

Чмовж Тимофей Николаевич

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

02.00.03 – органическая химия

Химические науки

Шифр диссертационного совета Д 002 222 01

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.: (499) 137-13-79

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

Дата размещения полного текста диссертации на сайте Института
<http://zioc.ru/>

15 октября 2018 года

Дата приема к защите 17 октября 2018 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК vak3.ed.gov.ru

18 октября 2018 года

На правах рукописи



Чмовж Тимофей Николаевич

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

02.00.03 – органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2018

Работа выполнена в лаборатории полисераазотистых гетероциклов № 31
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:

Ракитин Олег Алексеевич

д. х. н., профессор, заведующий
лабораторией полисераазотистых
гетероциклов № 31 ФГБУН ИОХ им. Н.Д.
Зелинского РАН

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:

Федорова Ольга Анатольевна

д. х. н., профессор, заведующая
лабораторией фотоактивных
супрамолекулярных систем ФГБУН
Института элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова РАН

Стужин Павел Анатольевич

д. х. н., профессор, заведующий кафедрой
органической химии ФГБОУ Ивановского
государственного химико-
технологического университета

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ:

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

Защита диссертации состоится «21» декабря 2018 г. в 12³⁰ на заседании Диссертационного совета Д 002.222.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47.

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

Автореферат разослан «1» ноября 2018 г.

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

Ученый секретарь
Диссертационного совета
Д 002.222.01 ИОХ РАН
доктор химических наук



А. Д. Дильман

Актуальность проблемы

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

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

Цель работы

Целью настоящей диссертационной работы является разработка эффективных методов синтеза неизвестных ранее 4,7-дигалоген[1,2,5]халькогенадиазоло[3,4-*c*]пиридинов и [3,4-*d*]пиридазинов, исследование их химических свойств и получение на их основе сенсбилизаторов типа донор-акцептор-π-спейсер-акцептор¹ с целью создания солнечных батарей и органических светодиодов и изучения их полезных физических свойств.

Научная новизна и практическая ценность работы

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

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

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

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

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

Апробация работы

Результаты диссертационной работы были представлены на IV Всероссийской конференции по органической химии (Москва, Россия, 2015 г.), на 5^{ом} Международном семинаре по органической электронике высококоррелированных молекулярных систем (Новосибирск, Россия, 2016 г.), на VII Молодежной конференции ИОХ РАН (Москва, 2017 г.), на 18^{ом} Международном симпозиуме “*Tetrahedron*” (Будапешт, Венгрия, 2017 г.), на 16^{ой} Бельгийской Международной конференции по органическому синтезу (Брюссель, Бельгия, 2018 г.), на 5^{ой} Всероссийской конференции по органической химии с международным участием “*ROCC-V*” (Владикавказ, Россия, 2018 г.).

Публикации

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

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 207 страницах, состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы. Первая глава представляет собой литературный обзор и посвящена методам синтеза 4,7-дигалоген-2,1,3-бензохалькогенадиазолов и 4,7-дигалоген[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*c*]пиридинов, исследованию их химических свойств, а также получению на их основе сенсibilизированных красителем солнечных ячеек. Во второй главе обсуждены результаты исследования. Третья глава содержит описание эксперимента. Список литературы включает 303 наименование.

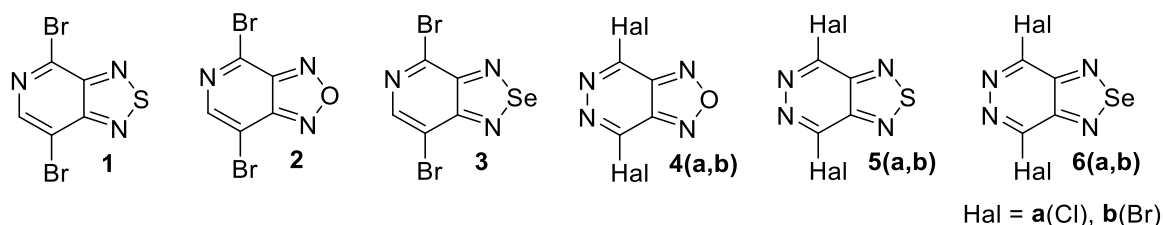
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 15-13-10022) и Российского фонда фундаментальных исследований (№ 18-33-00106 мол-а).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

1. Синтез 4,7-дибром[1,2,5]окса(селена)халькогенадиазоло[3,4-*c*]пиридинов 2,3 и 4,7-дигалоген[1,2,5]халькогенадиазоло[3,4-*d*]пиридазинов 4-6а,в

К началу выполнения нашей работы среди 1,2,5-халькогенадиазолов, конденсированных с пиридиновым и пиридазиновым циклами, был исследован только 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*c*]пиридин **1**.

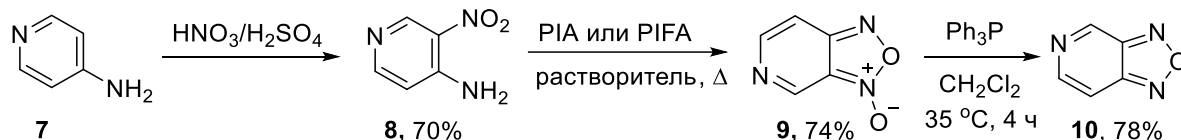


Поэтому значительный интерес представляли синтез и исследование химических свойств неописанных ранее 4,7-дибром[1,2,5]окса-, селенадiazоло[3,4-с]пиридинов **2,3** и 4,7-дигалоген[1,2,5]халькогенадiazоло[3,4-*d*]пиридазинов **4-6a,b** (халькоген = кислород, сера, селен).

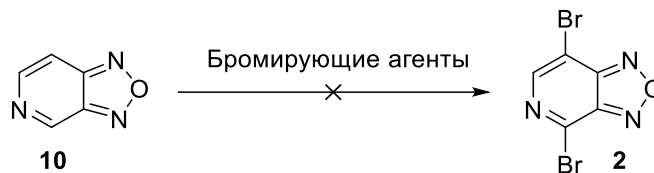
1.1. Синтез 4,7-дибром[1,2,5]халькогенадiazоло[3,4-с]пиридинов **2,3**

1.1.1. Синтез [1,2,5]оксадiazоло[3,4-с]пиридина **10** и исследование его в реакциях бромирования

Ретросинтетический анализ показал, что наиболее подходящим исходным соединением для получения [1,2,5]оксадiazоло[3,4-с]пиридина **10** может быть соответствующий *N*-оксид **9**, синтез которого из 4-азидо-3-нитропиридина описан в литературе. Однако данный подход имел существенный недостаток: необходимость использования взрывоопасного 4-азидо-3-нитропиридина, что могло бы затруднять наработку 3-оксида [1,2,5]оксадiazоло[3,4-с]пиридина **9** в необходимых количествах. Поэтому нами была исследована альтернативная возможность формирования фуроксанового цикла из 4-амино-3-нитропиридина **8**, синтез которого осуществляли из коммерчески доступного 4-аминопиридина **7** путем его нитрования смесью HNO₃(конц.)/H₂SO₄(конц.). Нами были исследованы различные условия замыкания фуроксанового цикла в 4-амино-3-нитропиридине **8**. Было показано, что наибольший выход пиридофуроксана **9** (74%) достигался под действием (диацетоксиид)бензола (PhI(OAc)₂, PIA) в кипящем бензоле в течение 4 часов, причем для завершения реакции требовался небольшой избыток реагента. Восстановление пиридофуроксана **9** трифенилфосфином в хлористом метиле приводит к образованию неопisanного в литературе [1,2,5]оксадiazоло[3,4-с]пиридина **10** с высоким выходом (78%).



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

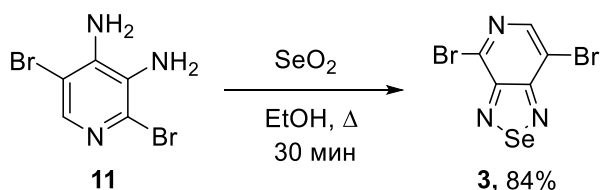


Попытки ввести атомы брома в фуразан **10** под действием молекулярного брома в среде уксусной или бромистоводородной кислот или при помощи *N*-бромсукцинимиды в хлороформе не приводили к желаемому результату в связи с быстрым разложением исходного соединения **10**.

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

1.1.2. Синтез 4,7-дибром[1,2,5]селенадиазоло[3,4-*c*]пиридина **3**

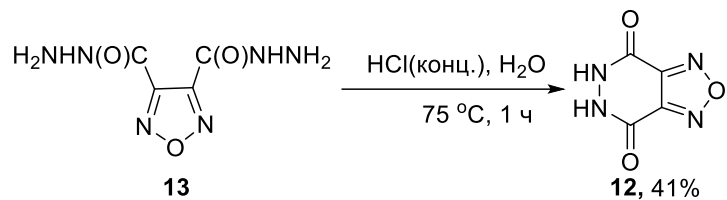
С целью синтеза продукта **3** диамин **11** был исследован в реакции с двуокисью селена. Нами было показано, что при кратковременном кипячении в этаноле в течение 30 мин происходило образование 4,7-дибром[1,2,5]селенадиазоло[3,4-*c*]пиридина **3** с выходом 84%. Увеличение продолжительности кипячения вело к медленному разложению целевого дибромиды **11** с образованием смеси неидентифицируемых соединений.



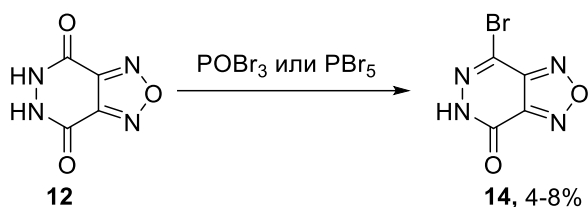
1.2. Синтез 4,7-дигалоген[1,2,5]халькогенадиазоло[3,4-*d*]пиридазинов **4-6(a,b)** (халькоген = кислород, сера, селен)

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

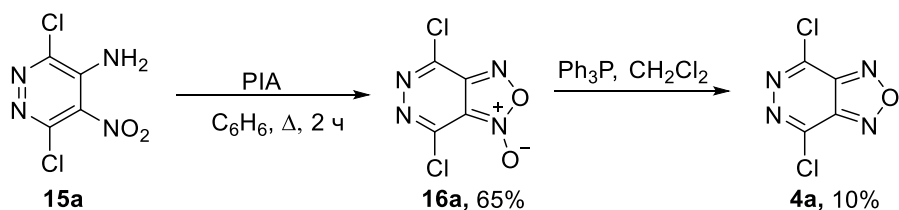
Ретросинтетический анализ показал, что наиболее подходящим соединением для синтеза неописанных в литературе 4,7-дигалоген[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*d*]пиридазинов **4a,b** может являться 5,6-дигидро[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4,7-дион **12**, который, в свою очередь, может быть получен из дикарбогидразида 1,2,5-оксадиазол-3,4-дикарбоновой кислоты **13**. Нами была исследована реакция замыкания пиридазинового цикла в дикарбогидразида 1,2,5-оксадиазол-3,4-дикарбоновой кислоты **13** под действием соляной кислоты. Показано, что наилучший выход оксадиазолопиридазина **12** (41%) достигается нагреванием реакционной массы в течение 1 часа при 75 °С.



Полученный [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4,7-дион **12** был исследован в реакциях галогенирования с такими реагентами как оксихлорид фосфора (POCl_3), оксидбромид фосфора (POBr_3), трехбромистый фосфор (PBr_3), пентахлорид фосфора (PCl_5), пентабромид фосфора (PBr_5) как в присутствии, так и в отсутствии растворителей. Нами было показано, что реакции галогенирования проходили с разложением исходного диона **12** вне зависимости от температуры реакционной среды и природы реагентов. Единственным продуктом, который нам удалось выделить, оказался 7-бром-[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4(5*H*)-он **14**, полученный с выходом 4 и 8% под действием POBr_3 или PBr_5 , соответственно.

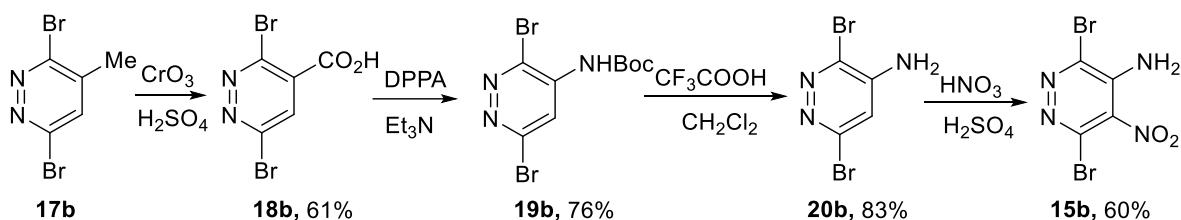


Поскольку галогенирование диона **12** не приводило к образованию дигалогенидов **4a,b**, то нами была предложена альтернативная ретросинтетическая схема, включающая формирование оксадиазольного цикла из 4-амино-3,6-дигалоген-5-нитропиридазинов **15a,b**. Были исследованы различные условия замыкания фуросанового цикла в 4-амино-3,6-дихлор-5-нитропиридазине **15a**. Было показано, что наибольший выход пиридофуросана **16a** (65%) достигался под действием $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ в кипящем бензоле в течение 2 часов. Восстановление пиридофуросана **16a** трифенилфосфином в хлористом метиле приводило к образованию неопisanного в литературе 4,7-дихлор[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*c*]пиридазина **4a** с низким выходом (10%). Оказалось, что вещество **4a** является крайне нестабильным соединением, разлагающимся в течение нескольких часов, образуя смесь неидентифицируемых веществ.



Поскольку 4,7-дихлор[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*d*]пиридазин **4a** оказался нестойким веществом, то наши усилия были направлены на получение дибромсодержащего аналога **4b**. Синтез неопisanного в литературе 4-амино-3,6-дибром-5-нитропиридазина **15b**

осуществлялся в шесть стадий. Установлено, что для окисления метильной группы 3,6-дибром-4-метилпиридазина **17b** до карбоксильной под действием оксида хрома (VI) в кислых условиях необходимо нагревание реакционной смеси до 40 °С в течение 2 часов. Далее кислота **18b** была исследована в реакции Шмидта с участием дифенилфосфорилазида (DPPA). Показано, что для превращения карбоновой кислоты **18b** в Вос-производное **19b** необходимо кипячение реакционной смеси в течение пяти часов. Выход полученного соединения **19b** составил 76%. Для снятия Вос-защиты под действием трифторуксусной кислоты необходимо 18 часовое перемешивание реакционной смеси в хлористом метиле при комнатной температуре. Для введения нитрогруппы в молекулу амина **20b** нами была применена реакция нитрования под действием смеси азотной и серной кислот в соотношении (1:5). Было показано, что при 60 °С в течение 3 часов происходило полное исчезновение исходного амина **20b** с образованием ключевого 4-амино-3,6-дибром-5-нитропиридазина **15b** с умеренным выходом.



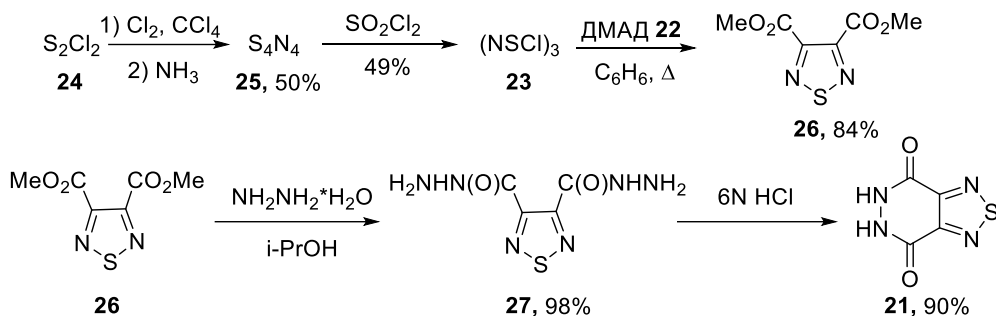
Однако исследование реакции окисления 4-амино-3,6-дибром-5-нитропиридазина **15b** PIA в бензоле, показало, что образования фуроксана **16b** не происходило. После исчезновения амина **15b** образовывалась смесь продуктов, из которой нам не удалось выделить целевое соединение – 1-оксид 4,7-дибром[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **16b**.

Таким образом, нами было показано, что 4,7-дихлор[1,2,5]оксадиазоло[3,4-*d*]пиридазин **4a** является крайне нестабильным соединением, который не может быть использован в качестве билдинг-блока для получения перспективных материалов. Кроме того, нами установлено, что замыкание фуроксанового цикла из 4-амино-3,6-дибром-5-нитропиридазина **15b** не происходило из-за нестабильности амина **15b** в условиях реакции окисления.

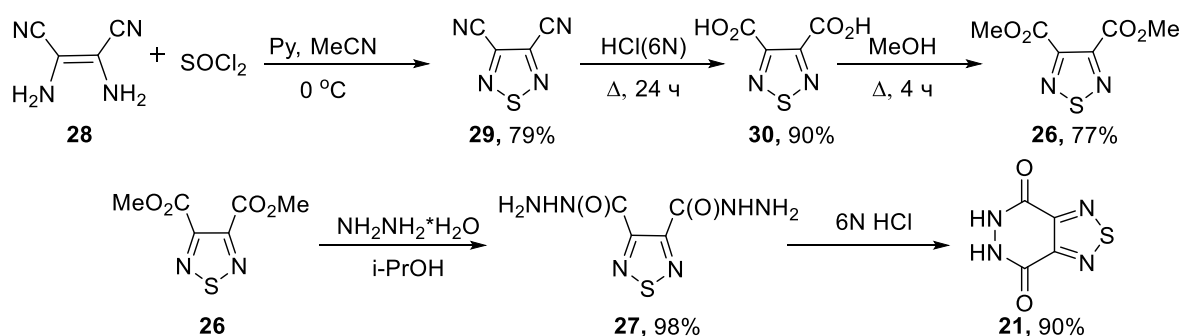
1.2.2. Синтез 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **5b**

[1,2,5]Тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазины являются хорошо известным классом гетероциклических соединений. Среди 4,7-дигалоген[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазинов, которые представляют интерес для получения различных фотовольтаических материалов, известно только дихлорпроизводное **5a**, синтез которого описан из 5,6-дигидро[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4,7-диона **21** под действием оксихлорида фосфора. 5,6-Дигидро[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4,7-дион **21** синтезировали в

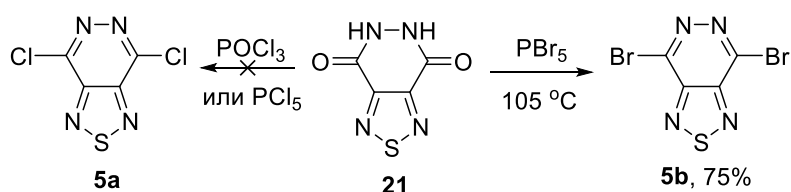
шесть стадий из диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты **22** и тритиазилтрихлорида **23**.



Недостатками данного синтетического подхода являются общий невысокий выход продукта **21** – 16% в расчете на коммерчески доступный монохлорид серы **24**, применение взрывоопасного соединения тетранитрида тетрасеры **25** и высокотоксичного и неудобного в обращении хлора. Поэтому мы разработали более безопасный и эффективный метод синтеза 5,6-дигидро[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4,7-диона **21** из коммерчески доступного 2,3-диаминомалеонитрила **28** в 5 стадий.



Нами были предприняты попытки синтеза дихлорида **5a** из 5,6-дигидро[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4,7-диона **21** под действием оксихлорида фосфора по литературной методике. Было показано, что соединение **5a** является неустойчивым и не может быть выделено в индивидуальном виде из реакционной смеси. Мы предположили, что неописанный в литературе 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин **5b** будет более стабильным соединением; поэтому мы исследовали возможность его синтеза из 5,6-дигидро[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4,7-диона **21** под действием бромлирующих агентов (POBr₃, PBr₅, PBr₃). Тщательное исследование условий реакций показало, что наилучший выход (75%) был достигнут при использовании самого сильного бромлирующего реагента – пентабромида фосфора (PBr₅) путем нагревания реакционной смеси при 105 °С в течение 9 ч.



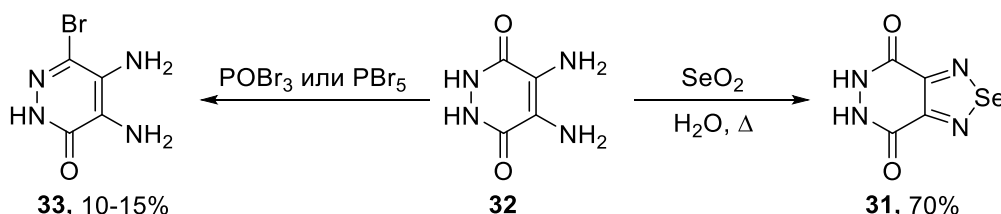
Таким образом, нами был получен с высоким выходом неописанный в литературе 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин **5b** из 5,6-дигидро[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4,7-диона **21**. Разработан безопасный и эффективный метод получения диона **21** из коммерчески доступного диаминамалетонитрила **28**, что позволило сократить количество стадий процесса, увеличить общий выход диона в три раза и повысить безопасность процесса путем исключения применения взрывоопасного тетранитрида тетрасеры и высокотоксичного и неудобного в обращении газообразного хлора.

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

Неописанный в литературе 5,6-дигидро[1,2,5]селенадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4,7-дион **31** был получен реакцией 4,5-диаминопиридазин-3,6-диона **32** с двуокисью селена в воде с выходом 70%.

К сожалению, галогенирование диона **31** хлорирующими и бромлирующими агентами в различных условиях не привело к образованию целевых дигалогенидов **6a** и **6b**; результатом всех опробованных реакций являлось выделение исходного диона **31** с выходами от 70 до 85%.

Нами был исследован другой путь синтез целевых дигалогенидов **6a,b**, включающий введение атомов галогена в 4,5-диаминопиридазин-3,6-дион **32** с последующим замыканием селенадиазольного цикла. Показано, что использование в качестве бромлирующих агентов пентабромид фосфора и оксидбромид фосфора не приводило к образованию 4,5-диамино-3,6-дибромпиридазина; из реакционных смесей был выделен лишь 4,5-диамино-6-бромпиридазин-3(6*H*)-он **33** с выходами 10-15%.

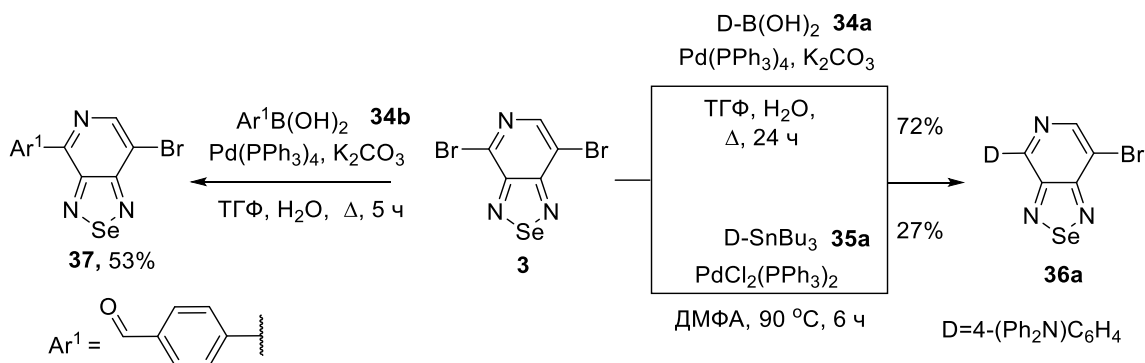


2. Исследование реакционной способности 4,7-дибром[1,2,5]селенадиазоло[3,4-*c*]пиридина **3** и 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **5b**

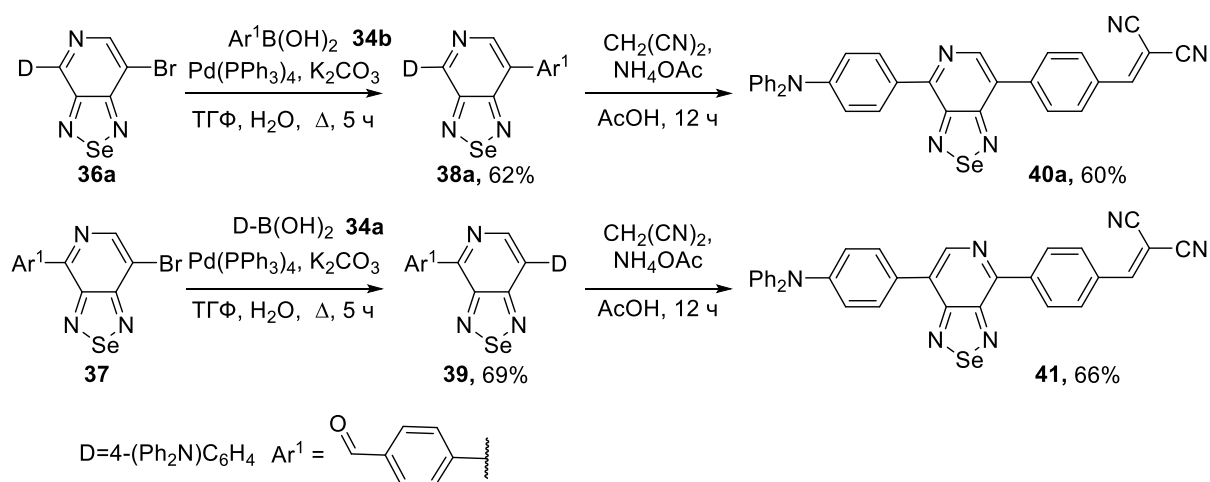
Среди 1,2,5-халькогенадиазолов, конденсированных с пиридиновым и пиридазиновым гетероциклами, ранее в литературе были исследованы химические свойства только 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*c*]пиридина **1**. Поэтому для исследования возможности получения новых сенсibilizаторов нами были изучены реакции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

2.1. Изучение реакций кросс-сочетания 4,7-дибром[1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридина **3** и синтез на его основе молекул типа D-A¹-π-A²

На первом этапе нами была исследована реакционная способность 4,7-дибром[1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридина **3** в реакциях кросс-сочетания с 4-(дифениламино)фенилбороновой кислотой **34a** и 4-(дифениламино)фенилтрибутилстаннилом **35a**. Оказалось, что в обоих случаях происходило образование моноарильного продукта **36a**, однако реакция Сузуки проходила с гораздо более высоким выходом (72%), чем реакция Стилле (27%). Исследование реакции 4,7-дибром[1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридина **3** с одним эквивалентом 4-(формилфенил)бороновой кислоты **34b**, содержащей в положении 4 бензольного цикла электрооакцепторную формильную группу, показало, что в этом случае реакция проходила гораздо медленнее – при пятичасовом кипячении реакционной смеси конверсия достигала 54%, при этом продукт кросс-сочетания **37** образовывался с выходом 53%.

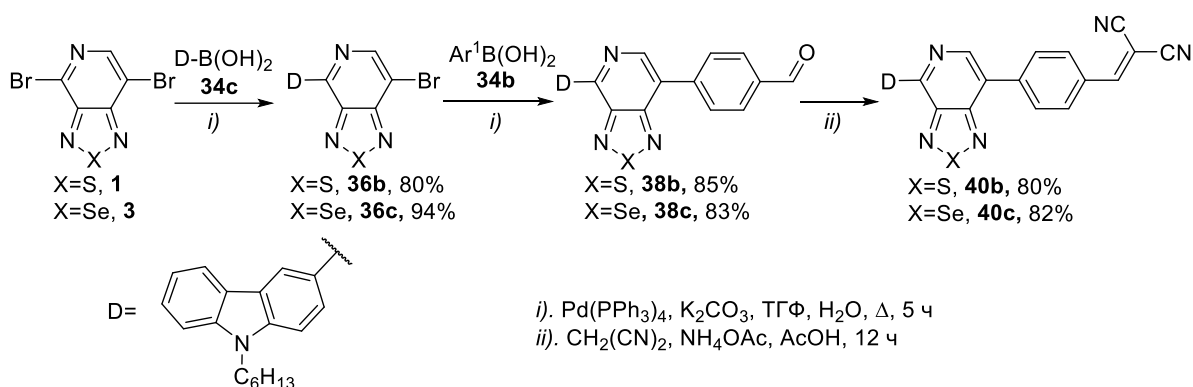


Синтезированные монобромпроизводные **36a** и **37** были введены в реакции кросс-сочетания с 4-формилбороновой (**34b**) и 4-(дифениламино)фенилбороновой (**34a**) кислотами, соответственно, в условиях, аналогичных кросс-сочетанию 4,7-дибром[1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридина **3**; бис-арилпроизводные **38a** и **39** были выделены с выходами 62 и 69%, соответственно.

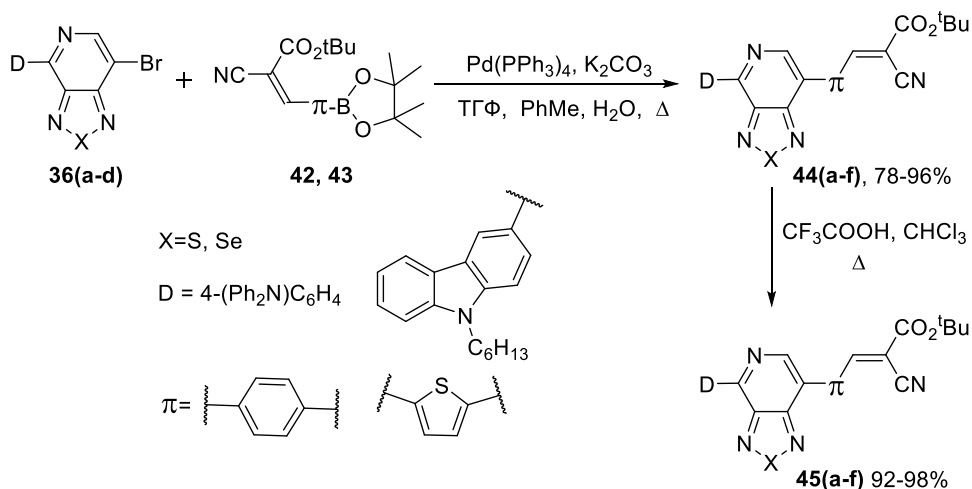


Для синтеза целевых молекул с конфигурацией D-A¹-π-A², которые содержат в качестве π-акцепторной составляющей (π-A²) бензилиденмалонитрильную группу, соединения **38a** и **39** были введены в реакцию Кнёвенагеля с малондинитрилом в присутствии катализатора – ацетата аммония; показано, что образование фотосенсибилизаторов **40a** и **41** происходило в течение 12 ч с выходами 60 и 66%, соответственно.

Отработанные условия кросс-сочетания были использованы для получения новых красителей **40b,c** на основе [1,2,5]селена(тия)диазоло[3,4-*c*]пиридинов **1,3**, содержащих в качестве донорной компоненты 9-гексил-9*H*-карбазол, которые представляют интерес не только как материалы для солнечных ячеек с объемным гетеропереходом, но и как компоненты органических светодиодов.

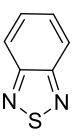
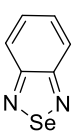
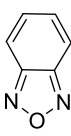
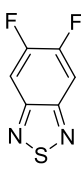
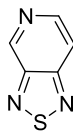

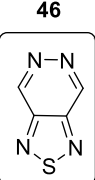
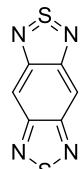

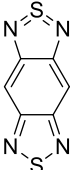
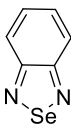
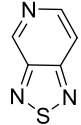
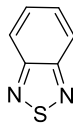
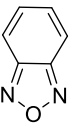
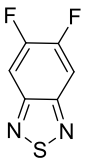
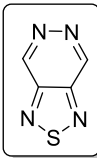


Нами также были получены компоненты сенсibilизированных красителем солнечных ячеек с концевой цианоакриловой кислотной группой. Исследования реакций кросс-сочетания монобромпроизводных **36(a-d)** с эфирами **42, 43** показали, что для успешного протекания реакций необходимо кипячение в смеси тетрагидрофурана и толуола в течение 10 часов. Снятие защитной группы проводили трифторуксусной кислотой при кипячении в хлороформе с образованием целевых кислот **45(a-f)**.



2.2. Исследование реакционной способности 4,7-дифром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **5b**

Другим привлекательным центральным акцепторным блоком для получения новых сенсibilizаторов для органической фотовольтаики является [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин. Чтобы выявить электронную природу [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина, были рассчитаны значения энергий низшей вакантной молекулярной орбитали (НВМО), высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО), а также значения ширины запрещенной зоны E_g в первом возбужденном электронном состоянии в растворе хлороформа и сопоставлены со значениями энергий других акцепторных блоков.

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

Тиадиазолопиридазин **46** обладал не только самым низким значением энергии НВМО, но и наиболее высокими электроноакцепторными свойствами среди всех соединений (кроме бензо[1,2-*c*;4,5-*c'*]бис[1,2,5]тиадиазола). Это могло привести к необычным свойствам соединений ряда [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина. Значение E_g также является важной характеристикой молекул, применяемых в фотоэлектронных материалах. Обнаружено, что [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин имеет максимальную разницу между $E_{\text{ВЗМО}}$ и $E_{\text{НВМО}}$, что должно обеспечить высокую стабильность молекул в возбужденном состоянии и, как результат, высокую электронную проводимость. Дигалоген- (чаще всего дибром-) производные электроноакцепторных гетероциклов являются наиболее часто используемыми синтонами для различных фотовольтаических материалов. Поэтому нами систематически исследованы реакции замещения атомов галогена в 4,7-дифром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазине **5b** с целью получения на его основе новых перспективных материалов.

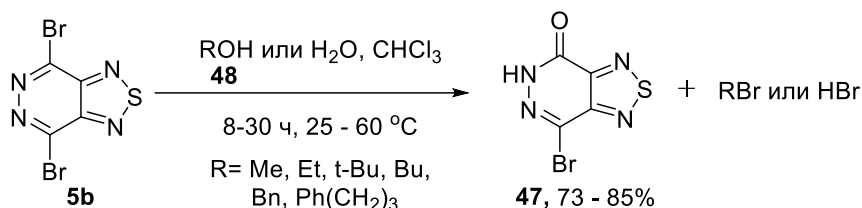
2.1.1. Исследование реакций нуклеофильного ароматического замещения ($S_{\text{N}}\text{Ar}$) 4,7-дифром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **5b**

Основной целью данного этапа работы явилась разработка оптимальных условий селективного получения продуктов моно- и бис-замещения атомов брома в 4,7-дифром[1,2,5]халькогенадиазоло[3,4-*d*]пиридазине **5b**. В реакциях нуклеофильного

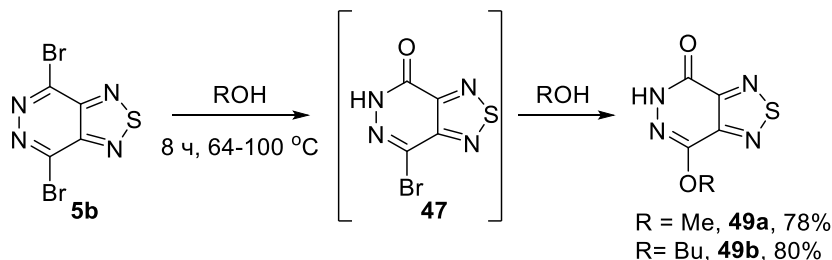
ароматического замещения (S_NAr) использовались различные ароматические и алифатические *O,S,N*-нуклеофилы.

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

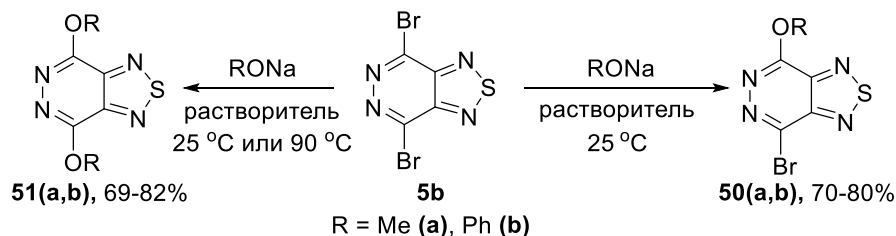
Показано, что 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин **5b** легко гидролизовался водой с образованием 7-бром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4(5*H*)-она **47**. Реакции с различными спиртами **48** (метанолом, этанолом, бутанолом, *трет*-бутанолом, бензиловым спиртом, фенилпропиловым спиртом) вместо образования алкокси производного неожиданно приводили к монобромпроизводному **47** с высокими выходами.



Нами было показано, что при повышении температуры реакции дибромиды **5b** с метанолом и бутанолом до 64 и 100 °C, соответственно, образуются 7-метокси(бутокси)-[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4(5*H*)-оны **49a,b** с высокими выходами. Более слабый нуклеофил – фенол – не вступал в реакцию с дибромтиадиазолопиридазином **5b**.



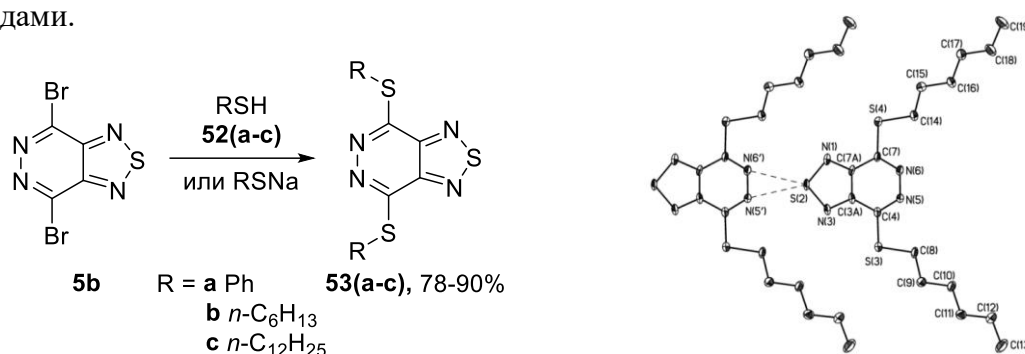
Обработка дибромиды **5b** метилатом натрия в MeOH приводила к замещению одного или двух атомов брома в зависимости от количества используемого основания и температуры реакционной среды.



Реакции с феноксидом натрия в ТГФ или ДМФА при комнатной температуре или при кипячении в ТГФ вели к селективному образованию монозамещенного продукта **50b** с высокими выходами. Для получения 4,7-дифенокси[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **51b** необходимо было использовать сильный апротонный дипольный растворитель – ДМФА – при повышенной температуре (90 °C).

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

Нами были изучены реакции 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **5b** с такими *S*-нуклеофилами, как тиофенол **52a**, гексилтиол **52b** и додекантиол **52c**. Было показано, что при обработке дибромиды **5b** тиофенолом при комнатной температуре в различных органических растворителях (CHCl₃, ТГФ, MeCN и ДМФА) наблюдалось образование только димеркаптопроизводного **53a** даже при использовании менее чем двухкратного эквивалента тиола. Показано, что применение тиолята натрия вело к повышению выхода бис(фенилтио)производного **53a** до 90%. Разработанные нами оптимальные условия получения **53a** были распространены для гексантиола **52b** и додекантиола **52c**, в результате чего были получены бис-тиолы **53(b,c)** с высокими выходами.

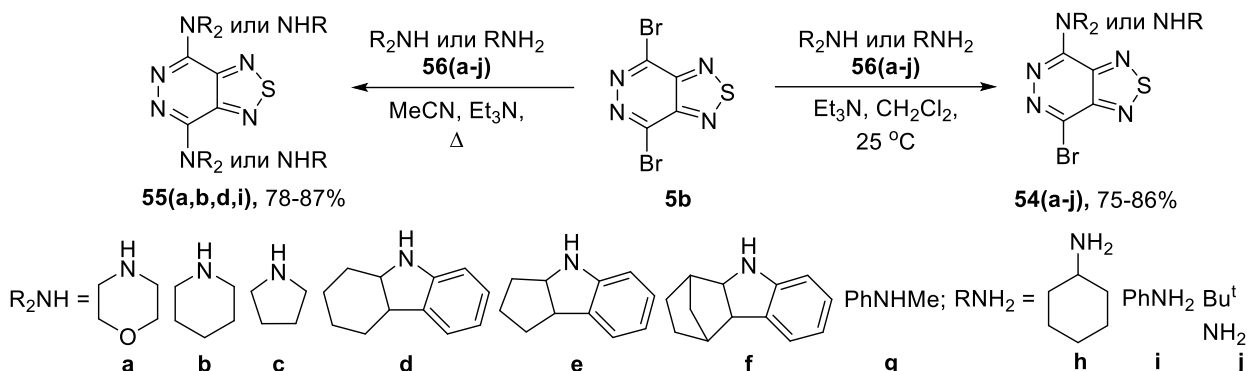


Структура **53b** была однозначно подтверждена методом рентгеноструктурного анализа. Было обнаружено, что в кристалле **53b** основными атомами, участвующими в самосборке молекул, являются атомы азота пиридазинового цикла, которые образуют редко встречающиеся симметричные взаимодействия S...η²-(N=N) S ((S(2)...N(5) 2.992(2), S(2)...N(6) 3.015(2)Å, N(5)...S(2)N(1) 142.3(3), N(6)...S(2)N(3) 143.4(3)°), связывающие молекулы в почти плоские цепи. Можно ожидать, что образование цепочек S...η²-(N=N) и наличие длинных алкильных заместителей S-Alk будет положительно сказываться на стабильности соединений, а также может приводить к возникновению жидкокристаллических свойств.

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

Нами были исследованы реакции замещения атомов брома в пиридазиновом кольце на аминогруппы с целью получения продуктов как моно-, так и бис-замещения. Показано, что при проведении реакции 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **5b** с одним эквивалентом морфолина в CH₂Cl₂ в присутствии триэтиламина при комнатной температуре в течение 4-х часов селективно происходило образование моно-аминопроизводного **54a** с высоким выходом. При нагревании реакционной смеси до 80 °C

в MeCN с двумя эквивалентами морфолина в присутствии двух эквивалентов триэтиламина в течение 30 часов был выделен продукт бис-замещения **55a**. Распространение найденных условий реакций на другие амины позволило нам получить широкий ряд продуктов как моно- **54(a-j)**, так и бис-замещения **55(a,g,i,j)**.

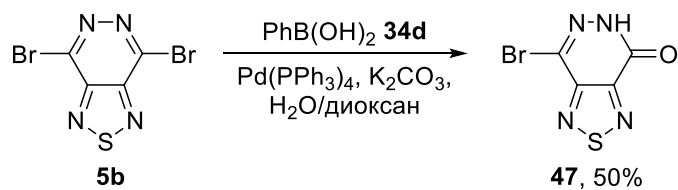


2.1.2. Исследование реакций кросс-сочетания 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **5b**

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

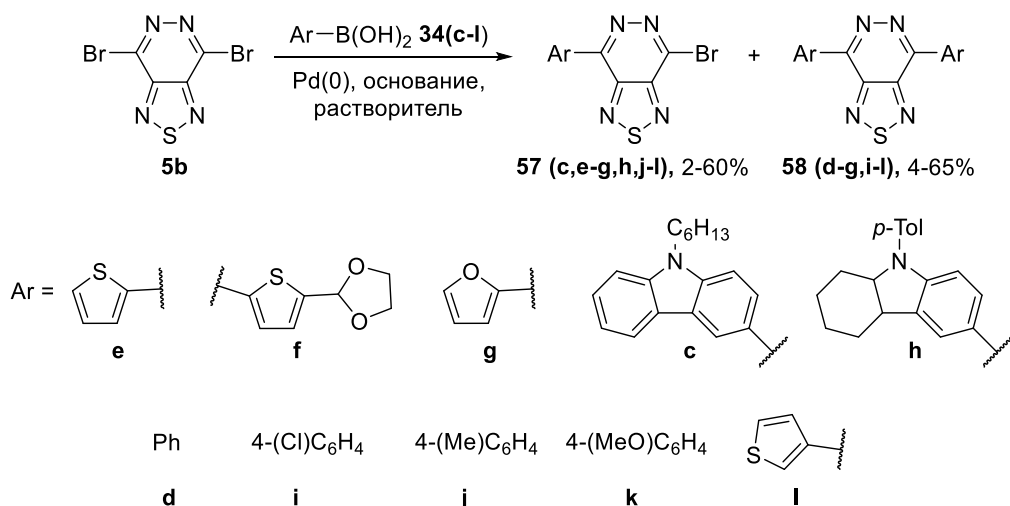
2.1.2.1. Исследование реакции Сузуки 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **5b**

Показано, что обработка дибромтиадиазолопиридазина **5b** фенолбороновой кислотой **34d** в диоксане в присутствии Pd(PPh₃)₄ и водного раствора K₂CO₃ приводила к гидролизу дибромиды **5b** с образованием 7-бром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4(5H)-она **47**, который, очевидно, идет значительно быстрее, чем реакция кросс-сочетания.



Поэтому для предотвращения реакции гидролиза нами были исследованы безводные условия проведения этих реакций. Изучение реакции Сузуки для 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **5b** было проведено на примере реакции с тиенилбороновой кислотой **34e**. Было показано, что использование двух эквивалентов тиенил-2-бороновой кислоты **34e**, Pd(PPh₃)₄ (15 моль %) и карбоната цезия (0.4 моль) при кипячении в толуоле в течение 8 часов приводило к следовым количествам бис-тиенилпроизводного **58e**, в то время как выход моно-замещенного **57e** составлял 60%. Увеличение времени кипячения или количества бороновой кислоты не приводило к росту выхода продукта бис-сочетания **58e**, а вело к разложению моно-производного **57e**.

Очевидно, что соединение **57e** являлось менее реакционноспособным в реакции кросс-сочетания, чем исходный дибромид **5b**, и быстрее разлагалось, чем образовывало продукт бис-сочетания **58e**. Найденные нами оптимальные условия были использованы для других гетарилбороновых кислот **34(c,f-h)**; при этом продукты моно-сочетания выделялись с умеренными выходами. Арилбороновые кислоты **34(d,i-k)** и тиенил-3-бороновая кислота **34l** давали в данных условиях бис-ариллированные продукты **58(d-k,l)** с умеренными и низкими выходами. Для получения монозамещенных производных **57(j,k,l)** необходимо было использование одного эквивалента бороновой кислоты **34(j,k,l)** и понижение температуры реакции до 60 °С.

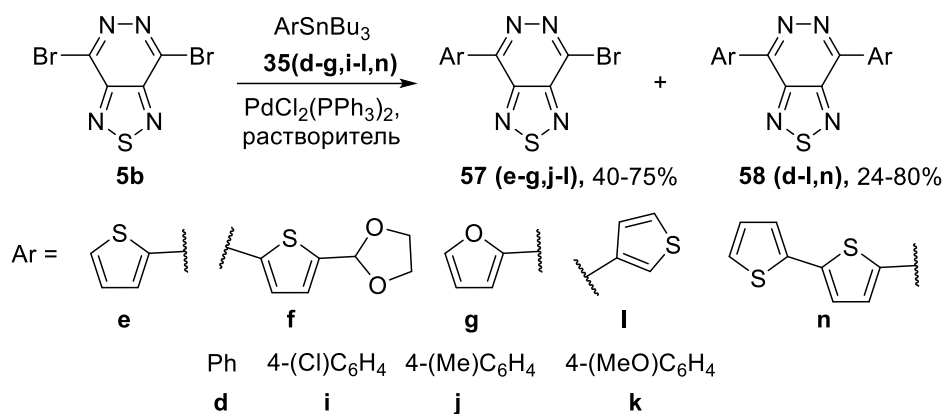


Таким образом, нами было показано, что при проведении реакции Сузуки между 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазином **5b** и арил(гетарил)бороновыми кислотами необходимо применять безводные условия. Установлено, что для большинства исследованных нами бороновых кислот образовывались преимущественно продукты моно-сочетания **57**.

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

Нами также была исследована возможность присоединения ароматических и гетероароматических станильных производных к дибромиду **5b** в условиях реакции Стилле с целью селективного получения продуктов моно- и бис-сочетания **57**, **58**. Отработка оптимальных условий проведения химических превращений была проведена на примере реакции с тиенилтрибутилстаннатом **35e** в присутствии $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ в качестве наиболее широко применяемого катализатора в этих превращениях. Показано, что при проведении реакции с двумя эквивалентами тиенилтрибутилстанната **35e** в кипящем толуоле был получен продукт бис-замещения **58a** с высоким выходом. Тщательный контроль температуры и использование ТГФ в качестве растворителя позволили нам найти наилучшие условия для синтеза моно-арильного производного **57e** путем

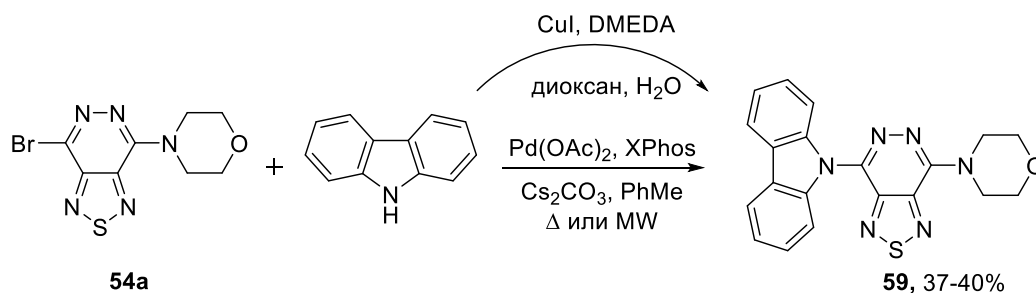
нагревания реакционной смеси при 55 °С в течение 8 ч. Разработанные условия были применены для других арильных(гетарильных) станнатов. В результате химических превращений нами был получен ряд продуктов моно- и бис-замещения **57(f,g,j-l)**, **58(f-n)** с выходами от умеренных до высоких. Таким образом, нами было показано, что реакция Стилле, по сравнению с реакцией Сузуки, проходила более селективно с образованием продуктов как моно-, так и бис-сочетания.



2.1.2.3. Исследование реакций Бухвальда-Хартвига и Ульмана 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **5b** и 4-(7-бром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4-ил)морфолина **54a**

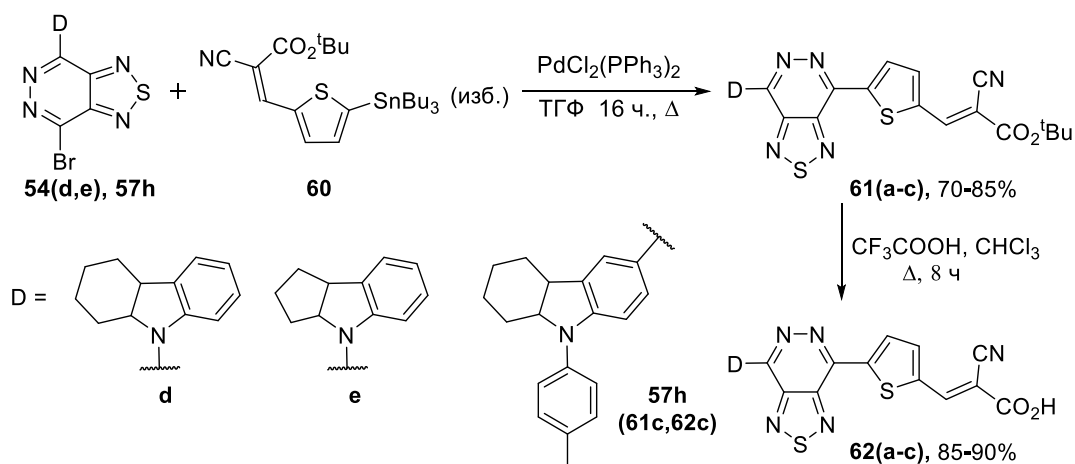
Обнаружено, что 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин **5b** не вступал в химические реакции ни с дифениламином, ни с карбазолом при нагревании от 110 °С до 140 °С в присутствии катализаторов Pd(OAc)₂ или Pd₂(dba)₃ даже при использовании различных лигандов (dppf, BINAP, XPhos или Bu^t₃P) и Cs₂CO₃ в толуоле или ДМФА. Длительное нагревание реакционной смеси (12 - 48 ч) приводило к частичному разложению исходного соединения **5b**.

4-(7-Бром-[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4-ил)морфолин **54a** оказался более активным в реакциях Бухвальда-Хартвига и Ульмана. Использование в качестве лиганда 2-(дициклогексилфосфино)-2',4',6'-триизопропилбифенила (XPhos) в реакции Бухвальда-Хартвига приводило к образованию несимметричного 4-(7-(9H-карбазол-9-ил)-[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4-ил)морфолина **59** с умеренным выходом. При проведении реакции Ульмана с использованием иодида меди (I) и 1,2-димилэтилендиамина нами также был синтезирован продукт **59** с выходом 37%.



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

Нами была исследована реакция Стилле монобромпроизводных **54d,e** и **57h** с *tert*-бутил-2-циано-3-(5-(трибутилстанил)тиофен-2-ил)акрилатом **60**. Показано, что для завершения реакций кросс-сочетания необходимо применение 2-х кратного избытка станильного производного **60** и кипячение в тетрагидрофуране в течение 16 ч в присутствии катализатора PdCl₂(PPh₃)₂. Полученные эфиры **61(a-c)** легко гидролизировались под действием трифторуксусной кислоты при кипячении в хлороформе в течение 8 часов с образованием целевых кислот **62(a-c)** с высокими выходами.



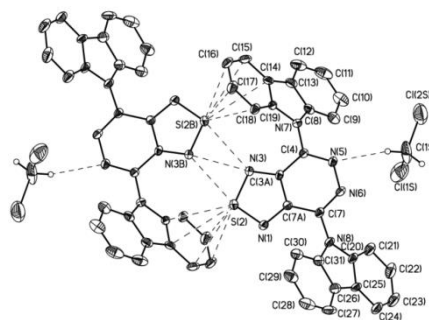
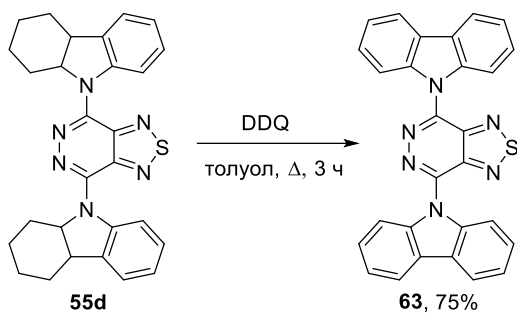
Таким образом, нами впервые были получены красители типа D-A¹-π-A² с [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазином, выступающим в качестве центрального акцепторного блока (A¹), для сенсibilизированных красителем солнечных батарей.

2.1.4. Синтез 4,7-ди(9*H*-карбазол-9-ил)[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **63** как нового перспективного компонента органических светодиодов

Ранее было показано, что дибромид **5b** не реагировал с молекулой карбазола ни в реакциях нуклеофильного ароматического замещения, ни в условиях реакций Бухвальда-Хартвига или Ульмана. Между тем известно, что карбазольный фрагмент часто вводился в молекулы 2,1,3-бензотиадиазолов, обеспечивая высокие фотовольтаические характеристики. Мы обнаружили, что 4,7-ди(9*H*-карбазол-9-ил)-[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин **63** может быть успешно синтезирован из бис(гексагидрокарбазолил)производного **55d** путем дегидрирования кипячением в толуоле с дихлордицианобензохиноном (DDQ); при этом целевой продукт **63** образовывался с высоким выходом. Структура соединения **63** была однозначно подтверждена методом рентгеноструктурного анализа.

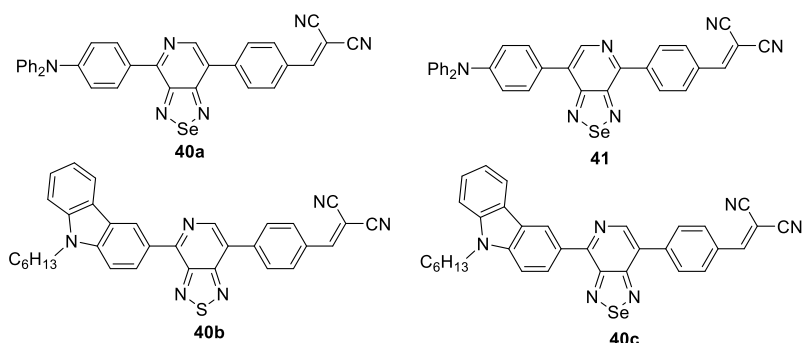
Таким образом, в ходе выполнения этой части диссертационной работы нами были разработаны методы синтеза различных моно- и бис-замещенных производных тиадиазолопиридазина в реакциях нуклеофильного ароматического замещения и в

катализируемых палладием реакциях кросс-сочетания 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **5b** и 4-(7-бром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4-ил)морфолина **54a**.



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

Полученные нами дициановые красители **40(a-c)**, **41** потенциально могут быть использованы в качестве сенсibilизаторов в органических солнечных ячейках с объемным гетеропереходом и в органических светодиодах. Нами была проведена регистрация УФ-спектров для оценки области поглощения света веществами, а также получены данные циклической вольтамперометрии для расчета энергий граничных молекулярных орбиталей ($E_{\text{ВЗМО}}$ и $E_{\text{НВМО}}$) и ширины запрещенной зоны (E_g) для этих соединений.



Оказалось, что все четыре красителя поглощали свет в области от 300 до 550 нм. Коротковолновые полосы поглощения с максимумом 300-350 нм относились к π - π^* переходам сопряженной системы, длинноволновые – 466-550 нм – к внутримолекулярному переносу заряда между триариламинной донорной частью и дициановинильной акцепторной частью молекулы. Показано, что для красителей **40a** и **41** положение донорной и акцепторной частей молекулы относительно атома азота пиридинового кольца практически не оказывало влияния на оптические свойства этих соединений. При анализе УФ-спектров красителей **40a** и **40b** было замечено, что наличие трифениламинного донорного фрагмента в соединении **40a** приводило к батохромному сдвигу максимума поглощения, отвечающего за внутримолекулярный перенос заряда, в более длинноволновую область спектра на 40 нм по сравнению с соединением **40b**,

содержащим карбазольный донорный фрагмент. При замене атома серы в соединении **40b** на селен (**40c**) происходило также смещение в красную область спектра второго максимума поглощения на 18 нм.

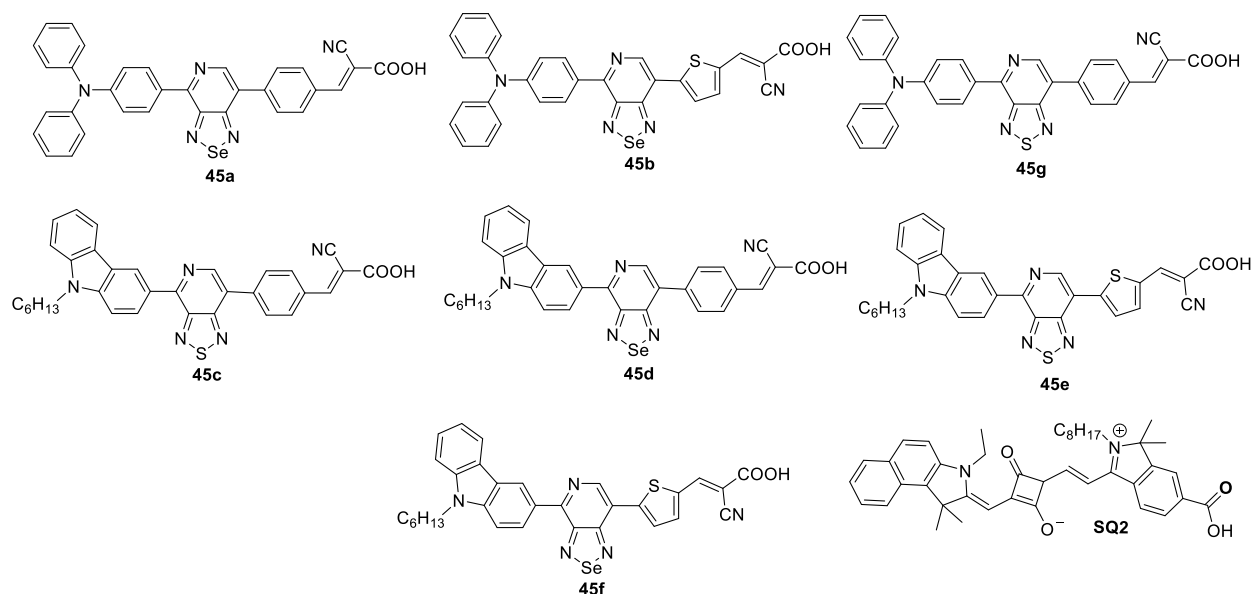
Для соединений **40a** и **41** рассчитанные значения E_g составили 1.82 и 1.71 эВ, соответственно, а для красителей **40b,c** - 1.90 и 1.92 эВ, соответственно. Таким образом, полученные спектральные и электрохимические параметры соединений **40(a-c)**, **41** вполне удовлетворяли требованиям, предъявляемым к материалам, используемым в качестве фотосенсибилизаторов. В настоящее время данные соединения исследуются в Университете города Эдинбург (Великобритания) в качестве компонентов органических солнечных батарей с объемным гетеропереходом.

Нами показано, что соединения, содержащие карбазольный донорный фрагмент **40b,c**, обладали выраженной флуоресценцией. Причем краситель на основе [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*c*]пиридина **40b** имел самое высокое значение интенсивности флуоресценции по сравнению с другими красителями **40a,c**, **41**. В группе д.х.н. И.В. Тайдакова (Физический Институт им. П.Н. Лебедева РАН) изучены электролюминесцентные свойства красителей **40b** и **40c**, а также получены органические светодиоды на их основе. Проведенные исследования электролюминесцентных свойств светодиодов на основе [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*c*]пиридина **40b** и [1,2,5]селенадиазоло[3,4-*c*]пиридина **40c** показали, что при малых напряжениях (5-6 В) наблюдалось оранжевое и желтое свечение, соответственно. Повышение напряжения приводило к небольшому сдвигу цвета в коротковолновую область и при 10 В проявлялось свечение желтого цвета. Минимальное напряжение зажигания составляло 4.3 В и 4.8 В, соответственно. Средняя яркость устройств оказалась равной 490 кд/м² при 15 В, максимальная яркость составила 4800 кд/м² при 42 В и 870 кд/м² при 15 В для соединения **40b** и 4620 кд/м² при 18 В для производного [1,2,5]селенадиазоло[3,4-*c*]пиридина **40c**.

Впервые были получены фотовольтаические характеристики красителей на основе [1,2,5]селенадиазоло[3,4-*c*]пиридина. Показано, что все красители **45a-g** имели в УФ-спектре две характерные области поглощения: между 300-350 нм (π - π^* электронные переходы) и между 450-550 нм (внутримолекулярный перенос заряда между донорной и акцепторной частями молекул). Причем красители, содержащие тиенильный π -спейсер и селенадиазольный акцепторный блок **45b,f**, поглощали свет в более длинноволновой области спектра на 58 и 44 нм по сравнению с красителями **45d,g**, содержащими фенильный π -спейсер и тиадиазольный внутренний акцепторный блок.

Сравнение значений граничных молекулярных орбиталей сера- и селеносодержащих красителей показало, что соединения на основе [1,2,5]селенадиазоло[3,4-*c*]пиридинов **45a**,

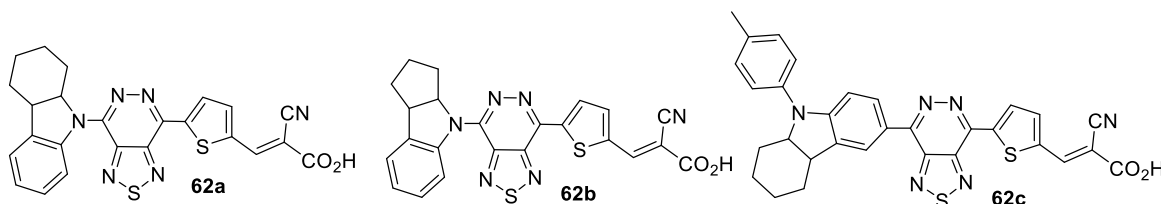
45b, **45d**, **45f** имеют немного более низкие значения $E_{\text{HВМО}}$ ($E_{\text{HВМО}} = -3.90$ – (-4.03) эВ), чем в случае [1,2,5]тиадиазоло[3,4-с]пиридиновых аналогов **45c**, **45e**, **45g** ($E_{\text{HВМО}} = -3.76$ – (-3.97) эВ). При этом значения $E_{\text{ВЗМО}}$ для селена- и серасодержащих соединений с одинаковыми заместителями оставались практически одинаковыми. Стоит отметить, что значения $E_{\text{HВМО}}$ всех цианакриловых кислот **45(a-g)** оказались выше по энергии, чем значение зоны проводимости нанокристаллического TiO_2 (-4.2 эВ), что необходимо для успешного перехода электронов из возбужденного состояния в зону проводимости TiO_2 . С другой стороны, значения $E_{\text{ВЗМО}}$ красителей **45(a-g)** были ниже значения энергии редокс-пары I^-/I_3^- (-5.2 эВ), что, в свою очередь, необходимо для успешной регенерации красителя.



Среди семи соединений **45(a-g)**, красители **45b**, **45f**, поглощающие свет в более длинноволновой области спектра, были выбраны для конструирования солнечных ячеек. Соединения **45g** и **45c** были исследованы для сравнения полученных фотовольтаических характеристик со значениями, измеренными для красителей **45b** и **45f**. Для финальных солнечных элементов были зарегистрированы вольтамперные кривые, из которых можно сделать следующие выводы: при замене трифениламинного донорного фрагмента в красител **45g** на карбазольный (соединение **45c**) наблюдалось резкое падение как плотности тока короткого замыкания, так и напряжения холостого хода, что приводило к уменьшению фактора заполнения (FF) и эффективности преобразования солнечного света в электричество (PCE) с 3.1% (**45g**) до 0.56% (**45c**); наличие селенадиазольного цикла в молекулах красителей **58b**, **58f** также приводило к резкому снижению фотовольтаических характеристик, причем между собой соединения **45b** (PCE = 0.24%) и **45f** (PCE = 0.21%) показывали практически одинаковые показатели. Наилучший результат был получен для соединения **45g**, содержащего трифениламинный донорный фрагмент и пиридо-тиадиазольный центральный акцепторный блок (PCE = 3.1%). Кроме того, нами было показано, что использование сосенсibilизации в виде “коктейля красителей” **SQ2** и

45g позволило ощутимо расширить область поглощения света с 600 до 730 нм, что, в свою очередь, привело к увеличению фотовольтаической эффективности с 3.10 до 4.02 %. Таким образом, оказалось, что поглощение молекулами красителей света в более длинноволновой области спектра и наличие узкой ширины запрещенной зоны (< 2 эВ) являются необходимыми, но не достаточными условиями достижения высоких фотовольтаических характеристик. Это, в свою очередь, позволяет сделать вывод о том, что фотовольтаическую эффективность невозможно ни рассчитать, ни предугадать даже при наличии хороших оптических и электрохимических характеристик у красителей. Во многом она зависит от морфологии активного слоя (толщины, способа нанесения красителя), типа электролита, скорости рекомбинации электронов и т.д.

В предыдущем разделе нами были получены новые красители на основе наиболее перспективных индолиновых донорных фрагментов и [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина **62a** (а-с), для которых были измерены УФ-спектры и данные ЦВА.



При сравнении оптических свойств соединений **62a** и **62b** выяснилось, что при переходе от цикlopентильного к циклогексильному индолиновому производному в их УФ-спектрах происходил bathochromный сдвиг обоих максимумов поглощения. Интересный результат также был получен для соединения **62c**, в УФ-спектре которого возникал значительный bathochromный сдвиг второго максимума поглощения по сравнению с УФ-спектрами соединений **62a** и **62b**, что может быть объяснено общим увеличением количества сопряженных двойных связей в молекуле **62c**.

Для оценки энергий граничных молекулярных орбиталей $E_{\text{ВЗМО}}$ и $E_{\text{НВМО}}$ были получены данные ЦВА. Значения энергий ширины запрещенной зоны для красителей **62a** и **62b** ($E_{\text{g}} = 2.11$ эВ для обоих красителей) сопоставимы с пиридо-содержащими цианакриловыми кислотами **45g**, **45d**, **45e** ($E_{\text{g}} = 2.10$ - 2.17 эВ). Однако в случае красителя **62c**, у которого индолиновый фрагмент соединен атомом углерода с пиридазиновым циклом, мы наблюдали резкое уменьшение ширины запрещенной зоны на 0.5 эВ ($E_{\text{g}} = 1.56$ эВ), что должно привести к улучшению фотовольтаических характеристик солнечных ячеек. Полученные спектральные и электрохимические параметры соединений **62(a-c)** вполне удовлетворяют требованиям, предъявляемым к материалам, используемым в качестве фотосенсибилизаторов. В настоящее время в Университете г. Эдинбург исследуется фотовольтаическая активность красителей **62(a-c)**.

ВЫВОДЫ

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

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Чмовж Т. Н. Короткий и безопасный метод синтеза [1,2,5]оксадиазоло[3,4-*c*]пиридина / Т. Н. Чмовж, Л. С. Константинова, М. И. Стручкова, О. А. Ракитин // *XГС*. – 2015. – Т. 51. – № 2. – С. 203-204.
2. Knyazeva E. A. Dye-sensitized solar cells: investigation of D-A- π -A organic sensitizers based on [1,2,5]selenadiazolo[3,4-*c*]pyridine / E. A. Knyazeva, W. Wu, T. N. Chmovzh, N. Robertson, J. D. Woollins, O. A. Rakitin // *Solar Energy*. – 2017. – V. 144. – P. 134-143.

3. Князева Е. А. Реакции кросс-сочетания Сузуки 4,7-дибром[1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридина – путь к новым компонентам солнечных батарей / Е. А. Князева, Т. Н. ЧMOVЖ, О. О. Устименко, Г. Р. Чхетиани, И. С. Палева, Л. С. Константинова, Л. В. Михальченко, О. А. РАКИТИН // *XГС*. – 2017. – Т. 53. – №. 5. – С. 608-614.
4. Chmovzh T. 4,7-Dichloro [1,2,5]oxadiazolo[3,4-d]pyridazine 1-oxide / T. Chmovzh, E. Knyazeva, V. Popov, O. Rakitin // *Molbank*. – 2018. – V. 2018. – Issue 1. – P. M982.
5. Chmovzh T. N. Safe synthesis of 4,7-dibromo[1,2,5]thiadiazolo[3,4-d]pyridazine and its S_NAr reactions / T. N. Chmovzh, E. A. Knyazeva, K. A. Lyssenko, V. V. Popov, O. A. Rakitin // *Molecules*. – 2018. – V. 23. – Issue 10. – P. 2576-2596.
6. Chmovzh, T. N. Synthesis of 4,7-dibromo derivative of ultrahigh electron-deficient [1,2,5]thiadiazolo[3,4-d]pyridazine heterocycle and its cross-coupling reactions / T. N. Chmovzh, E. A. Knyazeva, L. V. Mikhalchenko, I. S. Golovanov, S. A. Amelichev, O. A. Rakitin // *Eur. J. Org. Chem.* – 2018. – DOI: 10.1002/ejoc.201800961.
7. ЧMOVЖ Т. Н. Короткий и безопасный метод синтеза [1,2,5]оксадиазоло[3,4-с]пиридина / Т. Н. ЧMOVЖ, Л. С. Константинова, М. И. Стручкова, Е. А. Князева, О. А. РАКИТИН // *IV Всероссийская конференция по органической химии*, Москва – 2015. – С. 285.
8. Knyazeva E. A. [1,2,5]Chalcogenadiazolo[3,4-c]pyridine based organic dyes for dye sensitized solar cells: synthesis, optical and electrochemical properties / E. A. Knyazeva, T. N. Chmovzh, I. S. Paleva, O. A. Rakitin // *Core-to-Core / Leverhulme Trust Fifth Joint Workshop on Organic Electronics of Highly-Correlated Molecular Systems*, Novosibirsk – 2016. – P. 16.
9. ЧMOVЖ Т. Н. 4,7-Дибром-[1,2,5]халькогенадиазоло[3,4-с]пиридины и - [1,2,5]халькогенадиазоло[3,4-d]пиридазины: синтез и получение на их основе компонентов сенсibilизированных красителей солнечных ячеек / Т. Н. ЧMOVЖ, Е. А. Князева, О. А. РАКИТИН // *VII Молодежная конференция ИОХ РАН*, Москва, – 2017. – С. 17-18.
10. Knyazeva E. A. 4,7-Dibromo[1,2,5]selenadiazolo[3,4-c]pyridine in the cross-coupling reactions – a new way to solar cells components / E. A. Knyazeva, T. N. Chmovzh, O. O. Ustimenko, G. R. Chkhetiani, O. A. Rakitin // *18th Tetrahedron Symposium*, Budapest, –2017. – P. 2.28.
11. Knyazeva E. A. Organic sensitizers based on [1,2,5]chalcogenadiazolo[3,4-c]pyridine – new efficient components of dye-sensitized solar cells / E. A. Knyazeva, W. Wu, T.

- N. Chmovzh, N. Robertson, J. D. Woollins, O. A. Rakitin // *18th Tetrahedron Symposium*, Budapest, –2017. – P. 2.29.
12. Chmovzh T. N. Substitution chemistry in ultrahigh electron-deficient [1,2,5]thiadiazolo[3,4-*d*]pyridazines / T. N. Chmovzh, E. A. Knyazeva, O. A. Rakitin // *16th Belgian Organic Synthesis Symposium*, Brussels, –2018. – P. 212.
13. Чмовж Т. Н. Синтез 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина – нового высокоакцепторного билдинг-блока для создания фотовольтаических материалов / Т. Н. Чмовж, Е. А. Князева, Г. Р. Чхетиани, О. А. Ракитин // *V Всероссийская конференция по органической химии с международным участием*, Владикавказ, –2018. – С. 511.