло чистили дважды методом колоночной хроматографии, сначала используя в качестве элюента смесь дихорметан/ петролейный эфир – 1/10, а затем – хлороформ.

трет-Бутил-2-циано-3-(5-(7-(9-(*п*-толил)-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-1,4-метанокарбазол-6-ил)бензо[*c*][1,2,5]тиадиазол-4-ил)тиофен-2-ил)акрилат 27g



Выход – 0.24 г (45%), фиолетовый порошок, т. пл. 108-109°С. $R_f = 0.45$ (петролейный эфир/этилацетат – 10/1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 1.14 - 1.49 (6H, м, 3 CH₂); 1.62 (9H, с, 3 CH₃); 2.37 (3H, с, Ar-CH₃); 2.48 (2H, с, 2 CH); 3.42 (1H, д, C<u>H</u>-CH-N, *J* = 8.1); 4.36 (1H, д, CH-N, *J* = 7.9); 6.96 (1H, д, CH, *J* = 8.3); 7.19 (2H, д, 2 CH, *J* = 8.0); 7.27 (2H, д, 2 CH, *J* = 4.5); 7.69 (1H, д, CH, *J* = 7.5); 7.77 (1H, д, CH, *J* = 8.4); 7.81 (1H, с, CH); 7.88 (1H, д, CH, *J* = 3.7); 8.04 (1H, д, CH, *J* = 7.6); 8.25 (1H, д, CH, *J* = 3.9); 8.27 (1H, с, CH=C-CN). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, δ , м. д.): 20.8 (CH₂); 25.2 (Ph-<u>C</u>H₃); 27.8 (четвертичный C); 28.1 (<u>C</u>(CH₃)₃); 28.6; 32.4 (2 CH₂); 40.8; 43.7 (2 CH); 50.2 (<u>C</u>H-CH-N); 71.7 (CH-N); 83.4 (четвертичных C); 100.1 (CH); 107.2 (CH); 116.3 (четвертичный C); 120.9 (2 CH); 132.3; 134.0; 135.4 (3 четвертичных C); 135.7 (CH); 137.8; 140.1 (2 четвертичных C); 145.4 (CH); 149.2; 150.5; 152.8; 153.9; 161.8 (5 четвертичных C). ИК-спектр (KBr, *v*, см⁻¹): 3433, 2954, 2924, 2870, 1711, 1584, 1513, 1478, 1255, 1152, 1093, 805. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 642.2111. Вычислено: (C₃₈H₃₄N₄O₂S₂) [M+H]⁺ 642.2118. ЭСП (дихлорметан, $\lambda_{Mакс}$, HM/log ε): 315/4.56, 412/4.43, 545/4.54.

трет-Бутил-2-циано-3-(5-(2,3-дифенил-8-(9-(*п*-толил)-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-1,4-метанокарбазол-6-ил)хиноксалин-5-ил)тиофен-2-ил)акрилат 27h



Выход – 0.39 г (60%), темно-фиолетовый порошок, т.пл. 102-103°С. R_f = 0.43 (петролейный эфир/этилацетат – 5/1). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 0.86 - 0.96 (1H, м, CH); 1.24 - 1.32 (3H, м); 1.41-1.53 (1H, м, CH); 1.64 (9H, с, 3 CH₃); 1.70 - 1.79 (1H, м, CH); 2.39 (3H, с, CH₃); 2.53 (1H, c, CH); 2.55 (1H, c, CH); 3.40 (1H, c, C<u>H</u>-CH-N); 4.37 (1H, c, CH-N); 7.01 (1H, c, CH); 7.21 (2H, д, 2 CH, *J* = 7.2); 7.28 - 7.37 (5H, м, 5 CH); 7.47 (3H, м, 3 CH); 7.57 (1H, д, CH, *J* = 8.0); 7.70 (2H, д, 2 CH, *J* = 6.8); 7.73 (1H, д, CH, *J* = 8.8); 7.80 - 7.96 (5H, м, 5 CH); 8.24 (1H, д, CH, *J* = 7.7); 8.30 (1H, c, CH=C-CN). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, δ , м. д.): 20.9 (CH₂); 25.4 (Ph-<u>C</u>H₃); 28.2 (3 CH₃); 28.7 (CH₂); 29.8 (четвертичный C); 32.5 (CH₂); 41.0; 43.7 (2 CH); 50.4 (<u>C</u>H-CH-N); 71.7 (CH-N); 83.3 (четвертичный C); 99.3 (CH); 107.1 (CH); 116.6 (четвертичный C); 120.7 (2 CH); 126.8; 127.3 (2 четвертичный C); 128.2 (4 CH); 128.4; 128.6 (2 четвертичный C); 128.7 (CH); 129.1 (2 CH); 129.2 (четвертичный C); 129.9 (2 CH); 130.3 (4 CH); 130.6; 131.9; 133.3 (3 четвертичных C); 136.5 (CH); 137.4 (четвертичный C); 138.1 (CH); 138.4 (CH); 139.0; 140.5 (2 CH); 141.4; 146.0; 148.9; 149.8; 151.6; 152.0; 162.3 (7 четвертичных C). ИК-спектр (KBr, *v*, см⁻¹): 3433, 2953, 2925, 2869, 1714, 1584, 1513, 1250, 1154, 1100, 696. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 788.3187.

Вычислено: (C₃₈H₃₄N₄O₂S₂) [M+H]⁺ 788.3185. ЭСП (дихлорметан, $\lambda_{\text{макс}}$, нм/log ε): 332/4.36, 416/4.16, 528/4.24.

трет-Бутил-3-(5-(2,3-бис(4-((2-этилгексил)окси)фенил)-8-(9-(*п*-толил)-2,3,4,4а,9,9агексагидро-1*H*-1,4-метанокарбазол-6-ил)хиноксалин-5-ил)тиофен-2-ил)-2-цианоакрилат 27i



Выход – 0.49 г (57%), темно-фиолетовый порошок, т. пл. 91-92°С. R_f = 0.26 (петролейный эфир/этилацетат – 10/1). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃, δ, м. д., *J*, Гц.): 0.90 - 1.05 (11Н, м); 1.20 - 1.26 (1Н, м, СН); 1.31-1.57 (19Н, м); 1.64 (9Н, с, 3 СН₃); 1.66 -1.84 (5Н, м); 2.39 (3Н, м); 2.55 (2Н, м); 3.43 (1H, c, CH-CH-N); 3.87 (2H, д, CH₂-O, *J* = 5.5); 3.95 (2H, д, CH₂-O, *J* = 5.5); 4.40 (1H, c, CH-N); 6.84 (2H, д, 2 CH, J = 8.5); 7.01 (3H, д, 3 CH, J = 8.5); 7.16 - 7.38 (4H, м, 4 CH); 7.56 (1H, д, CH, *J* = 7.8); 7.62 – 8.05 (8H, м, 8 CH); 8.20 (1H, д, CH, *J* = 7.4); 8.30 (1H, с, CH=C-CN). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, б, м. д.): 11.2; 11.3 (2 CH₃); 14.2; 14.2 (2 CH₃); 20.9; 23.1; 23.2; 24.0; 24.0 (5 CH₂); 25.4 (Ph-CH₃); 28.2 (C(CH₃)₃); 28.7 (CH₂); 29.2; 29.2 (4 CH₂); 29.8 (CH₂); 30.6; 30.7 (2 CH(CH₂)₃); 32.6 (CH); 39.5; 39.5 (2 O-CH₂); 41.1; 43.8 (2 CH); 50.5 (CH-CH-N); 70.7 (CH-N); 71.7; 83.3; 99.1; 107.1 (4 четвертичных C); 114.3; 114.8 (4 CH); 116.7 (четвертичный C); 120.6 (2 CH); 126.6; 127.6; 128.1; 128.3 (4 четвертичных C); 129.9 (2 CH); 130.5 (четвертичный C); 130.9; 131.5 (2 CH); 131.6; 132.0 (8 СН); 136.4 (СН); 137.2 (четвертичный С); 139.0 (СН); 138.3; 140.6; 141.2; 146.0; 149.3; 151.1; 151.6; 160.3; 160.5; 162.4 (10 четвертичных С). ИК-спектр (КВг, v, см⁻¹): 3423, 2957, 2928, 2870, 1713, 1605, 1583, 1512, 1434, 1249, 1173, 1153, 835, 804. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 1045.5660. Вычислено: (C₆₈H₇₆N₄O₄S) [M⁺] 1045.5660. ЭСП (дихлорметан, $\lambda_{\text{макс}}$, нм/log ε): 325/4.59, 406/4.39, 518/4.42.

Общая методика реакции CH-активации между моно-аддуктами D-A-Br 23f,g и 4*H*-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b*']дитиофеном с последующей конденсацией по Кневенагелю

В круглодонную колбу на 50 мл внесли 0.28 ммоль бромида **23f** или **23g** и 0.12 г (0.28 ммоль) 4,4-бис(2-этилгексил)-4*H*-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b*']дитиофена-2-карбальдегида **25e**, 5 мл абсолютного ДМФА и смесь пивалевой кислоты (0.078 г, 0.76 ммоль) и карбоната калия (0.110 г, 0.80 ммоль). Реакционную смесь продували аргоном в течение получаса, а затем вносили 0.023 г (0.10 ммоль) Pd(OAc)₂. После чего реакционную смесь нагрели до 80 °C и оставили при данной температуре при интенсивном перемешивании на 7 часов. Затем содержимое колбы разбавили этилацетатом (60 мл) и промывали водой (5 х 30 мл). После этого органический слой сушили над Na₂SO₄, а растворитель отгоняли на роторном испарителе. Остаток пропустили через небольшой слой силикагеля (2 см) на фильтре Шотта (элюент – дихлорметан). Затем растворитель снова отогнали на роторном испарителе, остаток перенесли в круглодонную колбу на 100 мл, растворив в 40 мл толуола. К раствору добавили 0.055 г (0.35 ммоль) *mpem*-бутилового эфира цианоусксусной кислоты, 0.20 г ацетата аммония и 3 мл уксусной кислоты. Реакционную

смесь кипятили над ситами (4 Å) в течение 6 часов. Затем реакционную смесь экстрагировали этилацетатом, фильтровали через слой цеолита (2 см) и упаривали на роторном испарителе. Остаток дважды очищали методом колоночной хроматографии (первый раз: элюент – петролейный эфир/дихлорметан – 10:1, второй раз – петролейный эфир/этилацетат – 200:1).

трет-Бутил-3-(4,4-бис(2-этилгексил)-6-(7-(9-(2-этилгексил)-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-карбазол-6-ил)бензо[*c*][1,2,5]тиадиазол-4-ил)-4*H*-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b*']дитиофен-2ил)-2-цианоакрилат 27]



Выход – 0.13 г (48%), фиолетовая смола. $R_f = 0.54$ (петролейный эфир/этилацетат – 10/1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., J, Γ ц.): 0.60 – 0.91 (15H, м); 0.92 - 1.13 (22H, м), 1.33 - 1.52 (11H, м); 1.61 (9H, с, 3 CH₃); 1.68 - 1.91 (5H, м); 1.95 - 2.20 (4H, м); 2.93 – 3.12 (2H, м, CH₂-N); 3.20 - 3.34 (C<u>H</u>-CH-N, м, 1H); 3.56 - 3.73 (1H, м, CH-N); 6.64 (1H, д, CH, J = 8.3); 7.61 - 7.77 (3H, м, 3 CH); 7.83 (1H, д, CH, J = 6.4); 7.95 (1H, д, CH, J = 7.6); 8.05 - 8.18 (1H, м, CH); 8.23 (1H, с, CH=C-CN). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, δ , м. д.): 10.6; 10.8; 11.0; 11.2; 14.1; 14.2 (6 CH₃); 21.2; 21.7; 22.8; 23.1; 23.2; 23.4; 24.2; 24.8; 25.4; 27.3; 27.5 (11 CH₂); 28.1 (3 CH₃); 28.5; 28.9; 29.2 (3 CH₂); 29.7 (четвертичный C); 30.9; 31.2; 31.5; 34.2 (4 CH₂); 35.4; 39.0 (2 CH); 40.3 (CH₂-N); 43.2 (CH); 47.4 (CH-CH-N); 54.2 (CH-N); 82.9 (четвертичный C); 96.1; 109.3, (2 CH); 110.0; 117.3 (2 четвертичных C); 118.9 (CH); 121.9; 122.4 (2 четвертичных C); 123.5 (CH); 125.7 (четвертичный C); 125.8; 126.0 (2 CH); 127.4; 127.7 (2 четвертичных C); 129.0; 130.9 (2 CH); 134.1; 136.3; 136.9; 146.1; 149.0; 152.7; 154.2; 154.6; 162.6; 163.2 (10 четвертичных C). ИК-спектр (KBr, v, см⁻¹): 3466, 3436, 3043, 2985, 2834, 2384, 1699, 1632, 1521, 1488, 1240, 795, 748. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 971.5360. Вычислено: (C₅₉H₇₈N₄O₂S₃) [M+H]⁺ 971.5359. ЭСП (дихлорметан, $\lambda_{Mакс}$, нм/logɛ): 264/4.11, 540/4.33.

трет-Бутил-2-циано-3-(4,4-диэтилгексил-6-(7-(9-(*п*-толил)-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-1,4-метанокарбазол-6-ил)бензо[*c*][1,2,5]тиадиазол-4-ил)-4*H*-циклопента[2,1-*b*:3,4*b*']дитиофен -2-ил)акрилат 27m



Выход – 0.15 г (57%), фиолетовая смола. R_f = 0.46 (петролейный эфир/этилацетат – 10/1). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д., *J*, Гц.): 0.63 – 1.10 (31H, м); 1.16 - 1.51 (5H, м); 1.60 (9H, с, 3 CH₃); 1.95 – 2.12 (4H, м); 2.22 - 2.62 (5H, м); 3.36 - 3.66 (1H, м, C<u>H</u>-CH-N); 4.25 - 4.58 (1H, м, CH-N); 6.25 – 7.28 (5H, м, 5 CH); 7.60 - 7.88 (4H, м, 4 CH); 7.90 – 8.01 (1H, м, CH); 8.04 – 8.19 (1H, м, CH); 8.23 (1H, с, CH=C-CN). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м. д.): 10.6; 10.7 (2 CH₃); 14.0; 14.0 (2 CH₃); 20.8; 22.7 (2 CH₂); 25.2 (Ph-<u>C</u>H₃); 27.3; 27.5; 27.8 (3 CH₂); 28.1 (3 CH₃); 28.5; 28.5; 28.5 (3 CH₂); 29.7 (четвертичный C); 32.4; 34.1; 34.3; 35.3; 35.3 (5 CH₂); 40.8; 43.1 (2 CH); 43.2; 43.6; 50.2

(3 CH); 54.2 (<u>C</u>H-CH-N); 71.6 (CH-N); 82.9 (четвертичный C); 96.1; 107.3 (2 CH); 117.2 (четвертичный C); 120.6 (CH); 122.3 (четвертичный C); 122.5 (четвертичный C); 124.7; 125.6; 125.7; 125.9; 126.7; 129.0 (6 CH); 129.8 (2 CH); 132.0; 133.7; 133.9 (3 четвертичных C); 136.3 (CH); 136.6; 140.2 (2 четвертичных C); 145.1; 146.1; 146.2; 149.0; 150.0; 152.7; 154.1; 158.5; 162.5; 163.1 (10 четвертичных C). ИК-спектр (KBr, *v*, см⁻¹): 3439, 2982, 2949, 2880, 2384, 1703, 1637, 1477, 1395, 1251, 1148. Масс-спектр высокого разрешения, найдено 961.4552. Вычислено: $(C_{59}H_{68}N_4O_2S_3)$ [M+H]⁺ 961.4548. ЭСП (дихлорметан, $\lambda_{\text{макс}}$, нм/log ϵ): 316/4.26, 555/4.59.

3.3.3. Гидролиз трет-бутиловых эфиров 27а-т

В круглодонную колбу на 25 мл поместили 0.15 ммоль *трет*-бутилового эфира **27а-т** и растворили его в 5 мл раствора 33.3% СF₃СООН в хлороформе. После интенсивного перемешивания в течение 4 часов в атмосфере аргона реакционную смесь разбавили дихлорметаном, промыли водой (3 х 30 мл). Органическую фазу сушили над Na₂SO₄, а растворитель отгоняли на роторном испарителе. Остаток очищали методом колоночной хроматографии на тонкой колонке с силикагелем (элюент – дихлорметан- метанол/дихлорметан – 1:50).

2-Циано-3-(5-(7-(4-(2-этилгексил)-1,2,3,3а,4,8b-гексагидроциклопента[*b*]индол-7-ил) бензо[*c*][1,2,5]тиадиазол-4-ил)тиофен-2-ил)акриловая кислота 28а



Выход – 0.074 г (85%), темно-фиолетовый порошок, т.пл. > 300°С. $R_f = 0.48$ (этилацетат/метанол – 2/1). Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆, δ , м. д., *J*, Гц.): 0.90 (6H, м, 3 CH₂); 1.31 (8H, м); 1.62 - 1.88 (6H, м); 2.03 (1H, м); 3.11 (2H, м, CH₂-N); 3.82 (1H, м, C<u>H</u>-CH-N); 4.28 (1H, м, CH-N); 6.43 (1H, д, CH, *J* = 8.2); 7.79 (4H, м, 4 CH); 8.17 (3H, м, 3 CH). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d₆, δ , м. д.): 11.2; 14.4 (2 CH₃); 23.0; 24.3; 24.5; 28.7; 30.8; 32.8; 35.3 (7 CH₂); 37.8 (CH); 45.3 (CH₂-N); 50.0 (<u>C</u>H-CH-N); 69.3 (CH-N); 104.7; 108.2 (2 CH); 119.3 (четвертичный C); 122.4 (CH); 125.1; 125.6, (2 четвертичных C); 127.5; 127.9, (2 CH); 129.9 (CH); 133.2; 133.7 (2 четвертичных C); 134.5 (CH); 136.1; 137.7 (2 четвертичных C); 141.8 (CH); 145.0; 152.6; 153.4; 153.5; 164.6 (5 четвертичных C).//K-спектр (KBr, ν , см⁻¹): 2928, 2858, 2212, 1685, 1439, 1380, 1207, 1139, 843, 803, 725. Масс-спектр МАЛДИ, найдено 582.5653. Вычислено: (C₃₃H₃₄N₄O₂S₂) [M⁺] 582.2123. ЭСП (дихлорметан, λ_{Makc} , HM/log ε): 310/4.01, 415/3.96, 567/4.11.

3-(5-(7-(4-Бензил-1,2,3,3а,4,8b-гексагидроциклопента[*b*]индол-7ил)бензо[*c*][1,2,5]тиа-диазол-4-ил)тиофен-2-ил)-2-цианоакриловая кислота 28b



Выход – 0.074 г (88%), фиолетовый порошок, т.пл. > 300°С. R_f = 0.48 (этилацетат/метанол – 2/1). Спектр ЯМР ¹Н (DMSO-d₆, δ, м. д., *J*, Гц.): 1.42 - 1.70 (3H, м); 1.73 - 1.89 (2H, м); 1.92 – 2.07 (1H, м); 3.81 (1H, т, C<u>H</u>-CH-N, *J* = 8.4); 4.25 - 4.65 (3H, м, CH-N + CH₂-Ph); 6.44 (1H, д, CH,

J = 8.0); 7.22 - 7.40 (5H, м, 5 CH); 7.65 - 7.85 (м, 4H, 4 CH); 8.08 - 8.22 (3H, м, 3 CH). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d₆, δ , м. д.): 24.6; 32.9; 35.6 (3 CH₂); 45.3 (<u>C</u>H-CH-N); 49.4 (CH₂-Ph); 69.2 (CH-N); 105.1 (CH); 108.7; 119.5 (2 CH); 122.5; 124.8 (2 четвертичных C); 125.3 (CH); 125.7 (четвертичный C); 127.4 (2 CH); 127.5 (четвертичный C); 127.7; 128.9 (4 CH); 129.8; 133.9 (2 CH); 134.3; 135.8; 137.8; 139.0 (4 четвертичных C); 141.7 (CH); 144.7; 152.4; 152.8; 153.4; 164.6 (5 четвертичных C). ИК-спектр (КВг, *v*, см⁻¹): 2933, 2860, 2212, 1609, 1486, 1365, 1260, 1143, 861, 804, 689. Масс-спектр МАЛДИ, найдено 560.6937. Вычислено: (C₃₂H₂₄N₄O₂S₂) [M⁺] 560.6941. ЭСП (дихлорметан, $\lambda_{\text{макс}}$, HM/log ε): 306/4.25, 398/4.15, 536/4.28.

2-Циано-3-(5-(7-(9-(*n*-толил)-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-карбазол-6-ил)бензо[*c*] [1,2,5]оксадиазол-4-ил)тиофен-2-ил)акриловая кислота 28с



Выход – 0.077 г (92%), темно-фиолетовый порошок, т.пл. > 300°С. $R_f = 0.51$ (этилацетат/метанол – 2/1). Спектр ЯМР ¹Н (DMSO-d₆, δ , м. д., *J*, Гц.): 1.33 – 1.47 (4H, м); 1.53 - 1.62 (1H, м); 1.64 – 1.74 (2H, м); 1.82 – 1.91 (1H, м); 2.32 (3H, с, CH₃); 4.21 (1H, м, CH-N); 6.77 (1H, д, CH, *J* = 8.4); 7.21 (4H, кв, 4 CH, *J* = 8.4); 7.75 (1H, д, CH, *J* = 7.6); 7.81 (2H, м, 2 CH); 7.88 (1H, с, CH); 7.94 (1H, д, CH, *J* = 7.5); 8.06 (1H, д, CH, *J* = 3.9); 8.17 (1H, с, CH). Спектр ЯМР ¹³С (DMSO-d₆, δ , м. д.): 21.0 (2 CH₂); 22.4 (Ar-<u>C</u>H₃); 25.6; 27.8 (2 CH₂); 40.4 (<u>C</u>H-CH-N); 64.2 (CH-N); 108.6 (CH); 109.4 (четвертичный C); 118.4; 119.2 (2 CH); 122.8 (2 CH); 123.3; 124.9 (2 четвертичных C); 126.6 (CH); 128.2 (четвертичный C); 128.6 (CH); 129.2; 129.6 (2 четвертичных C); 130.4 (2 CH); 133.4 (четвертичный C); 135.7 (CH); 136.5 (четвертичный C); 138.1; 139.7 (2 CH); 141.3; 142.8; 148.0; 148.9; 150.1; 164.5 (6 четвертичных C). ИК-спектр (KBr, v, см⁻¹): 2930, 2855, 2214, 1715, 1586, 1512, 1482, 1370, 1266. 1153, 808. Масс-спектр МАЛДИ, найдено 558.2721. Вычислено: (C₃₃H₂₆N₄O₃S) [M⁺] 558.1725. ЭСП (дихлорметан, λ_{Makc} , нм/log ε): 367/3.66, 506/3.85.

2-Циано-3-(5-(7-(9-(*n*-толил)-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-карбазол-6ил)бензо[*c*][1,2,5]тиадиазол-4-ил)тиофен-2-ил)акриловая кислота 28d



Выход – 0.079 г (91 %), темно-красный порошок, т.пл. > 300°С. $R_f = 0.47$ (этилацетат/метанол – 2/1). Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆, δ , м. д., *J*, Гц.): 1.33 - 1.47 (4H, м, 2 CH₂); 1.59 - 1.74 (3H, м); 1.82 – 1.90 (1H, м); 2.32 (3H, с, CH₃); 4.21 (1H, м, CH-N); 6.80 (1H, д, CH, *J* = 8.3); 7.23 (4H, м, 4 CH); 7.79 (2H, м, 2 CH); 7.85 (1H, д, CH, *J* = 7.7); 7.88 (1H, с, CH); 8.10 (1H, с, CH); 8.19 (2H, м, 2 CH). Спектр ЯМР ¹³С (DMSO-d₆, δ , м. д.): 21.0; 21.1 (2 CH₂); 22.5 (Ar-<u>CH₃</u>); 25.7; 27.9 (2 CH₂); 40.4 (<u>C</u>H-CH-N); 64.2 (CH-N); 108.6 (CH); 111.5 (четвертичный C); 120.0 (CH); 122.8 (2 CH); 123.5; 124.5 (2 четвертичных C); 126.7 (CH); 127.3 (четвертичный C); 127.6; 127.7 (2 CH); 129.2 (четвертичный C); 130.4 (2 CH); 133.2; 133.9 (2 четвертичных C); 135.1 (CH); 135.4 (четвертичный C); 138.7; 140.0 (2 CH); 140.1; 143.5; 149.5; 152.5; 153.6; 162.9 (6 четвертичных C). ИК-спектр (КВг, *v*, см⁻¹): 2924, 2853, 2211, 1720, 1610, 1578, 1515, 1474, 1377, 1268, 806. Масс-спектр МАЛДИ, найдено 574.2726. Вычислено: (C₃₃H₂₆N₄O₂S₂) [M⁺] 574.1497. ЭСП (дихлорметан, λ_{макс}, нм/logε): 365/4.10, 482/4.19.

2-Циано-3-(5-(7-(9-(*n*-толил)-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-карбазол-6-ил)бензо[*c*] [1,2,5]селенадиазол-4-ил)тиофен-2-ил)акриловая кислота 28е



Выход – 0.083 г (88 %), темно-фиолетовый порошок, т.пл. > 300°С. R_f = 0.49 (этилацетат/метанол – 2/1). Спектр ЯМР ¹Н (DMSO-d₆, δ, м. д., *J*, Гц.): 1.33 - 1.47 (4H, м, 2 CH₂); 1.59 –1.74 (3H, м); 1.82 - 1.90 (1H, м); 2.32 (3H, с, CH₃); 4.20 (1H, м, CH-N); 6.78 (1H, д, CH, J = 8.4); 7.23 (4H, м, 4 CH); 7.68 (2H, м, 2 CH); 7.77 (1H, д, CH, J = 4.1); 7.81 (1H, с, CH); 8.08 (2H, м, 2 CH); 8.13 (1H, д, CH, J = 4.1). Спектр ЯМР ¹³С (DMSO-d₆, δ, м. д.): 20.4; 20.6 (2 CH₂); 22.0 (Ar-CH₃); 25.2; 27.4 (2 CH₂); 40.6 (CH-CH-N); 63.7 (CH-N); 107.9 (CH); 110.0 (четвертичный С); 119.4 (СН); 122.2 (2 СН); 124.4; 124.7 (2 четвертичных С); 126.0; 127.0 (2 СН); 127.2; 127.8 (2 четвертичных С); 129.0 (CH); 129.9 (2 CH); 132.5; 134.2 (2 четвертичных С); 134.5 (СН); 135.2 (четвертичный С); 138.1; 139.8, (2 СН); 140.0; 144.0; 148.7; 157.3; 158.5; 163.3 (6 четвертичных С). ИК-спектр (КВг, v, см⁻¹): 2924, 2853, 2214, 1718, 1604, 1582, 1511, 1466, 1378, 1271, 1151, 809. Масс-спектр МАЛДИ, найдено 622.2408. Вычислено: (С33H26N4O2SSe) [M⁺] 622.0944. ЭСП (дихлорметан, $\lambda_{\text{макс}}$, нм/log ε): 375/4.14, 512/4.12.

2-Циано-3-(5-(7-(9-(2-этилгексил)-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-карбазол-6-ил) бензо[*c*][1,2,5]тиадиазол-4-ил)тиофен-2-ил)акриловая кислота 28f



Выход – 0.083 г (93%), темно-фиолетовый порошок, т.пл. > 300°С. $R_f = 0.44$ (этилацетат/метанол – 2/1). Спектр ЯМР ¹Н (DMSO-d₆, δ , м. д., *J*, Гц.): 0.86 - 0.98 (6H, м, 3 CH₂); 1.27 -1.52 (13H, м); 1.64 - 1.89 (4H, м); 3.10 – 3.22 (2H, м, CH₂-N); 3.25 - 3.29 (1H, м, C<u>H</u>-CH-N); 3.58 - 3.64 (1H, м, CH-N); 6.60 (1H, д, CH, *J* = 8.3); 7.77 (1H, c, CH); 7.84 (2H, д, 2 CH, *J* = 8.2); 7.96 (1H, д, CH, *J* = 4.2); 8.20 – 8.32 (2H, м, 2 CH); 8.34 (1H, c, CH=C-CN). Спектр ЯМР ¹³С (DMSO-d₆, δ , м. д.): 10.5; 13.9 (2 CH₃); 21.0; 22.5; 23.7; 24.1; 24.9; 26.1; 26.9; 28.5 (8 CH₂); 30.5 (CH); 38.0 (CH₂-N); 49.0 (<u>C</u>H-CH-N); 64.0 (CH-N); 106.2 (CH); 117.9 (четвертичный C); 122.0 (CH); 123.2; 124.8 (2 четвертичных C); 125.5; 127.1 (2 CH); 127.6; 129.1 (2 четвертичных C); 133.3; 133.3; 134.3 (3 CH); 137.8; 137.3 (2 четвертичных C); 143.3 (CH); 145.9; 152.0; 152.8; 153.0; 163.8 (5 четвертичных C). ИК-спектр (KBr, *v*, см⁻¹): 3492, 3470, 3436, 2928, 2860, 2219,1687, 1573, 1417, 1248, 1208, 1094, 805. Масс-спектр МАЛДИ, найдено 596.8130. Вычислено: (C₃₄H₃₆N₄O₂S₂) [M⁺] 596.8060. ЭСП (дихлорметан, $\lambda_{Mакс}$, нм/log ε): 298/4.15, 407/4.10, 534/4.21.

2-Циано-3-(5-(7-(9-(*n*-толил)-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-1,4-метанокарбазол-6-ил)бензо[*c*][1,2,5]тиадиазол-4-ил)тиофен-2-ил)акриловая кислота 28g



Выход – 0.085 г (96%), темно-фиолетовый порошок, т. пл. 212-213°С. $R_f = 0.74$ (этилацетат/метанол – 1/1). Спектр ЯМР ¹Н (DMSO-d₆, δ , м. д., *J*, Гц.): 1.07 - 1.25 (2H, м, CH₂); 1.39 -1.58 (4 H, м, 2 CH₂); 2.29 (3H, с, CH₃); 2.33 (1H, с, CH); 2.39 (1H, с, C<u>H</u>-CH-N); 4.44 (1H, д, CH-N, *J* = 7.5); 6.87 - 6.94 (1H, м, CH); 7.16 – 7.22 (2H, м, 2 CH); 7.24 - 7.31 (2H, м, 2 CH); 7.76 - 7.91 (3H, м, 3 CH); 7.96 (1H, д, CH, *J* = 3.9); 8.22 (1H, д, CH, *J* = 4.6); 8.26 (1H, д, CH, *J* = 7.7); 8.36 (1H, с, CH=C-CN). Спектр ЯМР ¹³С (DMSO-d₆, δ , м. д.): 20.4 (CH₂); 24.5 (Ar-<u>C</u>H₃); 27.8; 31.8 (2 CH₂); 40.2; 43.2, (2 CH); 49.2 (<u>C</u>H-CH-N); 70.5 (CH-N); 106.6 (CH); 117.7 (четвертичный C); 119.9 (2 CH); 122.3; 125.5 (2 четвертичных C); 125.6 (CH); 125.9; 127.2; 127.6 (3 CH); 129.1 (CH); 129.7 (2 CH); 131.2; 133.5; 133.6 (3 четвертичных C); 136.8 (CH); 137.6; 139.4; 143.6 (3 четвертичных C); 145.9 (CH); 149.2; 151.9; 152.9; 158.1; 163.8 (5 четвертичных C). ИК-спектр (KBr, *v*, см⁻¹): 3435, 1686, 1604, 1513, 1383, 1210, 1144, 803, 599. Масс-спектр МАЛДИ, найдено 586.7792. Вычислено: (C₃₄H₂₆N₄O₂S₂) [M⁺] 586.1497. ЭСП (дихлорметан, $\lambda_{макс}$, нм/log ε): 316/4.18, 403/4.0, 559/4.12.

2-Циано-3-(5-(2,3-дифенил-8-(9-(*n*-толил)-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-1,4-метанокарбазол-6-ил)хиноксалин-5-ил)тиофен-2-ил)акриловая кислота 28h



Выход – 0.11 г (95%), темно-фиолетовый порошок, т. пл. 203-204°С. $R_f = 0.71$ (дихлорметан/метанол – 5/1). Спектр ЯМР ¹Н (DMSO-d₆, δ , м. д., J, Гц.): 1.12 - 1.28 (2H, м, CH₂); 1.39 - 1.61 (4H, м); 2.29 (3H, c, CH₃); 2.35 (1H, c, CH); 2.44 (1H, c, CH); 3.09 (1H, д, C<u>H</u>-CH-N, J = 7.4); 4.41 (1H, д, CH-N, J = 8.1); 6.90 (1H, д, CH, J = 8.3); 7.18 (2H, д, 2 CH, J = 8.2); 7.26 (2H, д, 2 CH, J = 8.4); 7.31 - 7.45 (6H, м, 6 CH); 7.49 (1H, д, CH, J = 7.4); 7.60 (2H, д, 2 CH, J = 6.4); 7.72 (1H, c, CH); 7.84 – 7.77 (2H, м, 2 CH); 7.89 (1H, д, CH, J = 8.1); 7.94 (1H, д, CH, J = 4.1); 8.11 (1H, д, CH, J = 3.9); 8.40 (c, 1H, CH=C-CN); 8.43 - 8.55 (1H, м, CH). Спектр ЯМР ¹³С (DMSO-d₆, δ , м. д.): 20.4 (CH₂); 24.6 (Ar-<u>C</u>H₃); 28.0; 31.9 (2 CH₂); 43.2; 45.5 (2 CH); 49.3 (<u>C</u>H-CH-N); 70.4 (CH-N); 106.3 (CH); 117.6 (четвертичный C); 119.7 (2 CH); 126.8; 126.9; 127.9 (3 четвертичных C); 128.0 (2 CH); 128.3 (CH); 128.5 (4 CH); 129.0; 129.1 (2 четвертичных C); 129.8 (4 CH); 130.0 (четвертичный C); 130.3 (2 CH); 131.0; 132.8 (2 CH); 136.2; 137.5; 137.8; (4 четвертичных C); 128.0 (7 четвертичных C). ИК-спектр (KBr, v, см⁻¹): 3433, 2985, 2927, 2870, 2217, 1733, 1579, 1512, 1374, 1272, 1255, 802, 696. Масс-спектр МАЛДИ, найдено 733.3521. Вычислено: (C4₈H₃₆N₄O₂S) [M⁺] 733.2558. ЭСП (дихлорметан, λ_{MaKC} , HM/log ε): 333/4.55, 356/4.43, 500/4.35.

3-(5-(2,3-Бис(4-((2-этилгексил)окси)фенил)-8-(9-(*n*-толил)-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1H-1,4-метанокарбазол-6-ил)хиноксалин-5-ил)тиофен-2-ил)-2-цианоакриловая кислота 28i



Выход – 0.15 г (98%), темно-фиолетовый порошок, т. пл. 146-147°С. R_f = 0.74 (дихлорметан/метанол – 5/1). Спектр ЯМР ¹Н (DMSO-d₆, δ, м. д., *J*, Гц.): 0.81 - 0.85 (4H, м); 0.88 - 0.93 (2H, м); 1.04 - 1.14 (6H, м); 1.16 - 1.26 (18H, м); 1.32 - 1.43 (6H, м); 2.27 (3H, с, CH₃); 2.35 (1H, c, CH); 2.73 (1H, c, CH); 3.14 (1H, д, CH, J = 5.3); 3.85 (2H, д, O-CH₂, J = 5.9); 3.88 (2H, д, О-CH₂, *J* = 6.0); 4.42 (1H, д, CH-N, *J* = 8.2 Гц); 6.86 – 7.00 (5 H, м, 5 CH); 7.18 (2H, д, 2 CH, *J* = 8.3); 7.27 (2H, д, 2 CH, J = 8.5); 7.49 (1H, д, CH, J = 7.2); 7.55 (2H, д, 2 CH, J = 8.6); 7.70 (1H, с, CH); 7.77 - 7.85 (3 H, м, 3 CH); 7.87 (1H, д, CH, J = 8.0); 8.09 (1H, д, CH, J = 4.3); 8.35 (1H, с, СН=С-СN); 8.45 (1Н, д, СН, J = 8.1). Спектр ЯМР ¹³С (DMSO-d₆, δ, м.д.): 11.1; 11.2; 14.1; 14.2 (4 CH₃); 20.7; 22.3; 22.7; 23.5 (4 CH₂); 23.6 (Ar-CH₃); 24.9; 28.2; 28.7; 28.7; 29.2; 30.1; 30.2 (7 CH₂); 32.1 (CH); 38.8; 43.5, (2 O-CH₂); 45.6; 49.6 (2 CH); 52.3 (<u>C</u>H-CH-N); 70.3 (CH-N); 106.6; 114.4; 114.7 (3 СН); 120.0 (4 СН); 126.8 (СН); 126.9; 127.3; 128.0; 128.1 (4 четвертичных С); 128.2 (2 СН); 128.9 (СН); 130.0 (4 СН); 130.2; 130.4 (2 четвертичных С); 131.1; 131.3 (2 СН); 131.4; 131.7; 132.0 (3 четвертичных С); 133.0 (2 СН); 136.3 (четвертичный С); 137.5 (СН); 139.4; 139.7; 140.1; 145.0; 148.8; 150.7; 150.8; 159.8; 160.0; 163.8. ИК-спектр (КВг, v, см⁻¹): 3426, 2956, 2928, 2870, 2212, 1605, 1512, 1374, 1251,1174, 834, 804. Масс-спектр МАЛДИ, найдено 989.8404. Вычислено: (C₆₄H₆₈N₄O₄S) [M⁺] 989.4961. ЭСП (дихлорметан, $\lambda_{\text{макс}}$, нм/log ε): 317/4.42, 386/4.28, 492/4.22.

2-Циано-3-(5-(4-(4-(*n*-толил)-1,2,3,3а,4,8b-гексагидроциклопента[*b*]индол-7-ил) бензо[*d*][1,2,3]тиадиазол-7-ил)тиофен-2-ил)акриловая кислота 28j



Выход – 0.080 г (95%), темно-фиолетовый порошок, т.пл. 223–225°С. $R_f = 0.46$ (дихлорметан/метанол – 2/1). Спектр ЯМР ¹Н (DMSO-d₆, δ , м. д., *J*, Гц.): 1.40 – 1.52 (1H, м); 1.62 - 1.95 (4H, м); 2.04 – 2.17 (1H, м); 2.32 (3H, с, CH₃); 3.95 (1H, м, <u>C</u>H-CH-N); 4.98 (1H, м, CH-N); 7.00 (1H, д, CH, *J* = 8.5); 7.21 – 7.32 (3H, м, 3 CH); 7.83 (1H, д, CH, *J* = 8.6); 7.88 - 8.10 (4H, м, 4 CH); 8.17 (1H, д, CH, *J* = 4.1); 8.33 (1H, д, CH, *J* = 7.9); 8.60 (1H, с, CH=C-CN). Спектр ЯМР ¹³С (DMSO-d₆, δ , м. д.): 20.5; 24.0; 33.1 (CH₂); 35.0 (CH₃); 44.6 (<u>C</u>H-CH-N); 68.5 (CH-N); 106.8 (CH); 116.4 (четвертичный С); 120.0 (CH); 122.1; 125.8; 126.2 (3 четвертичных С); 126.5; 128.5; 128.7 (3 CH); 129.3; 129.8 (2 четвертичных С); 129.9; 131.3 (3 CH); 135.2; 135.6; 137.9 (3 четвертичных С); 139.1 (CH); 139.3; 140.8 (2 четвертичных С); 140.9; 146.1 (2 CH); 148.4; 149.6; 156.2 (3 четвертичных С); 163.4 (CH). ИК-спектр (KBr, *v*, см⁻¹): 3434, 2979, 2931, 2217, 1710, 1581, 1429, 1369, 1281, 1257, 1149, 10 90, 799. Масс-спектр МАЛДИ, найдено 560.13352. Вычислено: (C₃₂H₂₄N₄O₂S₂) [M⁺] 560.13439. ЭСП (дихлорметан, λ_{Makc} , HM/log ε): 399/4.47, 501/4.36.
```
2-Циано-3-(5-(4-(9-(n-толил)-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1H-карбазол-6-
ил)бензо[d][1,2,3]тиадиазол-7-ил)тиофен-2-ил)акриловая кислота 28k
```



Выход – 0.080 г (93%), фиолетовый порошок, т. пл. 234–236°С. $R_f = 0.46$ (дихлорметан/метанол – 2/1). Спектр ЯМР ¹Н (DMSO-d₆, δ , м. д., *J*, Гц.): 1.28 – 1.57 (4H, м); 1.61 – 1.78 (2H, м); 1.84 – 1.96 (2H, м); 2.35 (3H, с, CH₃); 2.75– 2.89 (1H, м, C<u>H</u>-CH-N); 4.15 – 4.33 (1H, м, CH-N); 6.83 (1H, д, CH, *J* = 8.1); 7.27 (3H, м, 3 CH); 7.37 – 7.45 (1H, м, CH); 7.72 - 8.02 (5H, м, 5 CH); 8.27 (2H, м, 2 CH).Спектр ЯМР ¹³С (DMSO-d₆, δ , м. д.): 20.5; 20.6; 22.0; 22.5 (4 CH₂); 25.2 (CH₃); 27.4 (<u>C</u>H-CH-N); 63.7 (CH₂-N); 108.0 (CH); 109.6; 110.8; 118.5 (3 четвертичных C); 122.4 (CH); 122.8; 123.3 (2 четвертичных C); 124.7; 126.2; 126.5; 128.0; 129.5; 129.9; 130.1 (7 CH); 132.8; 134.9 (2 четвертичных C); 136.7 (CH); 137.2; 137.5; 138.9 (3 четвертичных C); 139.5 (CH); 141.1; 146.2 (2 четвертичных C); 149.4 (CH); 156.2; 163.1, (2 четвертичных C). ИК-спектр (KBr, *v*, см⁻¹): 3435, 2925, 2852, 2213, 1685, 1609, 1514, 1377, 1209, 1139, 802. Масс-спектр МАЛДИ, найдено 574.14917. Вычислено: (C₃₃H₂₆N₄O₂S₂) [M⁺] 574.15063. ЭСП (дихлорметан, $\lambda_{макс}$, нм/log ε): 454/4.21.

3-(4,4-Бис(2-этилгексил)-6-(7-(9-(2-этилгексил)-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-карбазол-6-ил)бензо[*c*][1,2,5]тиадиазол-4-ил)-4*H*-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b*']дитиофен-2-ил)-2цианоакриловая кислота 28l



Выход – 0.13 г (97%), темно-фиолетовый порошок, т. пл. 160–161°С. $R_f = 0.55$ (петролейный эфир/дихлорметан – 5/1). Спектр ЯМР ¹Н (DMSO-d₆, δ , м. д., *J*, Гц.): 0.64 - 1.10 (30H, м); 1.23 - 1.55 (15 H, м); 1.74 - 2.29 (8H, м); 2.61 - 2.97 (3 H, м); 3.33 - 3.67 (3H, м); 3.80 - 4.07 (2H, м, CH₂); 7.42 (1H, д, CH, *J* = 8.4); 7.57 - 7.88 (3H, м, 3 CH); 7.89 - 8.27 (3H, м, 3 CH); 8.28 - 8.50 (1H, м, CH). Спектр ЯМР ¹³С (DMSO-d₆, δ , м. д.): 10.7; 10.8; 11.0; 11.2; 14.1; 14.2 (6 CH₃); 21.7; 22.7; 22.9; 23.3; 24.3; 24.8; 27.4; 28.6; 29.0; 29.4; 29.8 (11 CH₂); 31.0; 31.5; 32.0; 33.9; 34.4; 35.5 (6 CH₂); 39.2 (CH₂); 40.6 (CH₂-N); 43.2 (CH); 47.4 (<u>C</u>H-CH-N); 50.6 (CH); 54.4 (CH-N); 65.2 (CH); 106.7; 109.2 (2 CH); 110.1; 114.1 (2 четвертичных C); 118.9 (CH); 122.0 (четверичный C); 123.4 (CH); 124.6 (четвертичный C); 125.4; 125.8 (2 CH); 127.7; 129.0 (2 четвертичных C); 133.9; 133.9 (2 CH); 136.6; 136.8; 137.1; 139.3; 152.6; 152.6; 153.2; 154.2; 154.5; 159.2; 163.1 (11 четвертичных C). ИК-спектр (KBr, *v*, см⁻¹): 3470, 3434, 2955, 2924, 2854, 2211, 1606, 1569, 1472, 1374, 1295, 1260, 1158, 795. Масс-спектр МАЛДИ, найдено 914.7413. Вычислено: (C₅₅H₇₀N₄O₂S₃) [M⁺] 914.4661. ЭСП (дихлорметан, $\lambda_{\text{макс}}$, HM/log ϵ): 286/4.37, 547/4.71.

2-Циано-3-(4,4-диэтилгексил-6-(7-(9-(*n*-толил)-2,3,4,4а,9,9а-гексагидро-1*H*-1,4метано-карбазол-6-ил)бензо[*c*][1,2,5]тиадиазол-4-ил)-4*H*-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b*']дитиофен-2-ил)акриловая кислота 28m



Выход – 0.11 г (81%), темно-фиолетовый порошок, т. пл. 197-198°С. R_f = 0.47 (петролейный эфир/дихлорметан – 5/1). Спектр ЯМР ¹Н (DMSO-d₆, δ, м. д., *J*, Гц.): 0.54-0.71 (12H, м); 0.88 - 1.03 (13H, м); 1.07 - 1.19 (3H, м, CH₃); 1.26 - 1.58 (8H, м); 1.95 - 2.06 (4H, м); 2.26 - 2.40 (4H, м); 3.41 (1H, д, C<u>H</u>-CH-N, *J* = 9.8); 4.45 (1H, д, CH-N, *J* = 8.6); 6.93 (1H, д, CH, *J* = 8.2); 7.20 (2Н, д, 2 СН, *J* = 8.0); 7.29 (2Н, д, 2 СН, *J* = 8.4); 7.77 - 7.91 (4Н, м, 4 СН); 8.08 - 8.18 (2Н, м, 2 СН); 8.26 - 8.32 (1Н, м, <u>C</u>H=C-CN). Спектр ЯМР ¹³С (DMSO-d₆, δ, м. д.): 10.6; 10.7 (2 CH₃); 13.9; 13.9, (2 CH₃); 20.5; 22.2, (2 CH₂); 24.6 (Ar-<u>C</u>H₃); 27.1; 27.1; 27.2; 28.0; 29.0; 31.9; 33.7; 34.8; 40.3 (9 CH₂); 42.2; 42.4 (2 CH(CH₂)₃); 43.3; 45.3; 49.3 (3 CH); 53.5 (CH-CH-N); 70.5 (CH-N); 106.8 (CH); 119.0 (четвертичный С); 119.9 (2 СН); 122.0; 122.1; 122.3 (3 четвертичных С); 124.2; 125.6; 126.1; 126.3 (4 CH); 126.3; 128.9 (2 четвертичных C); 129.9 (2 CH); 131.2 (CH); 132.1 (четвертичный C); 133.6 (CH); 137.3; 137.4; 137.5 (3 четвертичных С); 139.7 (СН); 142.5; 149.1; 152.0; 153.2; 157.7; 157.8; 161.3; 161.4; 163.7 (9 четвертичных). ИК-спектр (КВг, v, см⁻¹): 3437, 2955, 2922, 2863, 2364, 2335, 2210, 1708, 1605, 1571, 1513, 1477, 1374, 1258, 1158, 809. Масс-спектр МАЛДИ, найдено 905.5736. Вычислено: (C₅₅H₆₀N₄O₂S₃) [M⁺] 905.3909. ЭСП (дихлорметан, $\lambda_{\text{макс}}$, нм/log*ɛ*): 319/4.34, 558/4.62.

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: сенсибилизированных 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 биспродуктов замещения атомов брома в 4,7-дибромбензо[*d*][1,2,3]тиадиазоле путем реакций кросссочетания, а также получен ряд симметричных структур типа π-А-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 фотосенсибилизаторов дизайна D-A-π-A'.

4. На основе полученных соединений сконструированы сенсибилизированные 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 фотосенсибилизаторы 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.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Ас - ацетат;

bpy - 2,2'-бипиридин;

Ви - бутил;

CDCА - хенодеоксихолевая кислота;

DCA - дезоксихолевая кислота;

DCC - 1,3-Дициклогексилкарбодиимид;

- DMAс диметилацетамид;
- Е_д ширина запрещенной зоны;
- Е^{OX} (vs Fc/Fc⁺) потенциал окисления относительно пары ферроцен/феррициний;
- E^{RED}(vs Fc/Fc⁺) потенциал восстановления относительно пары ферроцен/феррициний;

EIS - электрохимическая импедансная спектроскопия;

Et₃N - триэтиламин;

- FF коэффициент заполнения;
- FTO легированное фтором проводящее стекло на основе SnO₂;
- НМВС ядерный магнитный резонанс с гетероядерной корреляцией связей;
- ICT внутримолекулярный перенос заряда;
- *I*sc плотность тока короткого замыкания;
- ITO оксид индия-олова;
- LDA диизопропиламид лития;
- MALDI матрично-активированная лазерная десорбция;
- Ме метил;
- NBS *N*-бромсукцинимид;
- ОСД органический светодиод;
- OFET органический полевой транзистор;
- OSC органические солнечные ячейки;
- Pd(dppf)Cl₂ дихлорид [1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцена]палладия (II);
- Pd₂(dba)₃ дипалладий трис(дибензилиденцетон) (0);

Ph - фенил;

Pin - пинаколат;

- Piv соль пивалевой (триметилуксусной) кислоты
- ТfOH трифторметансульфокислота;
- tmby 4,4',6,6'-тетраметил-2,2'-бипиридин;
- ТОF времяпролетный анализатор;
- *V*_{oc} напряжение холостого хода;
- XPhos 2-(дициклогексилфосфино)-2',4',6'-триизопропилбифенил;
- БТА 2Н-1,2,3-бензотриазол
- БТД бензо[с][1,2,5]тиадиазол;
- ВЗМО высшая занятая молекулярная орбиталь;
- ДАБЦО 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан;
- ДБУ 1,8-Диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен;
- ДМСО диметилсульфоксид;
- ДМФА диметилформамид;
- ДПП 2,5-дигидропирроло[3,4-с]пиррол-1,4-дион;
- Кд кандела;
- КПД (η) коэффициент полезного действия;
- НСМО низшая свободная молекулярная орбиталь;
- РСА рентгеноструктурный анализ;
- СКСЯ сенсибилизированные красителем солнечные ячейки;
- ТГФ тетрагидрофуран;
- ТП [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*c*]пиридин;
- ТСХ тонкослойная хроматография;
- ЦВА циклическая вольтамперомерия;
- ЭВ электровосстановление;
- экв. эквивалент;
- ЭО электроокисление;

- ЭСП электронные спектры поглощения;
- ЯМР ядерный магнитный резонанс;
- $\Delta\upsilon$ Стоксов сдвиг
- є молярный коэффициент экстинкции
- $\lambda_{\mbox{\tiny Make}}$ длина волны, соответствующая максимуму поглощения
- $\lambda_{\scriptscriptstyle 3M}$ длина волны, соответствующая максимуму эмиссии

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hasan M. A. Photovoltaic thermal module concepts and their performance analysis: a review / M.A. Hasan, K. Sumathy // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2010. – V. 14. – Issue 7. – P. 1845-1859.
- Campbell P. Light trapping properties of pyramidally textured surfaces / P. Campbell, M.A. Green // J. Appl. Phys. – 1987. – V. 62. – Issue 1. – P. 243-249.
- Balasingam S. K. Improvement of dye-sensitized solar cells toward the broader light harvesting of the solar spectrum / S.K. Balasingam, M. Lee, M.G. Kang, Y. Jun // *Chem. Comm.* – 2013. – V. 49. – Issue 15. – P. 1471-1487.
- 4. Moser J. Notiz über Verstärkung photoelektrischer Ströme durch optische Sensibilisirung / J. Moser // Monatsh. Chem. Verw. Teile anderer Wiss. 1887. V. 8. Issue 1. P. 373.
- 5. Namba S. Color sensitization of zinc oxide with cyanine dyes / S. Namba, Y. Hishiki // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. Issue 3. P. 774-779.
- Gerischer H. Sensitization of charge injection into semiconductors with large band gap / H. Gerischer, M.E. Michel-Beyerle, F. Rebentrost, H. Tributsch // Electrochim. Acta – 1968. – V. 13. – P. 1509.
- Spitler M. T. Electron transfer at sensitized TiO₂ electrodes / M.T. Spitler, M. Calvin // J. Chem. Phys. - 1977. - V. 66. - Issue 10. - P. 4294-4305.
- 8. Kavan L. Nafion modified TiO₂ electrodes: photoresponse and sensitization by Ru(II)-bipyridyl complexes / L. Kavan, M. Grätzel // *Electrochim. Acta* 1989. V. 34. Issue 9. P. 1327-1334.
- O'regan B. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films / B. O'regan, M. Grätzel // *Nature* – 1991. – V. 353. – Issue 6346. – P. 737-740.
- Kalyanasundaram K. Dye-sensitized solar cells. / K. Kalyanasundaram, M. Bertoz, J.Bisquert, F.Angelis, H. Desilvesro, F.Fabregat-Santiago // – CRC press, France, 2010.
- 11. Parida B. A review of solar photovoltaic technologies / B. Parida, S. Iniyan, R.Goic // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2011. V. 15. Issue 3. P. 1625-1636.
- Yu H. High-performance TiO₂ photoanode with an efficient electron transport network for dyesensitized solar cells / H. Yu, S. Zhang, H. Zhao, B. Xue, P. Liu, G.Will // J. Phys. Chem. C. – 2009.
 V. 113. – Issue 36. – P. 16277-16282.
- Wang M. Recent developments in redox electrolytes for dye-sensitized solar cells / M.Wang, C. Grätzel, S.M. Zakeeruddin, M.Grätzel // Energy Environ. Sci. – 2012. – V. 5. – Issue 11. – P. 9394-9405.
- Boschloo G. Characteristics of the iodide/triiodide redox mediator in dye-sensitized solar cells / G. Boschloo, A. Hagfeldt // Acc. Chem. Res. – 2009. – V. 42. – Issue 11. – P. 1819-1826.
- 15. Ferrere S. Dye sensitization of nanocrystalline tin oxide by perylene derivatives / S. Ferrere, A. Zaban, B.A. Gregg // J. Phys. Chem. B 1997. V. 101. Issue 23. P. 4490-4493.
- Oskam G. Pseudohalogens for dye-sensitized TiO₂ photoelectrochemical cells/ G. Oskam, B.V. Bergeron, G.J. Meyer, P.C. Searson // J. Phys. Chem. B 2001. V. 105. Issue 29. P. 6867-6873.
- Bella F. First pseudohalogen polymer electrolyte for dye-sensitized solar cells promising for in situ photopolymerization / F. Bella, A. Sacco, G.P. Salvador, S. Bianco, E. Tresso, C.F. Pirri, R. Bongiovanni // J. Phys. Chem. C 2013. V. 117. Issue 40. P. 20421-20430.
- Bai Y. High-efficiency organic dye-sensitized mesoscopic solar cells with a copper redox shuttle / Y. Bai, Y. Qingjiang, N. Cai, Y. Wang, M. Zhang, P. Wang. // Chem. Comm. – 2011. – V. 47. – Issue 15. – P. 4376-4378.

- Yella A. Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency/ A.Yella, H.W. Lee, H.N. Tsao, C. Yi, A.K. Chandiran, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel // *Science* 2011. V. 334. Issue 6056. P. 629-634.
- 20. Hsu C. Y. Solid-state dye-sensitized solar cells based on spirofluorene (*spiro*-OMeTAD) and arylamines as hole transporting materials/ C.Y. Hsu, Y.C. Chen, R.Y. Lin, K.C. Ho, J.T. Lin // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. V. 14. Issue 41. P. 14099-14109.
- Ileperuma O. A. Dye-sensitised photoelectrochemical solar cells with polyacrylonitrile based solid polymer electrolytes/ O.A. Ileperuma, M. Dissanayake, S. Somasundaram // *Electrochim. Acta* – 2002. – V. 47. – Issue 17. – P. 2801-2807.
- Dissanayake M. Polymethylmethacrylate (PMMA) based quasi-solid electrolyte with binary iodide salt for efficiency enhancement in TiO₂ based dye sensitized solar cells / M.A. Dissanayake, R. Jayathissa, V.A. Seneviratne, C.A. Thotawatthage, G.K. Senadeera, B.E. Mellander // *Solid State Ion.* 2014. V. 265. P. 85-91.
- 23. Anandan S. Recent improvements and arising challenges in dye-sensitized solar cells / S.Anandan // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2007. V. 91. Issue 9. P. 843-846.
- 24. Don M. F. Acetylene carbon black-graphite composite as low-cost and efficient counter electrode for dye-sensitized solar cells (DSSCs) / M.F. Don, P. Ekanayake, H. Nakajima, A.H. Mahadi, C.M. Lim, A. Atod // *Ionics* 2019. V. 25. Issue 11. P. 5585-5593.
- Nazeeruddin M. K. Dye-sensitized solar cells: A brief overview / M.K. Nazeerudin, E. Baranoff, M. Grätzel // Sol. Energy – 2011. – V. 85. – Issue 6. – P. 1172-1178.
- 26. Maçaira J. Modeling, simulation and design of dye sensitized solar cells / J. Maçaira, L. Andrade, A. Mendes // *RSC Adv.* 2014. V. 4. Issue 6. P. 2830-2844.
- Ooyama Y. Photophysical and electrochemical properties, and molecular structures of organic dyes for dye-sensitized solar cells / Y. Ooyama, Y. Harima // *Chem Phys Chem.* – 2012. – V. 13. – Issue 18. – P. 4032-4080.
- Shi J. All-solid-state dye-sensitized solar cells with alkyloxy-imidazolium iodide ionic polymer/SiO₂ nanocomposite electrolyte and triphenylamine-based organic dyes / J. Shi, L. Wang, Y. Liang, S. Peng, F. Cheng, J. Chen // J. Phys. Chem. C 2010. V. 114. Issue 14. P. 6814-6821.
- 29. Kang M. S. Oligomer approaches for solid-state dye-sensitized solar cells employing polymer electrolytes / M.S. Kang, J.H. Kim, J. Won, Y.S. Kang // *J. Phys. Chem. C.* 2007. V. 111. Issue 13. P. 5222-5228.
- 30. Ahn H. J. Comparison of triphenylamine based single and double branched organic dyes in dyesensitized solar cells / H.J. Ahn, S. Thogiti, J.M. Cho, B.Y. Jang, J.H. Kim // Electr. Mater. Lett. – 2015. – V. 11. – Issue 5. – P. 822-827.
- Yu Q. Y. Effect of hydrocarbon chain length of disubstituted triphenyl-amine-based organic dyes on dye-sensitized solar cells / Q.Y. Yu, J.Y. Liao, S.M. Zhou, Y. Shen, J.M. Liu, D.B. Kuang, C.Y. Su // J. Phys. Chem. C. – 2011. – V. 115. – Issue 44. – P. 22002-22008.
- 32. Wang Z. S. Hexylthiophene-functionalized carbazole dyes for efficient molecular photovoltaics: tuning of solar-cell performance by structural modification / Z.S.Wang, N. Koumura, Y. Cui, M. Takahashi, H. Sekiguchi, A. Mori, K. Hara // *Chem. Mater.* – 2008. – P. 20. – Issue 12. – P. 3993-4003.
- 33. Wu Y. High-conversion-efficiency organic dye-sensitized solar cells: molecular engineering on D-A-π-A featured organic indoline dyes / Y. Wu, M. Marszalek, S.M. Zakeeruddin, Q. Zhang, H. Tian, M. Grätzel, W. Zhu // *Energy Environ. Sci.* 2012. V. 5. Issue 8. P. 8261-8272.

- 34. Chaurasia S. 2H-[1,2,3]Triazolo[4,5-*c*]pyridine cored organic dyes achieving a high efficiency: a systematic study of the effect of different donors and π-spacers / S.Chaurasia, J.S. Ni, W.I. Hung, J.T. Lin // *ACS Appl. Mater. & Interfaces* 2015. V. 7. Issue 39. P. 22046-22057.
- 35. Venkateswararao A. Organic dyes containing carbazole as donor and π-linker: optical, electrochemical, and photovoltaic properties / A. Venkateswararao, K. J. Thomas, C.P. Lee, C.T. Li, K.C. Ho // ACS Appl. Mater. & Interfaces 2014. V. 6. Issue 4. P. 2528-2539.
- 36. Lin R.Y.Y. Y-shaped metal-free D-π-(A)₂ sensitizers for high-performance dye-sensitized solar cells/ R.Y.Y. Lin ,F.L. Wu.,C.H. Chang, H.H. Chou, T.M. Chuang, T.C. Chu, J.T. Lin // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. Issue 9. P. 3092-3101.
- 37. Dai X. X. Synthesis of phenothiazine-based di-anchoring dyes containing fluorene linker and their photovoltaic performance/ X.X. Dai, H.L. Feng, Z.S. Huang, M.J. Wang, L. Wang, D.B. Kuang, D. Cao // Dyes Pigm. – 2015. – V. 114. – P. 47-54.
- 38. Hosseinzadeh E. Molecular engineering of bithiazole-based organic dyes with different electron-rich linkers toward highly efficient dye-sensitized solar cells/ E.Hosseinzadeh, N.L. Hadipour, G. Parsafar // J. Photochem. Photobiol. A 2017. V. 349. P. 171-182.
- 39. Knyazeva E. A. Influence of structural factors on the photovoltaic properties of dye-sensitized solar cells / E.A. Knyazeva, O.A. Rakitin // *Russ. Chem. Rev.* 2016. V. 85. Issue 10. P. 1146.
- 40. Konstantinova L. S. Recent developments in the synthesis and applications of 1,2,5-Thia- and selenadiazoles. A review/ L.S. Konstantinova, E.A. Knyazeva, O.A. Rakitin // Org. Prep. Proced. Int. 2014. V. 46. Issue 6. P. 475-544.
- 41. Kang X. Deposition of loosely bound organic D-A-π-A' dyes on sensitized TiO₂ film: a possible strategy to suppress charge recombination and enhance power conversion efficiency in dye-sensitized solar cells/ X. Kang, J. Zhang, A.J. Rojas, D. O'Neil, P. Szymanski, S.R. Marder, M.A. El-Sayed //J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. Issue 29. P. 11229-11234.
- 42. Justin Thomas K. R. Color tuning in benzo[1,2,5]thiadiazole-based small molecules by amino conjugation/deconjugation: bright red-light-emitting diodes/ K.R. Justin Thomas, J.T. Lin, M. Velusamy, Y.T. Tao, C.H. Chuen //Adv. Funct. Mater. 2004. V. 14. Issue 1. P. 83-90.
- 43. Lonchakov A. V. Breathing some new life into an old topic: Chalcogen-nitrogen π-heterocycles as electron acceptors / A.V. Lonchakov, O.A. Rakitin, N.P.Gritsan, A.V. Zibarev // *Molecules* 2013. V. 18. Issue 8. P. 9850-9900.
- Patel D. G. It takes more than an imine: the role of the central atom on the electron-accepting ability of benzotriazole and benzothiadiazole oligomers / D.G. Patel, F. Feng, Y.Y. Ohnishi, K.A. Abboud, S. Hirata, K.S. Schanze, J.R. Reynolds // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. Issue 5. P. 2599-2612.
- 45. Hua Y. et al. New simple panchromatic dyes based on thiadiazolo[3,4-c]pyridine unit for dyesensitized solar cells / Y.Hua, H. Wang, X. Zhu, A. Islam, L. Han, C. Qin, W.K. Wong // Dyes Pigm. - 2014. - V. 102. - P. 196-203.
- 46. Tanimoto A. Synthesis of *n*-type poly(benzotriazole)s having *p*-conducting and polymerizable carbazole pendants / A. Tanimoto, T. Yamamoto // *Macromolecules* 2006. V. 39. Issue 10. P. 3546-3552.
- 47. Price S. C. Fluorine substituted conjugated polymer of medium band gap yields 7% efficiency in polymer-fullerene solar cells / S.C. Price, A.C. Stuart, L. Yang, H. Zhou, W. You. // J. Am. Chem. Soc. - 2011. - V. 133. - Issue 12. - P. 4625-4631.

- 48. Zhang Z. Copolymers from benzodithiophene and benzotriazole: synthesis and photovoltaic applications / Z. Zhang, B.Peng, B. Liu, C. Pan, Y. Li, Y. He, Y. Zou. // Polym. Chem. 2010. V. 1. Issue 9. P. 1441-1447.
- 49. Li C. Polyphenylene-based materials for organic photovoltaics / C.Li, M.Liu, N.G. Pschirer, M. Baumgarten, K. Mullen // *Chem. Rev.* 2010. V. 110. Issue 11. P. 6817-6855.
- 50. Li Q. New pyrrole-based organic dyes for dye-sensitized solar cells: convenient syntheses and high efficiency / Q. Li, L. Lu, C. Zhong, J. Huang, Q. Huang, J. Shi, Z. Li // Eur. J. Chem. A 2009. V. 15. Issue 38. P. 9664-9668.
- 51. Qu S. Diketopyrrolopyrrole (DPP)-based materials for organic photovoltaics / S. Qu, H. Tian // *Chem. Comm.* 2012. V. 48. Issue 25. P. 3039-3051.
- 52. Noh H. J. D-π-A-structured organic sensitizers with π-extended auxiliary acceptor units for highperformance dye-sensitized solar cells / H.J. Noh, J.M. Ji, S.P. Hwang, C.H. Kim, H.K. Kim // *Dyes Pigm.* – 2021. – V. 195. – P. 109681.
- 53. Wang Y. D-A-π-A motif quinoxaline-based sensitizers with high molar extinction coefficient for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells / Y.Wang, Z.Zheng, T. Li, N. Robertson, H. Xiang, W. Wu, H. Tian // ACS Appl. Mater. Interfaces 2016. V. 8. Issue 45. P. 31016-31024.
- 54. Li Y. D-A-π-A based organic dyes for efficient DSSCs: A theoretical study on the role of π-spacer / Y. Li, J.Liu, D.Liu, X.Li, Y. Xu. // *Comput. Mater. Sci.* 2019. V. 161. P. 163-176.
- 55. Lu X. Near infrared thieno[3,4-b]pyrazine sensitizers for efficient quasi-solid-state dye-sensitized solar cells / X.Lu, G. Zhou, H. Wang, Q. Feng, Z.S. Wang // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. P. 4802-4809.
- 56. Ying W. New pyrido[3,4-b]pyrazine-based sensitizers for efficient and stable dye-sensitized solar cells/ W.Ying, J. Yang, M. Wielopolski, T. Moehl, J.E. Moser, P.Comte, M. Grätzel // Chem. Sci. 2014. V. 5. Issue 1. P. 206-214.
- 57. Chai Q. Effect of a long alkyl group on cyclopentadithiophene as a conjugated bridge for D-A-π-A organic sensitizers: IPCE, electron diffusion length, and charge recombination / Q.Chai, W.Li, Y. Wu, K. Pei, J. Liu, Z. Geng, W. Zhu // ACS Appl. Mater. Interfaces 2014. V. 6. Issue 16. P. 14621-14630.
- Kalyanasundaram K. Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices / K. Kalyanasundaram, M. Grätzel // *Coord. Chem. Rev.* – 1998. – V. 177. – Issue 1. – P. 347-414.
- 59. Hagfeldt A. Dye-sensitized solar cells / A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson // Chem. Rev. – 2010. – V. 110. – Issue 11. – P. 6595-6663.
- 60. Ooyama Y. Synthesis of new-type donor-acceptor π-conjugated benzofuro[2,3-c] oxazolo[4,5-a]carbazole fluorescent dyes and their photovoltaic performances of dye-sensitized solar cells / Y. Ooyama, Y. Shimada, Y. Kagawa, Y. Yamada, I. Imae , K. Komaguchi, Y. Harima. // *Tetrahedron Lett.* 2007. V. 48. Issue 52. P. 9167-9170.
- 61. Kumar G. S. Metal-free organic dyes containing thiadiazole unit for dye-sensitized solar cells: a combined experimental and theoretical study / G.S. Kumar, K. Srinivas, B. Shanigaram, D. Bharath, S.P. Singh, K. Bhanuprakash, L. Han. // *RSC Adv.* 2014. V. 4. Issue 25. P. 13172-13181.
- 62. Qu S. Y. New D-π-A dyes for efficient dye-sensitized solar cells / S.Y. Qu, J.L. Hua, H. Tian. // *Sci. China Chem.* 2012. V. 55. Issue 5. P. 677-697.
- Velusamy M. Organic dyes incorporating low-band-gap chromophores for dye-sensitized solar cells / M.Velusamy, K.R. Justin Thomas, J.T.Lin, Y.C. Hsu, K.C. Ho. // Org. Lett. – 2005. – V. 7. – Issue 10. – P. 1899-1902.

- 64. Liu P. Novel and stable D–A– π–A dyes for efficient solid-state dye-sensitized solar cells / P. Liu, W. Sharmoukh, B. Xu, Y.Y. Li, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo. // ACS Omega 2017. V. 2. Issue 5. P. 1812-1819.
- 65. Lu J. Molecular engineering of organic dyes with a hole-extending donor tail for efficient all-solidstate dye-sensitized solar cells/ J. Lu, Y.C. Chang, H.Y. Cheng, H.P. Wu, Y. Cheng, M. Wang, E.W.G. Diau // Chem. Sus. Chem. – 2015. – V. 8. – Issue 15. – P. 2529-2536.
- 66. Li S.R. High-Performance Dipolar Organic Dyes with an Electron-Deficient Diphenylquino-xaline Moiety in the π-Conjugation Framework for Dye-Sensitized Solar Cells / S.R. Li, C.P. Lee, H.T. Kuo, K.C. Ho, S.S. Sun // Eur. J. Chem. A– 2012. – V. 18. – Issue 38. – P. 12085-12095.
- 67. Li X. New Organic Donor–Acceptor–π–Acceptor Sensitizers for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells and Photocatalytic Hydrogen Evolution under Visible-Light Irradiation/ X. Li, S.Cui, D.Wang, Y.Zhou, H.Zhou, Y.Hu, H. Tian // Chem. Sus. Chem. – 2014. – V. 7. – Issue 10. – P. 2879-2888.
- 68. Wang X. A benzothiazole–cyclopentadithiophene bridged D–A–π–A sensitizer with enhanced light absorption for high efficiency dye-sensitized solar cells / X. Wang, J. Yang, H. Yu, F. Li, L. Fan, W. Sun, Q. Wang // *Chem. Comm.* 2014. V. 50. Issue 30. P. 3965-3968.
- Jiang H. Phenanthrene-Fused-Quinoxaline as a Key Building Block for Highly Efficient and Stable Sensitizers in Copper-Electrolyte-Based Dye-Sensitized Solar Cells / H.Jiang, Y.Ren, W. Zhang, Y.Wu, E.C. Socie, B.I. Carlsen, M.Grätzel // Angew. Chem. Int. Ed. – 2020. – V. 59. – Issue 24. – P. 9324-9329.
- 70. Katono M. Effect of extended π-conjugation of the donor structure of organic D-A- π-A dyes on the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells / M.Katono, M. Wielopolski, M. Marszalek, T. Bessho, J.E. Moser, R. Humphry-Baker, M. Grätzel // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. Issue 30. P. 16486-16493.
- Arslan B. S. The improvement of photovoltaic performance of quinoline-based dye-sensitized solar cells by modification of the auxiliary acceptors/ B.S. Arslan, B. Arkan, M. Gezgin, Y. Derin, D. Avci, A. Tutar, I. Şişman // J. Photochem. Photobiol. A 2021. V. 404. P. 112936.
- 72. Han L. Novel diethylaniline D-A-π-A sensitizers for dye sensitized solar cells/ L.Han, X. Liu, S. Jiang // J. Mol. Struct. – 2019. – V. 1183. – P. 360-366.
- 73. Liang M. Arylamine organic dyes for dye-sensitized solar cells / M. Liang, J. Chen // Chem. Soc. Rev. - 2013. - V. 42. - Issue 8. - P. 3453-3488.
- 74. Cheng X. Organic dyes incorporating the cyclopentadithiophene moiety for efficient dye-sensitized solar cells/ X. Cheng, S. Sun, M. Liang, Y.Shi, Z.Sun, S. Xue. // Dyes Pigm. – 2012. – V. 92. – Issue 3. – P. 1292-1299.
- 75. Duerto I. DSSCs based on aniline derivatives functionalized with a *tert*-butyldimethylsilyl group and the effect of the π-spacer/ I.Duerto, E.Colom, J.M. Andrés-Castán, S.Franco, J. Garín, J. Orduna, M.J. Blesa. // Dyes Pigm. – 2018. – V. 148. – P. 61-71.
- 76. Xie Y. Influence of the auxiliary acceptor and π-bridge in triarylamine dyes on dye-sensitized solar cells/ Y.Xie, H. Zhou, S. Zhang, C. Ge, S. Cheng. // Photochem. Photobiol. Sci. 2019. V. 18. Issue 8. P. 2042-2051.
- 77. Xie Y. Novel organic dye sensitizers containing fluorenyl and biphenyl moieties for solar cells / Y.Xie, L. Han, C.S. Ge, Y.H. Cui, J. R. Gao // Chin. Chem. Lett. 2017. V. 28. Issue 2. P. 285-292.
- 78. Yang R. Synthesis and optical and electroluminescent properties of novel conjugated copolymers derived from fluorene and benzoselenadiazole / R. Yang, R. Tian, Q. Hou, W. Yang, Y. Cao. // *Macromolecules* – 2003. – V. 36. – Issue 20. – P. 7453-7460.

- 79. Ozeki H. Role of the Special Pair in the Charge-Separating Event in Photosynthesis / H. Ozeki, A. Nomoto, K. Ogawa, Y. Kobuke, M. Murakami, K. Hosoda, T. Okada. // Eur. J. Chem. A-2004. V. 10. Issue 24. P. 6393-6401.
- 80. Huang H. Novel D–A–π–A organic dyes based on 3-dimensional triarylamine and benzothiadiazole derivatives for high-performance dye-sensitized solar cells / H.Huang, H. Chen, J. Long, G. Wang, S. Tan // J. Power Sources 2016. V. 326. P. 438-446.
- 81. Joly D. Metal-free organic sensitizers with narrow absorption in the visible for solar cells exceeding 10% efficiency / D. Joly, L. Pellejà, S. Narbey, F. Oswald, T. Meyer, Y. Kervella, R. Demadrille // *Energy Environ. Sci.* – 2015. – V. 8. – Issue 7. – P. 2010-2018.
- 82. Eom Y. K. Significant light absorption enhancement by a single heterocyclic unit change in the π-bridge moiety from thieno[3,2-b]benzothiophene to thieno[3,2-b]indole for high performance dye-sensitized and tandem solar cells/ Y.K. Eom, S.H. Kang, I.T. Choi, Y. Yoo, J. Kim, H.K. Kim // *J. Mater. Chem. A.* 2017. V. 5. Issue 5. P. 2297-2308.
- 83. Kang M. S. Novel D–π–A structured Zn(II)-porphyrin dyes containing a bis(3,3-dimethyl-fluorenyl)amine moiety for dye-sensitised solar cells / M.S. Kang, S.H. Kang, S.G. Kim, I.T. Choi, J.H. Ryu, M.J. Ju, H.K. Kim // *Chem. Comm.* 2012. V. 48. Issue 75. P. 9349-9351.
- 84. Shim J. Y. Synthesis and properties of low band gap polymers based on thienyl thienoindole as a new electron-rich unit for organic photovoltaics / J. Y.Shim, J. Baek, J. Kim, S.Y. Park, I.Kim, H. Suh. // Polym. Chem. 2015. V. 6. Issue 33. P. 6011-6020.
- 85. Ni J. S. Organic sensitizers with a rigid dithienobenzotriazole-based spacer for high-per-formance dye-sensitized solar cells / J. S.Ni, Y.C. Yen, J.T. Lin // J. Mater. Chem. A – 2016. – V.4. – Issue 17. – P. 6553-6560.
- 86. Fu Y. Parameters influencing the molecular weight of 3,6-carbazole-based D-π-A-type copolymers / Y. Fu, J. Kim, A. Siva, W.S. Shin, S.J. Moon, T. Park. // J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem. – 2011. – V. 49. – Issue 20. – P. 4368-4378.
- Buan T. New organic dyes containing *tert*-Butyl-capped N-Arylcarbazole moiety for Dye-sensitized solar cells / T.Duan, K. Fan, C. Zhong, T. Peng, J. Qin, X. Chen. // *RSC Adv.* 2012. V. 2. Issue 18. P. 7081-7086.
- 88. Han L. Novel D–A–π–A carbazole dyes containing benzothiadiazole chromophores for dyesensitized solar cells / L.Han, X. Zu, Y. Cui, H. Wu, Q. Ye, J. Gao // Org. Electron. – 2014. – V. 15. – Issue 7. – P. 1536-1544.
- 89. Liu Y. Influence of the auxiliary acceptor and π-bridge in carbazole dyes on photovoltaic properties / Y. Liu, J. He, L. Han, J.Gao // *J. Photochem. Photobiol.* A-2017. V. 332. P. 283-292.
- 90. Zhang K. Metal-free photosensitizers based on benzodithienothiophene as π-conjugated spacer for dye-sensitized solar cells / K. Zhang, W. Zhang, J. Huang, A. Pang, M.S. Wong // Org. Electron. – 2017. – V. 42. – P. 275-283.
- 91. Huang L. Novel electron-deficient quinoxalinedithienothiophene and phenazine-dithienothiophenebased photosensitizers: The effect of conjugation expansion on DSSC performance / L. Huang, P. Ma, G. Deng, K. Zhang, T. Ou, Y. Lin, M.S. Wong. // Dyes Pigm. – 2018. – V. 159. – P. 107-114.
- 92. Han L. Novel D-A-π-A type benzocarbazole sensitizers for dye sensitized solar cells / L. Han, J. Liu, Y. Liu, Y. Cui. // J. Mol. Struct. 2019. V. 1180. P. 651-658.
- 93. Hu X. Rigid triarylamine-based D–A–π–A structural organic sensitizers for solar cells: the significant enhancement of open-circuit photovoltage with a long alkyl group / X. Hu, S. Cai, G. Tian, X. Li, J. Su, J. Li. // RSC Adv. 2013. V. 3. Issue 44. P. 22544-22553.

- 94. Cai S. Rigid triarylamine-based efficient DSSC sensitizers with high molar extinction coefficients / S. Cai, X. Hu, Z. Zhang, J. Su, X. Li, A. Islam, H.Tian. // J. Mater. Chem. A-2013. - V. 1. - Issue 15. - P. 4763-4772.
- 95. Wu Y. Hexylthiophene-featured D–A–π–A structural indoline chromophores for coadsorbent-free and panchromatic dye-sensitized solar cells / Y. Wu, X. Zhang, W. Li, Z.S. Wang, H. Tian, W. Zhu //Adv. Energy Mater.. – 2012. – V. 2. – Issue 1. – P. 149-156.
- 96. Zhang W. Rational molecular engineering of indoline-based D-A-π-A organic sensitizers for longwavelength-responsive dye-sensitized solar cells / W.Zhang, Y.Wu, H. Zhu, Q. Chai, J. Liu, H. Li, W.H. Zhu // ACS Appl. Mater. Interfaces- 2015. – V. 7. – Issue 48. – P. 26802-26810.
- 97. Pei K. Constructing Organic D–A–π-A-Featured Sensitizers with a Quinoxaline Unit for High-Efficiency Solar Cells: The Effect of an Auxiliary Acceptor on the Absorption and the Energy Level Alignment / K.Pei, Y.Wu, W.Wu, Q. Zhang, B. Chen, H. Tian, W. Zhu. // Eur. J. Chem. A–2012. V. 18. Issue 26. P. 8190-8200.
- 98. Pei K. Constructing high-efficiency D–A–π–A-featured solar cell sensitizers: a promising building block of 2,3-diphenylquinoxaline for antiaggregation and photostability / K.Pei, Y. Wu, A. Islam, Q. Zhang, L. Han, H. Tian, W.Zhu. // ACS Appl. Mater. Interfaces– 2013. V. 5. Issue 11. P. 4986-4995.
- 99. Pei K. Dye-sensitized solar cells based on quinoxaline dyes: effect of π-linker on absorption, energy levels, and photovoltaic performances / K. Pei, Y. Wu, A. Islam, S. Zhu, L. Han, Z. Geng, W. Zhu. // *J. Phys. Chem. C.* 2014. V. 118. Issue 30. P. 16552-16561.
- 100. Pei K. Cosensitization of D-A-π-A quinoxaline organic dye: efficiently filling the absorption valley with high photovoltaic efficiency / K.Pei, Y.Wu, H. Li, Z. Geng, H. Tian, W.H. Zhu. // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2015. – V. 7. – Issue 9. – P. 5296-5304.
- Liu Y. Energy-level control via molecular planarization and its effect on interfacial charge-transfer processes in dye-sensitized solar cells / Y.Liu, X. Zhang, C. Li, Y. Tian, F. Zhang, Y. Wang, B. Liu. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. Issue 22. P. 13531-13537.
- 102. Tian L. Molecular Engineering of Indoline Dyes and Their Application in Dye-Sensitized Solar Cells: Effect of Planarity and Side Chain on Interfacial Charge-Transfer Processes / L. Tian, Y. Wang, Y. Zhang, X. Li, W. Wu, B. Liu // ACS Appl. Energy Mater. – 2020. – V. 4. – Issue 1. – P. 242-248.
- 103. Nagarajan B. Novel ethynyl-pyrene substituted phenothiazine based metal free organic dyes in DSSC with 12% conversion efficiency / B. Nagarajan, S. Kushwaha, R. Elumalai, S. Mandal, K. Ramanujam, D. Raghavachari // J. Mater. Chem. A 2017. V. 5. Issue 21. P. 10289-10300.
- 104. Hua Y. Significant improvement of dye-sensitized solar cell performance using simple phenothiazine-based dyes / Y.Hua, S. Chang, D. Huang, X. Zhou, X. Zhu, J. Zhao, W.K. Wong // Chem. Mater. - 2013. - V. 25. - Issue 10. - P. 2146-2153.
- 105. Xie Y. Porphyrin cosensitization for a photovoltaic efficiency of 11.5%: a record for nonruthenium solar cells based on iodine electrolyte / Y. Xie, Y. Tang, W. Wu, Y. Wang, J. Liu, X. Li, W.H. Zhu. // J. Am. Chem. Soc. – 2015. – V. 137. – Issue 44. – P. 14055-14058.
- 106. Liu X. Effect of structural modification on the performances of phenothiazine-dye sensitized solar cells / X. Liu, J. Long, G. Wang, Y. Pei, B. Zhao, S. Tan // Dyes Pigm. – 2015. – V. 121. – P. 118-127.
- 107. Ding Y. New phenothiazine dyes containing benzothiadiazole-acceptor for dye-sensitized solar cells/ Y. Ding, J. Li, S.Liu, Y. Tan, K. Shi, Y. Jiao, Z.Gao // Dyes Pigm. – 2021. – V. 194. – P. 109664.

- 108. Yang X. Phenothiazine derivatives-based D-π-A and D-A-π-A organic dyes for dye-sensitized solar cells / X. Yang, J. Zhao, L. Wang, J. Tian, L. Sun // RSC Adv. 2014. V. 4. Issue 46. P. 24377-24383.
- 109. Koyyada G. Study of Donor–Acceptor–π–Acceptor Architecture Sensitizers with Benzo-thiazole Acceptor for Dye-Sensitized Solar Cells / G. Koyyada, S.P. Singh, K. Bhanuprakash, L. Han, I.M. Bedja, R.K. Gupta, M. Chandrasekharam // *Energy Technol.*–2016. – V. 4. – Issue 3. – P. 458-468.
- 110. Han M. L. The improved photovoltaic performance of phenothiazine-dithienopyrrole based dyes with auxiliary acceptors / M.L. Han, Y.Z. Zhu, S. Liu, Q.L. Liu, D. Ye, B. Wang, J. Y. Zheng // *J. Power Sources* – 2018. – V. 387. – P. 117-125.
- 111. Lai L. F. New fluorenone-containing organic photosensitizers for dye-sensitized solar cells / L.F. Lai, C.Qin, C.H. Chui, A. Islam, L. Han, C.L. Ho, W.Y. Wong. // Dyes Pigm. 2013. V. 98. Issue 3. P. 428-436.
- 112. Kumar N. S. Optoelectrical characterization of different fabricated donor substituted benzothiazole based sensitizers for efficient DSSCs / N.S. Kumar, A.A. Ibrahim, A. Dhar, R.L. Vekariya. // J. Photochem. Photobiol. A – 2019. – V. 372. – P. 35-41.
- 113. Wenger S. Efficient electron transfer and sensitizer regeneration in stable π-extended tetrathiafulvalene-sensitized solar cells / S. Wenger, P.A. Bouit, Q. Chen, J. Teuscher, D. Censo, R. Humphry-Baker, M. Grätzel. // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. Issue 14. P. 5164-5169.
- 114. Duvva N. Functional π-conjugated tetrathiafulvalene decorated with benzothiadiazole organic sensitizers for dye sensitized solar cells / N. Duvva, G. Reddy, S.P. Singh, T.H. Chowdhury, I. Bedja, A. Islam, L. Giribabu // New J. Chem. 2019. V. 43. Issue 23. P. 8919-8929.
- 115. Liu X. Molecular origins of optoelectronic properties in coumarin dyes: toward designer solar cell and laser applications / X. Liu, J. M. Cole, P.G. Waddell, T.C. Lin, J. Radia, A. Zeidler. // J. Phys. Chem. A. 2012. V. 116. Issue 1. P. 727-737.
- 116. Rehm J. M. Femtosecond electron-transfer Dynamics at a sensitizing dye-semiconductor (TiO₂) interface/ J.M. Rehm, G.L. McLendon, Y. Nagasawa, K.Yoshihara, J.Moser, M. Grätzel. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. Issue 23. P. 9577-9578.
- 117. Seo K. D. Novel D–A–π–A coumarin dyes containing low band-gap chromophores for dyesensitised solar cells / K. D. Seo, I.T. Choi, Y.G. Park, S. Kang, J.Y. Lee, H.K. Kim // *Dyes Pigm.* – 2012. – V. 94. – Issue 3. – P. 469-474.
- 118. Han L. Novel coumarin sensitizers based on 2-(thiophen-2-yl)thiazole π-bridge for dyesensitized solar cells / L.Han, R. Kang, X. Zu, Y. Cui, J. Gao // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2015. – V. 14. – Issue 11. – P. 2046-2053.
- 119. Wiberg J. Effect of anchoring group on electron injection and recombination dynamics in organic dye-sensitized solar cells / J. Wiberg, T. Marinado, D.P. Hagberg, L. Sun, A. Hagfeldt, B. Albinsson. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. Issue 9. P. 3881-3886.
- 120. Cai S. Efficient and stable DSSC sensitizers based on substituted dihydroindolo[2,3-b] carbazole donors with high molar extinction coefficients / S. Cai, G.Tian, X. Li, J. Su, H. Tian. // J. Mater. Chem. A-2013. V. 1. Issue 37. P. 11295-11305.
- 121. Pan B. Effects of ethynyl unit and electron acceptors on the performance of triazatruxene-based dye-sensitized solar cells / B.Pan, Y.Z. Zhu, D. Ye, F. Li, Y.F. Guo, J.Y. Zheng // New J. Chem.– 2018. – V. 42. – Issue 6. – P. 4133-4141.
- 122. Zheng L. Novel D–a–π–A-type organic dyes containing a ladderlike dithienocyclopentacarbazole donor for effective dye-sensitized solar cells / L. Zheng, Q. Cao, J. Wang, Z. Chai, G. Cai, Z. Ma, H. Chen. // ACS Omega. – 2017. – V. 2. – Issue 10. – P. 7048-7056.

- 123. Wu J. S. Donor-acceptor polymers based on multi-fused heptacyclic structures: synthesis, characterization and photovoltaic applications / J.S. Wu, Y.J. Cheng, M. Dubosc, C.H. Hsieh, C.Y. Chang, C.S. Hsu. // Chem. Comm. 2010. V. 46. Issue 19. P. 3259-3261.
- 124. Wu, J. Dithienocarbazole-based ladder-type heptacyclic arenes with silicon, carbon, and nitrogen bridges: synthesis, molecular properties, fieldeffect transistors, and photovoltaic applications / J. Wu, Y. Cheng, T. Lin, C. Chang, P. Shih, C. Hsu. // Adv. Funct. Mater. 2012. V. 22. P. 1711–1722.
- 125. Cui Y. Incorporating benzotriazole moiety to construct D-A- π-A organic sensitizers for solar cells: significant enhancement of open-circuit photovoltage with long alkyl group/ J.S. Wu, Y.J. Cheng, T.Y. Lin, C.Y. Chang, P.I. Shih, C.S. Hsu. // *Chem. Mater.* 2011. V. 23. Issue 19. P. 4394-4401.
- 126. Song S. From simple organobromides or olefins to highly value-added bromohydrins: a versatile performance of dimethyl sulfoxide / S. Song, X. Huang, Y.F. Liang, C. Tang, X. Li, N. Jiao. // Green Chem. 2015. V. 17. Issue 5. P. 2727-2731.
- 127. T. Wesley, Y. J. Ho, M.K. Nazeeruddin, M. Graetzel.: Patent US2015/213966. 2015.
- Bzeih T. A general synthesis of arylindoles and (1-arylvinyl)carbazoles via a one-pot reaction from N-tosylhydrazones and 2-nitro-haloarenes and their potential application to colon cancer / T. Bzeit, T. Naret, A. Hachem, N. Jaber, A. Khalaf, J. Bignon, A. Hamze. // *Chem. Comm.* – 2016. – V. 52. – Issue 88. – P. 13027-13030.
- 129. Dalvi B. A. Copper (II) catalyzed aromatization of tetrahydrocarbazole: An unprecedented protocol and its utility towards the synthesis of carbazole alkaloids / B.A. Dalvi, P.D. Lokhande // *Tetrahedron Lett.* 2018. V. 59. Issue 22. P. 2145-2149.
- Arp F. O. Kinetic resolutions of indolines by a nonenzymatic acylation catalyst/ F.O. Arp, G.C. Fu // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – V. 128. – Issue 44. – P. 14264-14265.
- 131. M.R. Karim, M. Akhtaruzzaman, A. Islam, A.M. Al-Ahmari. Di-thiazolyl-benzodiazole based sensitizers and their use in photovoltaic cell: Patent US8575355 B2. 2013.
- 132. Fuse S. Elucidating the Structure–Property Relationships of Donor–π-Acceptor Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs) through Rapid Library Synthesis by a One-Pot Procedure / S. Fuse, S. Sugiyama, M.M. Maitani, Y. Wada, Y. Ogomi, S. Hayase, T. Takahashi. // Eur. J. Chem. A – 2014. – V. 20. – Issue 34. – P. 10685-10694.
- 133. A. Facchetti, Z.Chen, J. Brown. Molecular and polymeric semiconductors and related devices: Patent WO2016025632A1. – 2016.
- 134. Chen Z. Benzo[d][1,2,3]thiadiazole (isobt): Synthesis, structural analysis, and implementation in semiconducting polymers / Z. Chen, J. Brown, M. Drees, M. Seger, Y. Hu, Y. Xia, A. Facchetti. // *Chem. Mater.* – 2016. – V. 28. – Issue 17. – P. 6390-6400.
- 135. Sivakamasundari S., Ganesan R. Kinetics and mechanism of the bromination of aromatic compounds by N-bromosuccinimide in solution/ S. Sivakamasundari, R. Ganesan. // Int. J. Chem. Kinet. – 1980. – V. 12. – Issue 11. – P. 837-850.
- 136. M. Rachwal, M. Yamamoto. Highly-fluorescent and photo-stable chromophores for wavelength conversion: Patent 10461201US. 2019.
- 137. Bolisetty M. P. Benzothiadiazole-based organic dyes with pyridine anchors for dye-sensitized solar cells: effect of donor on optical properties / M.P. Bolisetty, C.T. Li, K.J. Thomas, G.B. Bodedla, K.C. Ho. // *Tetrahedron* – 2015. – V. 71. – Issue 24. – P. 4203-4212.
- 138. Yao L. Triphenylamine or carbazole-containing dibenzothiophene sulfones: Color-tunable solidstate fluorescence and hypso-or bathochromic mechanofluorochromic behaviors / L.F. Yao, X.L. Huang, H.Y. Xia, H.F. He, L. Shen. // Dyes Pigm. – 2021. – V. 184. – P. 108747.

- Pachariyangkun A. Effect of thiophene/furan substitution on organic field effect transistor properties of arylthiadiazole based organic semiconductors / A. Pachariyangkun, M. Suda, S. Hadsadee, S. Jungsuttiwong, P. Nalaoh, P. Pattanasattayavong, V. Promarak. // J. Mater. Chem. C – 2020. – V. 8. – Issue 48. – P. 17297-17306.
- 140. Lee W. Metal-free organic dyes with benzothiadiazole as an internal acceptor for dye-sensitized solar cells / W. Lee, Y.J. Seng, J.I. Hong // *Tetrahedron* 2013. V. 69. Issue 44. P. 9175-9182.
- 141. G. Schimperna, G. Bianchi. Process for the preparation of benzohetero[1,3]-diazole compounds disubstituted with heteroaryl groups: Patent WO2013021315(A1) 2013.
- 142. L. Jian; Y.Yao; R. Qiang; W. Chenyi. Low-energy-gap and broad-absorption conjugated polymer and preparation method thereof: Patent CN103923106 (A) 2014.
- 143. M. Riedrich, L. Rodefeld, F.Volz. Process for preparing substituted biphenyls by CH-activation: Patent US9199915B2. 2015.
- 144. G. Schimperna, G. Bianchi. Process for the preparation of benzohetero[1,3]-diazole compounds disubstituted with heteoaryl groups: Patent US9624212B2. 2017.
- 145. Kim B. A selenophene analogue of PCDTBT: selective fine-tuning of LUMO to lower of the bandgap for efficient polymer solar cells / B. Kim, H.R. Yeom, M.H. Yun, J.Y. Kim, C. Yang. // *Macromolecules* – 2012. – V. 45. – Issue 21. – P. 8658-8664.
- 146. Steinberger S. ADADA-type oligothiophenes for vacuum-deposited organic solar cells/ S. Steinberger, A. Mishra, E. Reinold, C.M. Müller, C. Uhrich, M. Pfeiffer, P. Bäuerle. // Org. Lett. - 2011. – V. 13. – Issue 1. – P. 90-93.
- 147. Lu B. S. Non-fullerene acceptors based on multiple non-covalent interactions for low cost and air stable organic solar cells / B.S. Lu, Y. Zhang, T.Y. Hu, Y.F. Ma, Y.N. Zhu, D.W. Liu, H. L. Zhang. // Org. Electron. – 2021. – V. 93. – P. 106132.
- 148. Giannopoulos P. Organic dyes end-capped with perfluorophenyl anchors: Synthesis, electrochemical properties and assessment of sensitization capacity of titania photoanodes / P. Giannopoulos, D. Raptis, K. Theodosiou, A.K. Andreopoulou, C. Anastasopoulos, A. Dokouzis, J.K. Kallitsis. // Dyes Pigm. 2018. V. 148. P. 167-179.
- 149. Braga A. A. Computational study of the transmetalation process in the Suzuki–Miyaura crosscoupling of aryls / A.A. Braga, N.H. Morgon, G. Ujaque, A. Lledós, F. Maseras. // J. Organomet. Chem. – 2006. – V. 691. – Issue 21. – P. 4459-4466.
- Sicre C. Mechanistic insights into the transmetalation step of a Suzuki–Miyaura reaction of 2 (4)-bromopyridines: characterization of an intermediate / C. Sicre, A.A. Braga, F. Maseras, M.M. Cid. // *Tetrahedron* 2008. V. 64. Issue 30-31. P. 7437-7443.
- 151. Gao Y. Effect of an auxiliary acceptor on D–A–π–A sensitizers for highly efficient and stable dye-sensitized solar cells / Y. Gao, X. Li, Y. Hu, Y. Fan, J. Yuan, N. Robertson, S.R. Marder. // J. Mater. Chem. A – 2016. – V. 4. – Issue 33. – P. 12865-12877.
- 152. Bi X. Organic solution-processible electroluminescent molecular glasses for non-doped standard red OLEDs with electrically stable chromaticity / X. Bi, W. Zuo, Y. Liu, Z. Zhang, C. Zeng, S. Xu, S. Cao. // Mater. Res. Bull. – 2015. – V. 70. – P. 865-875.
- 153. Ji H. X. Quinoxaline-based organic dyes for efficient dye-sensitized solar cells: Effect of different electron-withdrawing auxiliary acceptors on the solar cell performance / H.X. Ji, Z.S. Huang, L. Wang, D. Cao. // Dyes Pigm. 2018. V. 159. P. 8-17.
- 154. He J. Bithiazole-bridged dyes for dye-sensitized solar cells with high open circuit voltage performance / J. He, W. Wu, J. Hua, Y. Jiang, S. Qu, J. Li, H. Tian // J. Mater. Chem. – 2011. – V. 21. – Issue 16. – P. 6054-6062.

- 155. Luo D. Electron-deficient diketone unit engineering for non-fused ring acceptors enabling over 13% efficiency in organic solar cells / D. Luo, L. Li, Y. Shi, J. Zhang, K. Wang, X. Guo, A.K. Kyaw. // J. Mater. Chem. A – 2021. – V. 9. – Issue 26. – P. 14948-14957.
- 156. Wu H. Metal-free organic dyes with di(1-benzothieno)[3,2-b:2',3'-d]pyrrole as an auxiliary donor for efficient dye-sensitized solar cells: Effect of the molecular engineering on the photovoltaic performance / H. Wu, C. Liao, H. Tang, L. Wang, H. Meier, D. Cao. // Dyes Pigm. 2019. V. 171. P. 107676.
- 157. G. Zhou, W. Zhang, Z. Wang. Triphenyldihydroacridine dye, preparation method thereof and application of triphenyldihydroacridine dye in dye-sensitized solar cell: Patent CN102838881A – 2012.
- 158. Das. S. Photochemistry of squaraine dyes. 5. Aggregation of bis(2,4-dihydroxyphenyl) squaraine and bis (2, 4, 6-trihydroxyphenyl) squaraine and their photodissociation in acetonitrile solutions. / S. Das, T.L. Thanulingam, K.G. Thomas, P.V. Kamat, M.V. George. // J.Phys.Chem. 1993. V. 97. Issue 51. P. 13620-13624.
- 159. Qian G. Simple and efficient near-infrared organic chromophores for light-emitting diodes with single electroluminescent emission above 1000 nm / G. Qian, Z. Zhong, M. Luo, D. Yu, Z. Zhang, Z.Y. Wang, D. Ma. // Adv. Mater. – 2009. – V. 21. – Issue 1. – P. 111-116.
- 160. He T. An organic dye with very large Stokes-shift and broad tunability of fluorescence: Potential two-photon probe for bioimaging and ultra-sensitive solid-state gas sensor / T. He, Y. Wang, X. Tian, Y. Gao, X. Zhao, A.C. Grimsdale, H. Sun. // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 108. Issue 1. P. 011901.
- 161. Chen Y. Geometry relaxation-induced large Stokes shift in red-emitting borondipyrromethenes (BODIPY) and applications in fluorescent thiol probes / Y. Chen, J. Zhao, H. Guo, L. Xie. // J. Org. Chem. – 2012. – V. 77. – Issue 5. – P. 2192-2206.
- Fra L. Indole synthesis based on a modified koser reagent/ L. Fra, A. Millan, J.A. Souto, K. Muniz. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2014 – V. 53. – Issue 28. – P. 7349-7353.
- 163. Onoda M. Fluorescence enhancement by hydroperoxides based on a change in the intramolecular charge transfer character of benzofurazan / M. Onoda, H. Tokuyama, S. Uchiyama, K.I. Mawatari, T. Santa, K. Kaneko, K. Nakagomi // *Chem. Comm.* – 2005. – V. 14. – P. 1848-1850.
- 164. Mancilha F. S. Are Molecular 5,8-π-Extended Quinoxaline Derivatives Good Chromophores for Photoluminescence Applications? / F.S. Mancilha, B.A. DaSilveira Neto, A.S. Lopes, P.F. Moreira, F.H. Quina, R.S. Gonçalves, J. Dupont. // Eur. J. Org. Chem. – 2006. – V. 2006. – Issue 21. – P. 4924-4933.
- 165. Garrett G. E. Chalcogen bonding in solution: interactions of benzotelluradiazoles with anionic and uncharged Lewis bases/ G.E. Garrett, G.L. Gibson, R.N. Straus, D.S. Seferos, M.S. Taylor. // J. Am. Chem. Soc. – 2015. – V. 137. – Issue 12. – P. 4126-4133.
- 166. Yang Y. L. Jacket-like structure of donor-acceptor chromophores-based conducting polymers for photovoltaic cell applications / Y.L. Yang, Y.H. Lee, C.J. Chang, A.J. Lu, W.C. Hsu, L. Wang, C.A. Dai. // J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem. – 2010. – V. 48. – Issue 7. – P. 1607-1616.
- 167. Woody K. B. Synthesis and Characterization of Poly(5,8-quinoxalineethynylene)s / K.B. Woody, E.M. Henry, S. Jagtap, D. M. Collard. // *Macromolecules* 2011. V. 44. Issue 23. P. 9118-9124.
- 168. Feng G. L. Synthesis and optical properties of novel compounds containing carbazole and 1, 8naphthalimide groups / G.L. Feng, S.J. Ji, L.J. Geng, B. Bian, Y. Liu. // J. Chem. Res. – 2008. – V. 2008. – Issue 3. – P. 137-140.

- 169. Wang J. Synthesis and Characterization of Planar Five-Ring-Fused Dithiophene-dione / J. Wang, W. Zeng, H. Xu, B. Li, X. Cao, H. Zhang. // Chin. J. Chem. – 2012. – V. 30. – Issue 3. – P. 681-688.
- 170. Vivier D. Development of the first two-pore domain potassium channel TWIK-related K+ channel 1-selective agonist possessing in vivo antinociceptive activity / D.Vivier, I.B. Soussia, N. Rodrigues, S. Lolignier, M. Devilliers, F.C. Chatelain, S. Ducki. // J. Med. Chem. 2017. V. 60. Issue 3. P. 1076-1088.
- 171. Göker S. Electrochemical and optical properties of 5,6-bis(octyloxy)-2,1,3-benzooxadiazole containing low band gap polymers/ S. Göker, G. Hızalan, Y.A. Udum, L. Toppare. // Synth. Met. 2014. V. 191. P. 19-27.
- 172. Krause A. Phosphine-Free Stille–Migita Chemistry for the Mild and Orthogonal Modification of DNA and RNA / A. Krause, A. Hertl, F. Muttach, A. Jäschke // Eur. J. Chem. A– 2014. – V. 20. – Issue 50. – P. 16613-16619.
- 173. Mone M. Low-gap zinc porphyrin as an efficient dopant for photomultiplication type photodetectors / M. Mone, K. Yang, P. Murto, F. Zhang, E. Wang. // Chem. Comm. – 2020. – V. 56. – Issue 84. – P. 12769-12772.
- 174. Chandrasekhar S. A convenient modification of the Fischer indole synthesis with a solid acid / S. Chandrasekhar, S. Mukherjee // Synth. Comm. 2015. V. 45. Issue 8. P. 1018-1022.
- 175. Sudhakara A. Bismuth nitrate promoted Fischer indole synthesis: A simple and convenient approach for the synthesis of alkyl indoles / A. Sudhakara, H. Jayadevappa, H.N. Kumar, K.M. Mahadevan. // Lett. Org. Chem. – 2009. – V. 6. – Issue 2. – P. 159-164.
- Scott T. L. Synthesis of 1,2,3,4-tetrahydrocarbazoles and related tricyclic indoles / T.L. Scott, N. Burke, G. Carrero-Martínez, B.C. Söderberg. // *Tetrahedron* – 2007. – V. 63. – Issue 5. – P. 1183-1190.
- 177. Mustafin A. G. Intramolecular cyclization of ortho-(cyclohex-2-enyl)anilines synthesis of ellipticine / A.G. Mustafin, I.N. Khalilov, E.V. Tal'vinskii, I.B. Abdrakhmanov, L.V. Spirikhin, G.A. Tolstikov. // Chem. Nat. Compd. – 1992. – V. 28. – Issue 5. – P. 479-483.
- 178. Yang L. Unsymmetrical squaraines with new linkage manner for high-performance solutionprocessed small-molecule organic photovoltaic cells / L. Yang, D. Yang, Y. Chen, Q. Luo, M. Zhang, Y. Huang, J. Kido. // RSC Adv. – 2016. – V. 6. – Issue 3. – P. 1877-1884.
- Song H. Porphyrin sensitizers with modified indoline donors for dye-sensitized solar cells / H. Song, J. Zhang, J. Jin, H. Wang, Y. Xie. // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. Issue 15. P. 3927-3936.
- 180. Akhtaruzzaman M. Donor–acceptor dyes incorporating a stable dibenzosilole π-conjugated spacer for dye-sensitized solar cells / M. Akhtaruzzaman, Y. Seya, N. Asao, A. Islam, E. Kwon, A. El-Shafei, Y.Yamamoto. // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. Issue 21. P. 10771-10778.
- 181. Keshtov M. L. New conjugated alternating benzodithiophene-containing copolymers with different acceptor units: synthesis and photovoltaic application / M. L. Keshtov, D.V. Marochkin, V.S. Kochurov, A.R. Khokhlov, E.N. Koukaras, G.D. Sharma. // J. Mater. Chem. A – 2014. – V. 2. – Issue 1. – P. 155-171.
- 182. Raimundo J. M. Proquinoid acceptors as building blocks for the design of efficient π-conjugated fluorophores with high electron affinity / J.M. Raimundo, P. Blanchard, H. Brisset, S. Akoudad, J. Roncali. // *Chem. Comm.* 2000. V. 11. P. 939-940.
- 183. Horie M. Cyclopentadithiophene-benzothiadiazole oligomers and polymers; synthesis, characterisation, field-effect transistor and photovoltaic characteristics / M. Horie, J. Kettle,

C.Y. Yu, L.A. Majewski, S.W. Chang, J. Kirkpatrick, M.L. Turner. // J. Mater. Chem. – 2012. – V. 22. – Issue 2. – P. 381-389.