

На правах рукописи



Ульянкин Евгений Борисович

**ФОТОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
ТИОФЕНА И ТИАЗОЛА**

Специальность 1.4.3. Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Омск - 2025

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном
учреждении высшего образования
«Омский государственный технический университет»

- Научный руководитель:** **Фисюк Александр Семенович**
доктор химических наук, профессор, профессор кафедры «Органическая и аналитическая химия» федерального государственного автономного учреждения высшего образования «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского» (ФГАОУ ВО ОмГУ), заведующий научно-исследовательской лабораторией «Новые органические материалы» при федеральном государственном автономном учреждении высшего образования «Омский Государственный Технический Университет» (ФГАОУ ВО ОмГТУ), г. Омск.
- Официальные оппоненты:** **Краснокутская Елена Александровна**
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой – руководитель научно-образовательного центра на правах кафедры (НОЦ Н.М. Кижнера, ИШНПТ) федерального государственного автономного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ФГАОУ ВО НИ ТПУ), г. Томск.
- Семенов Николай Андреевич**
кандидат химических наук, заведующий лабораторией гетероциклических соединений федерального государственного бюджетного учреждения науки «Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук» (ФГБУН НИОХ СО РАН), г. Новосибирск.
- Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Пермский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук (ПФИЦ УрО РАН), г. Пермь.

Защита состоится «05» сентября 2025 г. В 09:30 часов на заседании диссертационного совета 24.1.192.02, созданного на базе НИОХ СО РАН по адресу: Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, проспект акад. Лаврентьева, д. 9.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИОХ СО РАН и на сайте по адресу: <http://web.nioch.nsc.ru/>. Текст автореферата размещен на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки Российской Федерации по адресу: <https://vak.minobrnauki.gov.ru/main>.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах, заверенные печатью, просим отправлять по адресу: Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 9, НИОХ СО РАН, ученому секретарю диссертационного совета 24.1.192.02; e-mail: dissovvet@nioch.nsc.ru.

Автореферат разослан «__» июля 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук



Патрушев С.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы. Конденсированные производные тиофена и тиазола находят применение в качестве материалов для получения высокочувствительных сенсоров и биомедицинских устройств для детекции газов, ионов и биомолекул. Тиено[3,2-с]хромены и тиено[3,2-с]хинолины зарекомендовали себя как вещества, обладающие биологической активностью, например, жаропонижающей, мукорегулирующей, антипаркинсонической и противомаларийной. Производные бензо[*b*]тиофена, нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]бифтиофена и бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазола используются в органической электронике в качестве материалов для солнечных элементов, активных слоев органических полевых транзисторов (OFETs), где демонстрируют отличные электронные характеристики и стабильность. Многие из них обладают люминесцентными свойствами и находят применение как биологические люминесцентные зонды. Поэтому разработка эффективных подходов к синтезу конденсированных производных тиофена и тиазола и поиск в их ряду практически полезных соединений является **актуальной задачей**.

Одним из перспективных методов получения таких соединений является фотохимический синтез. Использование света позволяет проводить реакции в мягких условиях, избегать высоких температур и агрессивных реагентов, делая этот подход экологически чистым и энергоэффективным. Зачастую фотохимический синтез позволяет осуществлять реакции, которые трудно или невозможно реализовать традиционными методами.

Целью работы является разработка фотохимических методов синтеза производных бензо[*b*]тиофена, 4*H*-тиено[3,2-с]хромена и бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазола, изучение их свойств и поиск областей практического применения.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Синтезировать серию 4,5-диарилзамещенных эфиров тиофен-2-карбоновой кислоты и изучить их фотохимическую циклизацию, приводящую к конденсированным производным бензо[*b*]тиофена.
2. Синтезировать сопряженные ансамбли гетероциклов «донор-акцептор-донор» используя производные тиофена и бензо[*b*]тиофена, изучить фотофизические и электронные свойства этих соединений и выявить их зависимость от строения.
3. Изучить фотоциклизацию 4-(арилосиметил)тиофен-2-карбальдегидов, содержащих атом иода в арильном заместителе и тиофеновом ядре, в 4*H*-тиено[3,2-с]хромен-2-карбальдегиды. Выявить влияние заместителей в ароматическом ядре и тиофеновом цикле на этот процесс. Разработать фотохимический способ получения 4*H*-тиено[3,2-с]хроменов и изучить их фотофизические свойства.
4. Разработать способ получения бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазолов, бистиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-*c*][1,2,5]тиадиазолов и -[1,2-*d*][1,2,3]триазолов, основанный на окислительной фотоциклизации соответствующих бистиаамидов.
5. Изучить фотофизические, электрохимические, электронные свойства синтезированных бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазолов, бистиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-*c*][1,2,5]тиадиазолов, - [1,2-*d*][1,2,3]триазолов, выявить закономерности «структура – свойство».
6. Изучить спектроскопические свойства полимерных пленок производных бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазолов, бистиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-*c*][1,2,5]тиадиазолов и бистиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-*d*][1,2,3]триазолов и возможность их использования в качестве компонентов электрохромных устройств.

Научная новизна и теоретическая значимость. Показано, что иодпромотированная внутримолекулярная циклизация 4,5-диарилзамещенных эфиров тиофен-2-карбоновой кислоты с высоким выходом приводит к конденсированным производным бензо[*b*]тиофена.

Установлены закономерности влияния структуры сопряженных ансамблей гетероциклов «донор-акцептор-донор» (где донор - конденсированные производных бензо[*b*]тиофена или их неконденсированные предшественники, а акцептор - 1,3,4-оксадиазол или 1,3,4-тиадиазол) на их фотофизические, электрохимические и электронные свойства.

Выявлено влияние заместителей на фотохимическую и Pd-катализируемую циклизацию 2-функциональнозамещенных 4-(арилоксиметил)тиофенов. Изучены фотофизические свойства 4*H*-тиено[3,2-*c*]хромен-2-карбальдегидов.

Впервые установлено, что окислительная фотохимическая циклизация *N,N'*-1,4-фенилен-, *N,N'*-(бензо[*c*][1,2,5]тиадиазол-4,7-диил)- и *N,N'*-(2-алкил-2*H*-бензо[*d*][1,2,3]триазол-4,7-диил)дитиоамидов в присутствии хлоранила приводит к бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазолам, бистиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-*c*][1,2,5]тиадиазолам и бистиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-*d*][1,2,3]триазолам соответственно. Изучены фотофизические, электрохимические, и электронные свойства полученных соединений. Найден закономерности влияния строения на эти свойства.

Практическая значимость работы. Разработан новый подход к синтезу конденсированных производных бензо[*b*]тиофен-2-карбоновой кислоты, основанный на иодпрототируемой фотоциклизации метил 4,5-диарилтиофен-2-карбоксилатов, доступных реакцией Вильсмейера-Хаака, а на их основе сопряженных систем «донор-акцептор-донор», представляющих интерес в качестве органических полупроводников.

Разработан фотохимический способ получения 2-замещенных 4*H*-тиено[3,2-*c*]хроменов. В ряду синтезированных соединений найдены эффективные люминофоры. Показана возможность использования этих соединений в качестве красителей для скрытого маркирования.

Разработан новый способ получения 2,7-замещенных бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазолов и ранее неизвестных 5,8-дизамещенных дитиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-*c*][1,2,5]тиадиазолов и -[1,2-*d*][1,2,3]триазолов. Показано, что полимерные пленки этих соединений представляют интерес как потенциальные материалы для электрохромных устройств.

Методология и методы исследования. Для установления строения и изучения свойств полученных соединений применялся ядерно-магнитный резонанс (ЯМР) ¹H и ¹³C, двумерная корреляционная ЯМР спектроскопия, ИК-, УФ- и флуоресцентная спектроскопия, циклическая вольтамперометрия, масс-спектрометрия, рентгеноструктурный анализ.

На защиту выносятся следующие положения:

- Фотохимический способ получения карбоксилатов нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]битиофена, фенантро[9,10-*b*]тиофена и бензо[1,2-*b*:3,4-*b'*:6,5-*b''*]тритиофена, основанный на иодпрототируемой фотоциклизации 4,5-диарилзамещенных эфиров 2-тиофенкарбоновых кислот;

- Способ получения 4*H*-тиено[3,2-*c*]хроменов, основанный на фотохимической циклизации 2-замещенных 4-(арилоксиметил)тиофенов, содержащих атом иода в положении С(5) тиофенового цикла или С(2) бензольного фрагмента;

- Фотохимический синтез производных бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазола, дитиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-*c*][1,2,5]тиадиазола и 2*H*-дитиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-*d*][1,2,3]триазола;

- Результаты исследований зависимости «структура - оптические и электронные свойства» для конденсированных производных тиофена и тиазола.

Личный вклад автора состоял в сборе, систематизации и анализе литературных данных о существующих методах получения производных бензо[2,1-*b*:3,4-*b'*]битиофена и бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазола, экспериментальных исследованиях, относящихся к синтезу, изучению строения и свойств полученных соединений. Автор принимал непосредственное участие в планировании и проведении экспериментов, написании научных статей и представлении полученных результатов на научных конференциях.

Апробация научных результатов. Материалы диссертации представлены на всероссийских и международных конференциях: 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14-ая Международная конференция «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства» (Омск,

2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024), Всероссийская молодежная школа-конференция «Актуальные проблемы органической химии» (Шерегеш, 2018), 9-ая Международная конференция по органической электронике «ORGEL-2019» (Новосибирск, 2019), 6-ая Международная осенняя Школа по Органической электронике «IFSOE-2020» (Москва, 2020), Всероссийский конгресс по химии гетероциклических соединений «KOST-2021» (Сочи, 2021), VII Всероссийская конференция с международным участием «Техническая химия. От теории к практике» (Пермь, 2022), Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии. VII Всероссийская научная молодежная школа-конференция (Омск, 2023).

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда - грант № 20-73-10043 «Фотохимическая циклизация как ключевой подход к рациональному дизайну конденсированных производных тиофена и 1,3-тиазола».

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 6 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендуемых ВАК и входящих в реферативные базы данных Web of Science и Scopus, а также 15 тезисов докладов в материалах всероссийских и международных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа выполнена на 156 листах машинописного текста, состоит из списка сокращений и условных обозначений, введения, литературного обзора (Глава 1), обсуждения результатов (Глава 2), экспериментальной части (Глава 3), заключения и списка литературы. Работа содержит 97 схем, 21 рисунок и 11 таблиц. Библиографический список включает 270 ссылок на литературные источники.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Работа по своей цели, задачам и содержанию соответствует паспорту специальности 1.4.3. – Органическая химия в пунктах:

1. Выделение и очистка новых соединений; 2. Открытие новых реакций органических соединений и методы их исследования; 3. Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул; 7. Выявление закономерностей типа «структура – свойство».

Благодарности. Автор выражает особую благодарность проф., д.х.н. А.С. Фисюку (ФГАОУ ВО «ОмГУ им. Ф.М. Достоевского», ФГАОУ ВО «Омский государственный технический университет»), к.х.н. А.С. Костюченко (ФГАОУ ВО «ОмГУ им. Ф.М. Достоевского», ФГАОУ ВО «Омский государственный технический университет») за помощь при выполнении работы на различных ее этапах, С.А. Черненко (ФГАОУ ВО «Омский государственный технический университет»), Т.Ю. Железновой (ФГАОУ ВО «Омский государственный технический университет»), Евдокимову С.Н. (ЦНХТ СО РАН) за регистрацию электронных и ЯМР-спектров.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели исследования, показана научная новизна и практическая значимость работы. В литературном обзоре (Глава 1) проведен анализ имеющихся сведений по синтезу производных бензо[2,1-*b*:3,4-*b'*]тиофена и бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазола. Результаты собственных исследований обсуждаются в Главе 2. В экспериментальной части (Глава 3) представлены используемые реактивы и материалы, оборудование, а также методики проведения синтеза и описание свойств полученных соединений.

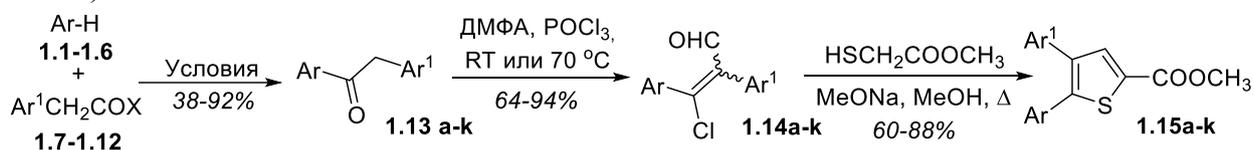
Глава 2. Обсуждение результатов

2.1. Синтез и свойства производных бензо[*b*]тиофена

Конденсированные производные бензотиофена представляют интерес, в первую очередь, как строительные блоки для синтеза донорно-акцепторных сопряженных соединений, использующихся в качестве материалов для органических электронных устройств, таких как светодиоды, тонкопленочные транзисторы, фотовольтаические ячейки. Благодаря π -стекинговым взаимодействиям, обуславливающим плотную молекулярную упаковку, они обладают высокой подвижностью носителей заряда. К числу таких соединений относятся

фенантро[9,10-*b*]тиофены, нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]битиофены и бензо[1,2-*b*:3,4-*b'*:6,5-*b''*]тритиофены, которые могут быть получены фотохимической циклизацией арилзамещенных тиофенов. Циклизации 2,3- или 4,5-диарилзамещенных тиофенов, приводящие к нафтобитиофенам, в научной литературе представлены лишь единичными примерами и мало изучены. Диарилтиофены, как правило, получают металл-катализируемыми реакциями кросс-сочетания. В настоящей работе были использованы 4,5-диарилтиофен-2-карбоксилаты, доступные реакцией Фиссельмана из диарил-3-хлоракрилальдегидов и эфиров меркаптоусусной кислоты.

Исходными соединениями в синтезе диарил-3-хлоракрилальдегидов, служили 1,2-диарилметилкетоны **1.13a-k**, которые получали ацилированием замещенных тиофенов **1.2**, **1.3**, карбазола **1.5** и индола **1.6** хлорангидридами карбоновых кислот **1.8**, **1.9**, **1.11** в присутствии SnCl₄ (Метод Б) или Et₂AlCl (Метод Г) с выходами 38-61%. Синтез галогенангидридов осуществляли без выделения действием хлористого тионила на кислоты **1.8**, **1.9**, **1.11**. Для получения кетонов **1.13a,b,e-h** применяли метод «смешанных ангидридов». Для этого на соединения **1.1**, **1.2**, **1.4** действовали смесью карбоновой кислоты **1.7**, **1.8**, **1.10**, **1.11**, трифторуксусного ангидрида и фосфорной кислоты в качестве активирующего агента (Метод А). Выходы продуктов лежали в интервале 45-92%. Соединение **1.13j** было получено нагреванием пиридин-3-уксусной кислоты и замещенного индола в уксусном ангидриде с выходом 68% (Метод В).



Условия: Метод А. X = OH, (CF₃CO)₂O, H⁺; Метод Б. X = Cl, SnCl₄; Метод С. X = OH, Ac₂O; Метод Д. X = Cl, Et₂AlCl

Ar = **1.1**, **1.13a**, **1.13b**, **1.13e**, **1.13g** 2-тиенил; **1.2**, **1.13c**, **1.13f** 2-(5-гексил)тиенил; **1.3**, **1.13d** 2-(5-децил)тиенил; **1.4**, **1.13h**. C₆H₃-3,4-(OC₈H₁₇)₂; **1.5**, **1.13i** 3-(*N*-гексил)карбазолил; **1.6**, **1.13j**, **1.13k** 3-(*N*-гексил)индолил. Ar¹ = **1.7**, **1.13a**, **1.13h** C₆H₂-2-1-3,4-(OMe)₂; **1.8**, **1.13b**, **1.13c**, **1.13i** C₆H₃-3,4-(OMe)₂; **1.9**, **1.13d** Ph; **1.10**, **1.13e**, **1.13f** 1-нафтил; **1.11**, **1.13g**, **1.13k** 2-тиенил; **1.12**, **1.13j** 3-пиридил

1.14 E/Z a) 20/80
b) 68/32 c) 20/80
d) 67/33 e) 33/67
f) 25/75 g) 46/54
h) 89/11 i) 82/18
j) 82/18 k) 20/80

Схема 1

Кетоны **1.13a-f,h,i** вводили в реакцию Вильсмейера-Хаака-Арнольда с POCl₃ и ДМФА при температуре 70°C с образованием *Z*- и *E*- изомеров 3-хлоракрилальдегидов **1.14a-f,h,i**, которые очищали колоночной хроматографией на силикагеле и использовали далее без разделения. Хлоракрилальдегиды **1.14g,j,k** получали при комнатной температуре с выходом 65-86%.

Сигнал атома водорода карбонильной группы, лежащей по одну сторону с заместителем Ar, соединений *E*-**1.14a-f,h-g** и *Z*-**1.14g,k**, экранируется ароматическим ядром и выходит в сильном поле (9.70 – 10.15 м.д.) по сравнению с сигналом изомерного хлоракрилальдегида (10.50 – 10.75 м.д.).

Взаимодействием смеси изомеров *Z*- и *E*-**1.14** с метилмеркаптоацетатом в присутствии основания при нагревании в спирте были получены эфиры 4,5-диарилзамещенных тиофен-2-карбоновых кислот **1.15a-k** с выходами 60-88%. В ряде случаев выход соединений **1.15b-d,f,g**, превышает содержание каждого из индивидуальных изомеров акрилальдегидов **1.14**, что указывает на то, что в реакции участвуют оба изомера.

С целью выбора оптимального пути синтеза нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]битиофен-2-карбоксилата **1.6b**, была изучена циклизация соединений **1.15a** и **1.15b** различными методами. Установлено, что внутримолекулярное кросс-сочетание соединения **1.15a** в присутствии тетраakis(трифенилфосфин)палладия при нагревании в ДМФА протекает с невысоким выходом (42%) с образованием эфира нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]битиофен-2-карбоновой кислоты **1.16b** (Схема 2, Путь А). В случае окислительного сочетания, действием FeCl₃ на соединение **1.15b**, выход продукта **1.16b** оказался выше (75%) (Схема 2, Путь Б).

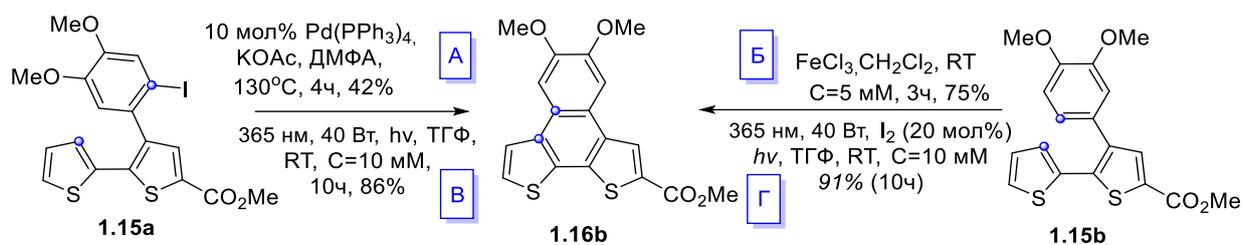


Схема 2

С целью выбора источника света для изучения фотоциклизации были зарегистрированы спектры абсорбции соединений **1.15**. Все эфиры **1.15** поглощают свет в области до 400 нм. Наиболее распространенными и дешевыми источниками света, попадающими в этот диапазон поглощения, являются ртутная лампа с $\lambda_{\max} = 254$ нм и светодиод с $\lambda_{\max} = 365$ нм. При проведении циклизации разбавленных растворов соединений **1.15a,b** в ТГФ под ртутной лампой (254 нм) наблюдалось существенное осмоление реакционной смеси. Облучение растворов метил 4,5-диарилтиофен-2-карбоксилатов в чистом ТГФ (соединение **1.15a**) или в присутствии 20 мол.% элементарного иода (соединение **1.15b**) светодиодом с длиной волны 365 нм мощностью 40 Вт в течение 10 часов в реакторе периодического действия (кварцевая пробирка, светодиод, магнитная мешалка) при перемешивании привело к образованию нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]бифтиофен-2-карбоксилата **1.16b** с выходами 86 и 91% соответственно. Для синтеза конденсированных производных бензотиазола **1.16b-k** были использованы 4,5-диарилтиофен-2-карбоксилаты **1.15b-k**, поскольку они более доступны, чем иодзамещенные диарилтиофены (Схема 3). Строение всех полученных соединений **1.16** подтверждено совокупностью методов ИК- и ЯМР-спектроскопии, включая корреляционную спектроскопию NOESY.

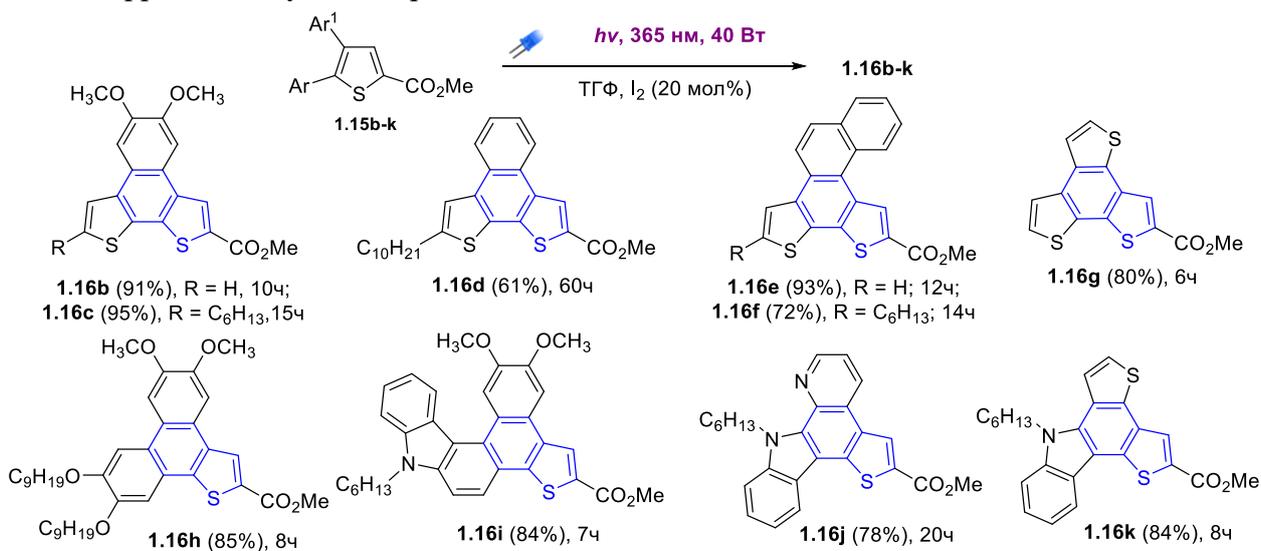


Схема 3

Как было отмечено выше, сопряженные производные тиофенкарбоновых кислот используются как строительные блоки для синтеза органических полупроводников. Знание закономерностей «структура – свойство» позволяют осуществлять направленный синтез соединений с заданными характеристиками. Поэтому представлялось необходимым изучить влияние структуры донорно-акцепторных соединений, полученных из диарилзамещенных тиофенов **1.15** и их конденсированных аналогов **1.16**, на их электронные и фотофизические свойства. Такие донорно-акцепторные системы часто труднорастворимы в результате тесных межмолекулярных взаимодействий. Для увеличения растворимости в их структуру вводят разветвленные алкильные заместители.

С этой целью соединения **1.15b** и **1.16b** реакцией с AlI₃, полученным *in situ* из порошка алюминия и молекулярного иода, были превращены в фенолы **1.18l**, **1.20l**, а затем проалкилированы 2-этилгексилиодидом с образованием эфиров **1.19m** и **1.21m** с выходами 50 и 75% (Схема 4).

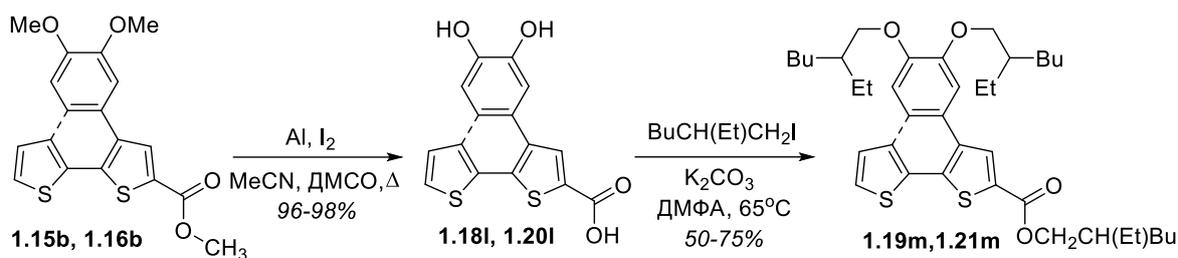


Схема 4

На основе соединений **1.16c,h,i**; **1.19m** и **1.21m** был осуществлен синтез соединений донор-акцептор-донор, содержащих в качестве акцепторного звена 1,3,4-оксадиазол и 1,3,4-тиадиазол. Щелочным гидролизом сложных эфиров **1.16c,h,i**; **1.19m** и **1.21m** были получены карбоновые кислоты **1.18m**; **1.20c,h,i,m** с выходом 75-99%, а гидразинолизом - гидразиды **1.22m**; **1.23c,h,i,m** с выходом 82-98% (Схема 5). Ацилирование гидразидов **1.22**; **1.23** галогенангидридами карбоновых кислот **1.18**; **1.20**, которые генерировали из соответствующих кислот и оксалилхлорида, приводило к диацилгидразинам. Диацилгидразины **1.24m**, **1.25c,h,i,m** без дополнительной очистки нагревали в POCl_3 или в толуоле с реагентом Лавессона (L.R.). В результате этого были получены 1,3,4-оксадиазолы **1.26m**; **1.27m** с выходом 47 и 51% и 1,3,4-тиадиазолы **1.28m**; **1.29c,h,i,m** с выходом 35-72% в результате двух стадий (Схема 5).

Для соединений **1.26-1.29** были изучены фотофизические свойства, которые сравнивали с известными данными для алкилзамещенных аналогов **1.26n** и **1.28n**. В спектрах абсорбции соединений **1.26-1.29** присутствует полоса поглощения, относящаяся к $\pi-\pi^*$ переходу с максимальной длиной волны поглощения 376 - 448 нм (Таблица 1). Введение алкильного заместителя в терминальное положение сопряженной системы **1.29c**, а также замена тиофенового цикла на алкоксизамещенный бензол **1.29h** не приводит к существенному изменению фотофизических свойств по сравнению с соединением **1.29m**.

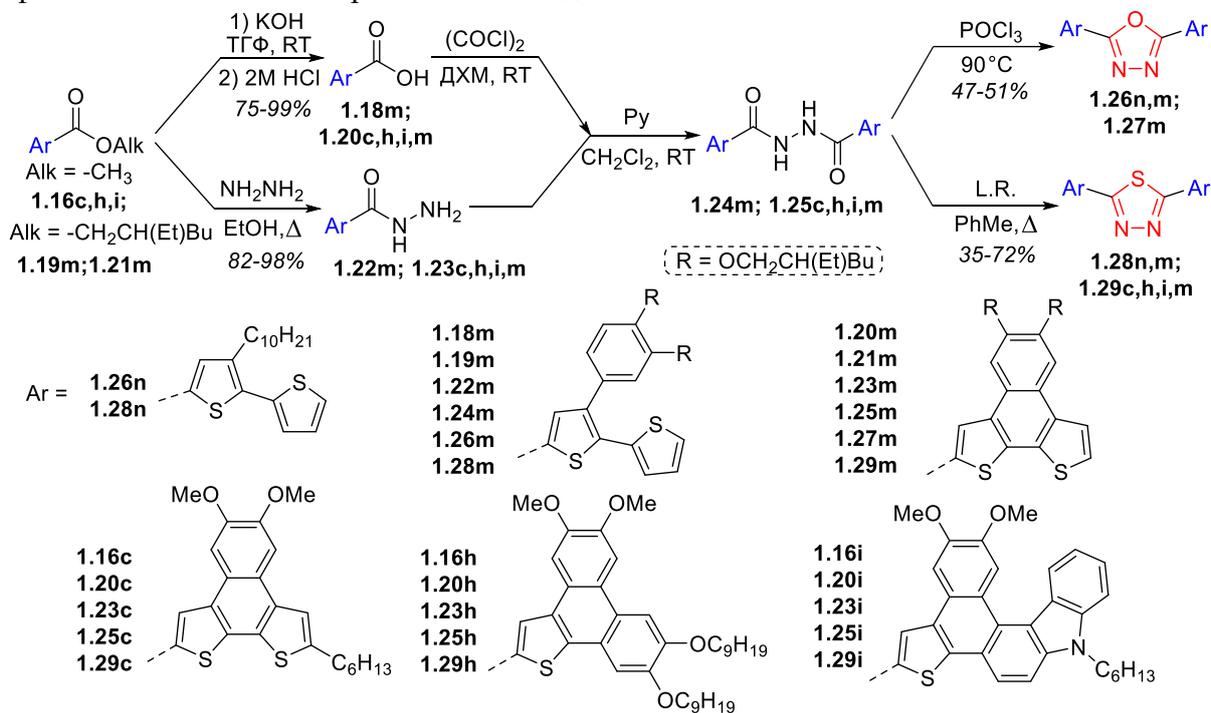


Схема 5

Максимумы поглощения и испускания у этих соединений находятся в интервале $\lambda_{\text{max}} = 431 - 438, 481 - 487$ и $509 - 517$ нм соответственно, а квантовые выходы люминесценции различаются незначительно - 0.24 - 0.31. Более существенные изменения в спектрах происходят при расширении системы сопряжения за счет замены тиофенового цикла (**1.29m**) на карбазольный (**1.29i**) или алкильных групп (**1.26n**; **1.28n**) на ароматические заместители (**1.26m**; **1.28m**). При

сравнении спектров соединений **1.29m** ($\lambda_{\max} = 431$ нм и $\lambda_{\text{em}} = 481; 509$ нм) и **1.29i** ($\lambda_{\max} = 448$ нм и $\lambda_{\text{em}} = 508; 533$ нм), **1.28n** ($\lambda_{\max} = 404$ нм и $\lambda_{\text{em}} = 470; 497$ нм) и **1.28m** ($\lambda_{\max} = 417$ нм и $\lambda_{\text{em}} = 484; 506$ нм), а также **1.26n** ($\lambda_{\max} = 376$ нм и $\lambda_{\text{em}} = 434; 461$ нм) и **1.26m** ($\lambda_{\max} = 384$ нм и $\lambda_{\text{em}} = 442; 561$ нм) наблюдается батохромный сдвиг сигналов как в спектрах поглощения, так и испускания. Причем квантовые выходы флуоресценции падают. Это особенно заметно на 1,3,4-оксадиазолах **1.26n,m**, где замена алкильного заместителя на арильный приводит к падению квантового выхода более чем в 2 раза - с 0.88 до 0.33. При переходе от сопряженных систем **1.26m** ($\lambda_{\max} = 384$ нм и $\lambda_{\text{em}} = 442; 561$ нм) и **1.28m** ($\lambda_{\max} = 417$ нм и $\lambda_{\text{em}} = 484; 506$ нм) к конденсированным **1.27m** ($\lambda_{\max} = 399$ нм и $\lambda_{\text{em}} = 437; 464$ нм) и **1.29m** ($\lambda_{\max} = 431$ нм и $\lambda_{\text{em}} = 481; 509$ нм), значения максимумов пиков в спектрах поглощения растут, а в спектрах испускания, наоборот, слегка уменьшаются.

Таблица 1. Оптические свойства окса- и тиadiaзолов **1.26-1.29**

№	УФ поглощение			Флуоресценция			
	λ_{\max} [нм]	$\varepsilon (\cdot 10^{-4})$	E_g^{opt} [эВ]	λ_{ex} [нм]	λ_{em} [нм]	Сдвиг Стокса [нм] ([эВ])	Квантовый выход
1.26n	376	3.54	2.92	370	434; 461	58 (0.44)	0.88 ^a
1.26m	384	3.52	2.84	385	442; 468	84 (0.58)	0.33 ^b
1.27m	399	4.56	2.83	398	437; 464	38 (0.27)	0.42 ^b
1.28n	404	4.52	2.68	400	470; 497	66 (0.43)	0.35 ^a
1.28m	417	3.30	2.63	420	484; 506	67 (0.41)	0.25 ^c
1.29m	431	5.89	2.59	425	481; 509	50 (0.30)	0.29 ^d
1.29c	438	5.10	2.54	430	487; 517	49 (0.28)	0.31 ^d
1.29h	434	6.17	2.56	430	485; 514	51 (0.30)	0.24 ^d
1.29i	448	4.70	2.47	440	508; 533	60 (0.33)	0.26 ^d

Квантовый выход определен относительно: а) 9,10-дифенилантрацена ($\Phi_f=0.95$); б) хинин сульфата в 0.5 М H_2SO_4 ($\Phi_f=0.55$); с) перилена в EtOH ($\Phi_f=0.92$); d) Кумарина 153 в EtOH ($\Phi_f=0.38$).

Но наиболее значительный батохромный сдвиг наблюдаются при замене атома кислорода на атом серы при переходе от 1,3,4-оксадиазолов **1.26n** ($\lambda_{\max} = 376$ нм и $\lambda_{\text{em}} = 434; 461$ нм), **1.26m** ($\lambda_{\max} = 384$ нм и $\lambda_{\text{em}} = 442; 561$ нм) и **1.27m** ($\lambda_{\max} = 399$ нм и $\lambda_{\text{em}} = 437; 464$ нм) к соответствующим 1,3,4-тиadiaзолам **1.28n** ($\lambda_{\max} = 404$ нм и $\lambda_{\text{em}} = 470; 497$ нм), **1.28m** ($\lambda_{\max} = 417$ нм и $\lambda_{\text{em}} = 484; 506$ нм) и **1.29m** ($\lambda_{\max} = 431$ нм и $\lambda_{\text{em}} = 481; 509$ нм). В этом случае также наблюдается падение квантового выхода люминесценции, по-видимому, за счет эффекта тяжелого атома.

Для соединений **1.26-1.29** также были выполнены электрохимические исследования. С помощью циклической вольтамперометрии определены окислительный и восстановительные потенциалы, вычислены потенциал ионизации (IP), сродство к электрону (EA) и электрохимическая ширина энергетической щели E_g^{el} (Таблица 2). В отличие от 2,5-бис(3-децил-2,2'-битиен-5-ил)-1,3,4-оксадиазола **1.26n** и 1,3,4-тиadiaзола **1.28n**, арилбитиенилзамещенные **1.26m, 1.28m** и нафтобитиенилзамещенные **1.27m, 1.29m** окса- и тиadiaзолы демонстрируют два необратимых пика анодного окисления, связанных с образованием катион-радикала и дикатиона. В случае более сложных конденсированных структур (тиadiaзолы **1.29c, h, i**) в вольтамперограммах в анодной области потенциалов фиксируется всего один пик окисления.

При электрохимическом окислении, олигомеры **1.26n,m; 1.28n,m; 1.27m; 1.29m** полимеризуются по терминальным положениям тиофеновых циклов. Восстановление всех олигомеров **1.26n,m; 1.28n,m; 1.27m; 1.29m, c, h, i** протекает квазиобратимо. На цикловольтамперограмме для всех соединений при восстановлении фиксируется один пик, соответствующий образованию анион-радикала.

В ряду диазолов, различающихся строением электронодонорного цикла наблюдается последовательное снижение значений окислительных потенциалов $E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ и, следовательно, сродства к электрону $|IP|$ в ряду (**1.26n**) \rightarrow (**1.26m**) \rightarrow (**1.27m**) и (**1.28n**) \rightarrow (**1.28m**) \rightarrow (**1.29m**) \rightarrow (**1.29c**) \rightarrow (**1.29h** \approx **1.29i**). В этом же ряду для оксадиазолов происходит небольшой рост потенциалов восстановления и, следовательно, сродства к электрону EA.

Таблица 2. Электрoхимические свойства окса- и тиадиазолов **1.26-1.29**.

№	$E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ [В]	$E_{\text{onset}}^{\text{red}}$ [В]	IP [эВ] ^a (-ВЗМО)	EA [эВ] ^b (НСМО)	E_g^{el} [эВ] ^c
1.26n	+0.83	-2.25	+5.93	-2.85	3.08
1.26m	+0.76; +0.90	-2.12	+5.86	-2.98	2.88
1.27m	+0.70; +0.87	-2.01	+5.80	-3.09	2.71
1.28n	+0.73	-2.04	+5.83	-3.06	2.77
1.28m	+0.69; +0.79	-1.87	+5.79	-3.23	2.56
1.29m	+0.62; +0.76	-1.88	+5.72	-3.22	2.50
1.29c	+0.51	-1.91	+5.61	-3.19	2.42
1.29h	+0.31	-2.04	+5.41	-3.06	2.35
1.29i	+0.35	-1.97	+5.45	-3.13	2.32

^a Рассчитано согласно уравнению: IP [эВ] = $|e|(E_{\text{onset}}^{\text{ox}} + 5.1)$; ^b Рассчитано согласно уравнению: EA [эВ] = $-|e|(E_{\text{onset}}^{\text{red}} + 5.1)$; ^c Рассчитывается как разница между ВЗМО и НСМО.

В тоже время планаризация молекулы не оказывает значительного влияния на $E_{\text{onset}}^{\text{red}}$ в ряду тиадиазолов (**1.28n**) → (**1.28m**) ~ (**1.29m**). Расширение системы сопряжения донорного фрагмента (попарно сравнивая между собой **1.26n**, **1.28n** и **1.26m** **1.28m**; **1.29m** и **1.29i**), введение дополнительных алкильных заместителей (**1.29m** и **1.29c**), планаризация молекулы (**1.26m**, **1.27m** и **1.28m**, **1.29m**), а также замена атома кислорода в акцепторном цикле на серу (**1.26m**, **1.28m** и **1.27m**, **1.29m**) приводит к уменьшению ширины энергетической щели органической системы Д-А-Д.

2.2. Синтез и свойства производных 4*H*-тиено[3,2-*c*]хромена

Производные 4*H*-тиено[3,2-*c*]хромена являются биологически активными соединениями, проявляющими анальгетическое, мукорегулирующее, антиостеопоротическое, противовоспалительное, противопаркинсоническое и противоязвенное действие. Производные этих соединений используют при лечении диабета, а также в качестве противораковых препаратов. Поскольку замещенные 4*H*-тиено[3,2-*c*]хромены являются люминофорами и проникают в клетку, на их основе разработаны биологические люминесцентные зонды. Производные этих соединений также нашли применение как материалы для органической электроники.

Одним из эффективных путей построения 2-функционально замещенных 4*H*-тиено[3,2-*c*]хроменов является палладий-катализируемое внутримолекулярное арилирование 4-(арилоксиметил)-тиофен-2-карбальдегидов, которое ранее было изучено в нашей лаборатории. В то же время фотоциклизация этих соединений ранее не изучалась. В качестве исходных соединений для синтеза 4-(арилоксиметил)-тиофен-2-карбальдегидов и -кетонов были использованы 4-хлорметилтиофен-2-карбальдегид **2.1**, 5-иод-4-хлорметилтиофен-2-карбальдегид **2.2** и 1-(4-(хлорметил)тиофен-2-ил)этан-1-он **2.3** (Схема 6).

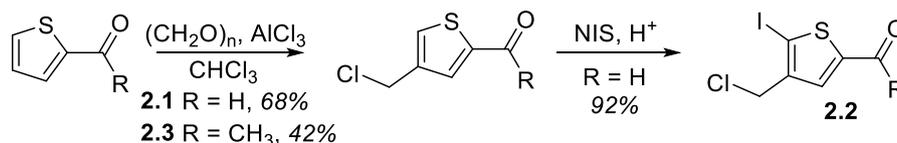
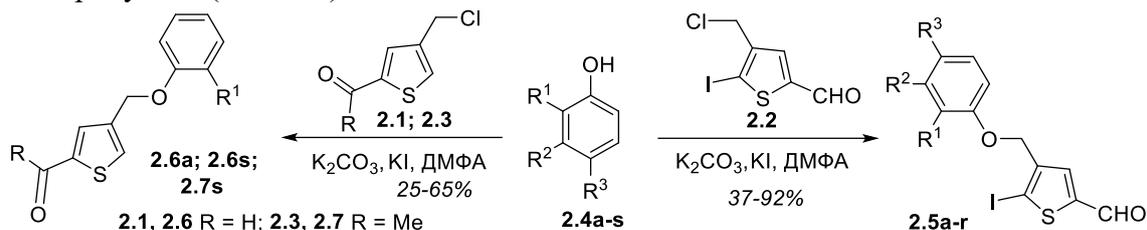


Схема 6

Реакцией фенолов **2.4a-s** с соединениями **2.1-2.3** были получены 4-(арилоксиметил)тиофен-2-карбальдегиды **2.5a-r**, **2.6s** и 1-(4-(2-иодфеноксиметил)тиофен-2-ил)этан-1-он **2.7s**. Алкилирование фенолов проводилось в присутствии поташа и каталитических количеств KI. Выходы соединений **2.5a-r**, **2.6a**, **2.6s**, **2.7s** лежали в интервале 37-92%. Было отмечено, что при наличии акцепторных заместителей в ядре фенола реакция протекала с хорошими выходами, а

алкилирование фенолов с электродонорными заместителями сопровождалось образованием побочных продуктов (Схема 7).



a. R¹ = R² = R³ = H; b. R¹ = R² = H, R³ = CH₃; c. R¹ = R² = H, R³ = OCH₃; d. R¹ = R² = H, R³ = OC₆H_{13-n}; e. R¹ = R² = H, R³ = I; f. R¹ = R² = H, R³ = F; g. R¹ = R² = H, R³ = NO₂; h. R¹ = NO₂, R² = R³ = H; i. R¹ = R² = H, R³ = NEt₂; j. R¹ = Ac, R² = R³ = H; k. R¹ = CO₂Me, R² = R³ = H; l. R¹ = CHO, R² = R³ = H; m. R¹ = R² = H, R³ = Cl; n. R¹ = Cl, R² = R³ = H; o. R¹ = R³ = H, R² = Cl; p. R¹ = H, R² + R³ = -OCH₂O-; q. R¹ = H, R² + R³ = -CH=CH-CH=CH-; r. R¹ = R² = H, R³ = NPh₂; s. R¹ = I, R² = R³ = H

Схема 7

Окислением альдегида **2.5a** оксидом серебра (I) получена карбоновая кислота **2.8a** с выходом 92%, а на ее основе, кипячением в метаноле в присутствии *p*-TSA, метиловый эфир **2.9a** с количественным выходом (99%). Действием водного аммиака и иода в ТГФ на альдегид **2.5a** был получен нитрил **2.10a** с выходом 81%. Восстановление альдегидной группы 4-феноксиметилтиофен-2-карбальдегида **2.5a** по Кижнеру-Вольфу привело к 2-метил-4-фенилоксиметилтиофену **2.11a**, который действием *N*-иодсукцинимидом в присутствии *p*-TSA был превращен в 2-иод-5-метил-3-(феноксиметил)тиофен **2.12a** с практически количественным выходом (97%) (Схема 8).

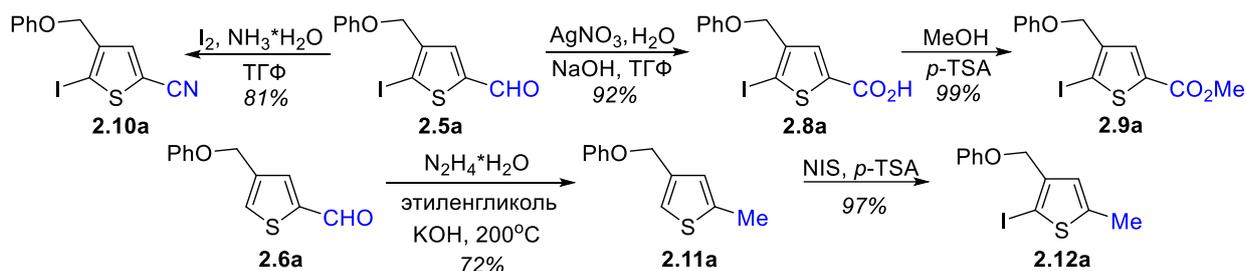


Схема 8

При облучении соединений **2.5a** и **2.6s** светом с длиной волны $\lambda_{\max} = 254$ нм (кварцевая пробирка, 4 ртутные лампы низкого давления, 8 Вт каждая) в течение 5 и 10 часов в ацетонитриле был получен тиено[3,2-*c*]хромен **2.14a** с выходом 90%. Циклизация метилкетона **2.7s** протекает медленнее и с большим количеством побочных продуктов. После 10 часов облучения хромен **2.15a** был получен с выходом 64%. При облучении растворов субстратов **2.5a**, **2.6s** в ацетоне (ртутная лампа, 100 Вт) при комнатной температуре в спектре ЭПР сигналов не наблюдалось. По-видимому, это связано с низкой концентрацией или малым временем жизни (менее 10^{-8} с) образующихся радикалов. Однако, при облучении застеклованных при 77 К растворов альдегидов в ацетоне в спектрах ЭПР наблюдаются мультиплетные сигналы (Рис. 1). Это свидетельствует об образовании радикальных частиц в результате фотохимической реакции. Холостой эксперимент с облучением чистого ацетона УФ-светом при 77 К не выявил образования ароматических радикалов. Более высокое значение *g*-фактора для субстрата **2.5a** (2.0045), где атом иода изначально находится в серосодержащем гетероцикле объясняется более высокой константой спин-орбитального взаимодействия атома серы, по сравнению с атомом углерода (соединение **2.6s**, *g*-фактор 2.0034) (Рис. 1).

Предполагаемый механизм фотоциклизации альдегида **2.5a** (Рис. 1) включает в себя гомолитический разрыв связи C-I, атаку радикала по бензольному ядру и последующую ароматизацию образующегося интермедиата **2.13a**. Для получения тиено[3,2-*c*]хроменов **2.14a-r** были использованы 5-иод-4-(арилоксиметил)тиофен-2-карбальдегиды **2.5a-r**, поскольку они

более доступны чем иодпроизводные **2.6**, а их фотохимическая циклизация протекает быстрее. Циклизацию **2.5a–r** проводили в течение 5–30 ч, контролируя ход реакции методами ТСХ или ГХ-МС. Выходы тиенохроменов **2.14a–r** лежали в интервале 33–90% (Таблица 3).

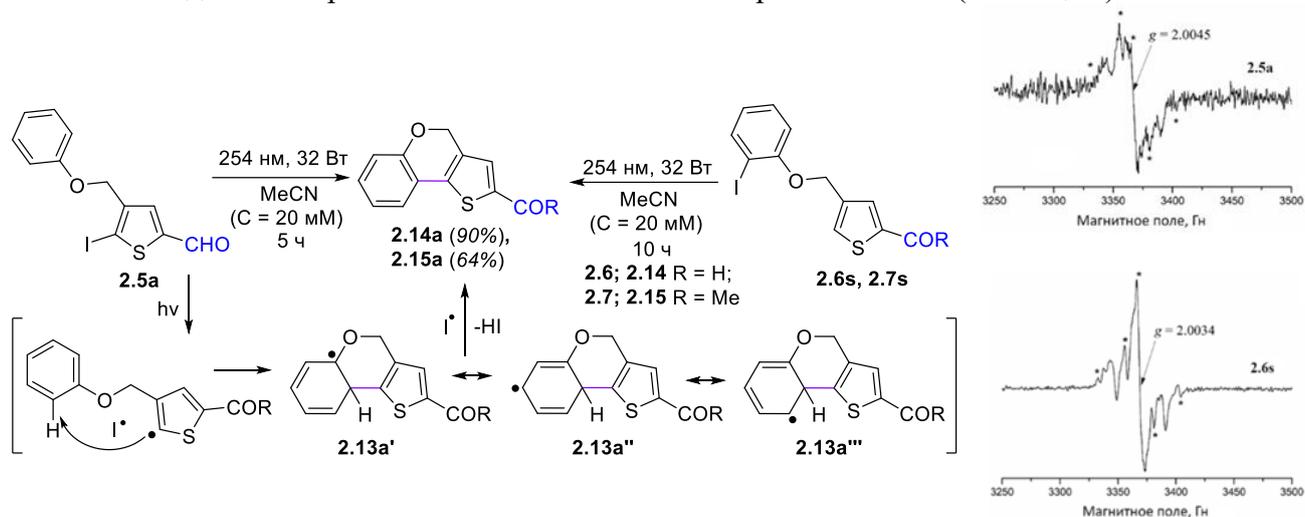


Рисунок 1 – Возможный механизм образования тиено[3,2-*c*]хроменов **2.14a** и **2.15a** (слева). ЭПР-спектры стеклованных растворов соединений **2.5a** (сверху) и **2.6s** (снизу) в ацетоне при УФ-облучении при 77К (справа). Сигналы растворителя обозначены как “*”.

Таблица 3. Синтез тиено[3,2-*c*]хроменов **2.14**

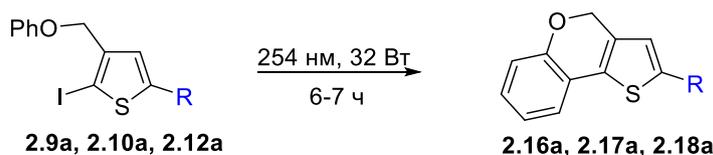
2.5a-r		(A) $h\nu$, 254 нм, 32 Вт, 5-30 ч MeCN (C = 20 mM)		(B) Pd(OAc) ₂ , PPh ₃ , K ₂ CO ₃ C ₁₆ H ₃₃ NMe ₃ Br, ДМФА, Δ		2.14a-r	
№	Заместитель R ¹ – R ⁴	Выход (A), %	Выход (B), %	№	Заместитель R ¹ – R ⁴	Выход (A), %	Выход (B), %
2.14a	-	90	63	2.14k	R ₁ = COOCH ₃	74	17
2.14b	R ³ = CH ₃	50	62	2.14l	R ¹ = CHO	47	-
2.14c	R ³ = OCH ₃	57	82	2.14m	R ³ = Cl	72	75
2.14d	R ³ = OC ₆ H ₁₃	87	83	2.14n	R ¹ = Cl	84	74
2.14e	R ³ = I	65	-	2.14o	R ² = Cl	20*	44
2.14f	R ³ = F	65	-	2.14o'	R ⁴ = Cl	50*	0
2.14g	R ³ = NO ₂	75	33	2.14p	R ² -R ³ = -(OCH ₂ O)-	43*	25*
2.14h	R ¹ = NO ₂	67	-	2.14p'	R ³ -R ⁴ = -(OCH ₂ O)-	6*	25*
2.14i	R ² = NEt ₂	12	72	2.14q	R ³ -R ⁴ = -(CH=CH-CH=CH)-	51	-
2.14j	R ³ = Ac	24	-	2.14r	R ³ = NPh ₂	31	-

* Состав изомерной смеси был установлен исходя из интегральных интенсивностей сигналов протонов в спектре ¹H ЯМР.

С целью сопоставления фотоциклизации и Pd-катализируемого внутримолекулярного арилирования, 5-иод-4-арилоксиметилтиофен-2-карбальдегиды **2.5g,i,k,p** были превращены в **2.14g,i,k,p** при нагревании в ДМФА в присутствии Pd(OAc)₂. Тиено[3,2-*c*]хромены **2.14a-d,m-o** были получены ранее по аналогичной методике. При наличии донорных заместителей в фенильном ядре выходы продуктов Pd-катализируемого внутримолекулярного арилирования оказались выше (например, **2.14i** - 12% и 72%; **2.14b** – 50% и 62%; **2.14c** – 57% и 82%), чем выходы, полученные фотоциклизацией. И наоборот, фотохимическая циклизация протекает чище и с большими выходами, когда в ароматическом ядре находятся акцепторные заместители (например, **2.14g** – 75% и 33%, **2.14k** - 74% и 17% соответственно). Pd-катализируемое

арилирование 4-арилокси-5-иодтиофен-2-карбальдегидов по сравнению с фотохимической циклизацией более чувствительно к стерическим факторам. В случае соединений **2.5i**, **2.5o**, содержащих заместитель в *мета*-положении бензольного кольца, Pd-катализируемая реакция приводила к образованию единственного С-8 замещенного изомера **2.14i**, **2.14o**. В то же время, в результате фотоциклизации соединений **2.5o** и **2.5p** образуется по два изомера (**2.14o**, **2.14o'** и **2.14p**, **2.14p'**) причем введение донорного заместителя в фенильное ядро (н/п **2.5p**) способствует образованию менее затрудненного изомера **2.14p** (87% от массы смеси), тогда как в случае циклизации соединения **2.5o** в смеси преобладает 9-хлорзамещенный тиено[3,2-*c*]хромен **2.14o'** (72% от массы смеси). В случае соединения **2.5q**, содержащего β -нафтильный заместитель, фотоциклизация приводит исключительно к стерически наиболее затрудненному изомеру **2.14q**.

Фотоциклизацией метилкарбоксилата **2.9a**, нитрила **2.10a** и 2-иод-5-метил-4-фенилоксиметилтиофена **2.12a** удалось получить соответствующие замещенные тиенохромены **2.16a-2.18a**.



2.9a, 2.16a: R = COOMe, 74%; **2.10a, 2.17a:** R = CN, 76%; **2.12a, 2.18a:** R = Me, 20%

Схема 9

Сложный эфир **2.9a** и нитрил **2.10a** были превращены в соответствующие хромены **2.16a** и **2.17a** с выходами 74-76%, тогда как циклизация 2-иод-5-меил-3-(феноксиметил)тиофена **2.12a** протекала с низким выходом хромена **2.18a** (20%) и осложнялась осмолением реакционной смеси (Схема 9). Были проведены кинетические исследования процесса фотоциклизации. Константы скорости реакции определяли из соотношения подинтегральных площадей пиков иодтиофенов **2.5a**, **2.9a**, **2.10a**, **2.12a** и тиено[3,2-*c*]хроменов **2.14a**, **2.16-2.18a**, полученных при анализе реакционной смеси методом ГХ-МС. Установлено, что скорость реакции находится в зависимости от поглощения света (254 нм) исходным иодтиофеном и растет в ряду **2.5a** (CHO) < **2.12a** (Me) < **2.10a** (CN) < **2.9a** (COOMe). На Рис. 2, в качестве примера, представлены спектры 2-замещенных 4*H*-тиено[3,2-*c*]хроменов **2.14-2.18a**

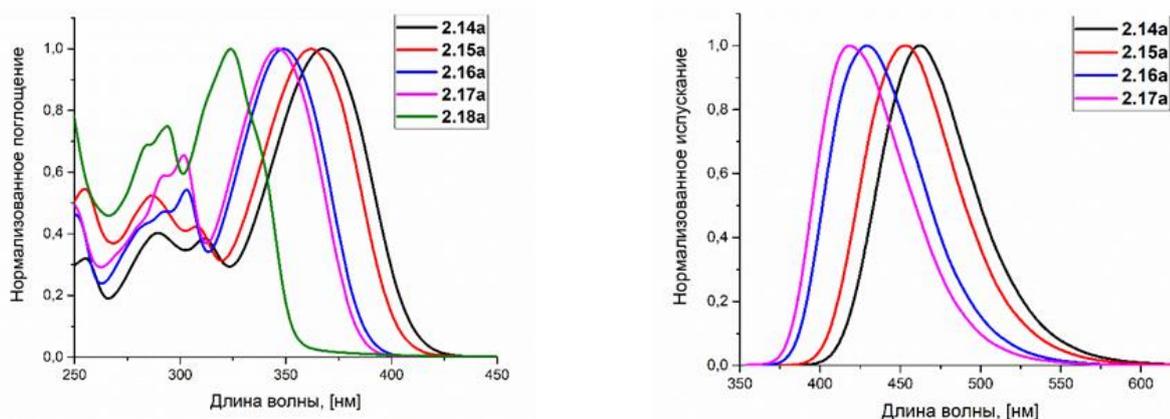
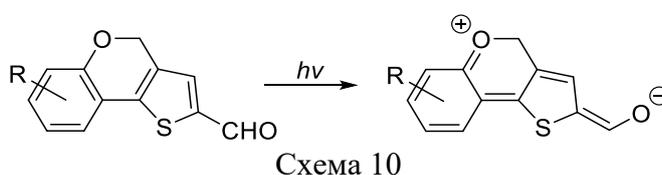


Рисунок 2 – Нормализованные спектры поглощения (слева) и испускания (справа) 2-замещенных производных 4*H*-тиено[3,2-*c*]хромена **2.14-2.18a**

В спектрах абсорбции соединений **2.14** присутствует от трех до шести плохо разрешенных пиков. Для большинства 4*H*-тиено[3,2-*c*]хромен-2-карбальдегидов самый интенсивный сигнал локализован в области 357-436 нм. Он обусловлен, по-



видимому, переносом заряда с кислорода хроменого цикла на атом кислорода карбонильной группы (Схема 10).

Большинство альдегидов, за исключением нитропроизводных **2.14g,h**, являются эффективными люминофорами, испуская свет в области 453-536 нм с квантовым выходом 0.18-0.72. Введение донорного заместителя в бензольное кольцо (соединения **2.14b-d,i**), а также расширение системы сопряжения (**2.14q**) приводит к батохромному сдвигу как в спектрах абсорбции, так и люминесценции по сравнению с незамещенным 4*H*-тиено[3,2-*c*]хромен-2-карбальдегидом **2.14a**. На фотофизические свойства оказывают влияние также положение заместителей в бензольном ядре. Так, полосы поглощения и испускания 8-хлор-4*H*-тиено[3,2-*c*]хромен-2-карбальдегида **2.14m** (371 и 466 нм) лежат в длинноволновой области по сравнению с изомерными соединениями **2.14n** (363 и 455 нм), **2.14o** (368 и 454 нм), а квантовый выход люминесценции **2.14m** (0.58) почти в два раза выше, чем у **2.14n** (0.21), **2.14o** (0.33). Сравнение между собой спектров тиено[3,2-*c*]хромен-2-карбальдегидов, содержащих различные галогены в *para*-положении к атому кислорода, показывает, что их квантовые выходы люминесценции закономерно падают при переходе от атома фтора (**2.7k** (0.65)) к хлору (**2.7n** (0.58)) и иоду (**2.7o** (0.35)). Увеличение акцепторных свойств функциональной группы в положении С-2 гетероциклической системы ведет к гипсохромному сдвигу сигналов в спектрах абсорбции и люминесценции и падению квантового выхода люминесценции. В 2-метилтиено[3,2-*c*]хромене **2.18a** перенос заряда отсутствует, основная полоса поглощения имеет максимум при 324 нм, которая, по-видимому, является суперпозицией полос *n*- π и π - π переходов. Люминесцентными свойствами 2-метилтиено[3,2-*c*]хромен **2.18a** не обладает.

Необходимо отметить, что некоторые тиенохромены имеют аномально большой Стоксов сдвиг, превышающий 100 нм. В ряде случаев их полосы поглощения лежат за пределами видимой области, что делает эти соединения бесцветными при дневном свете. Подобные люминофоры используются в криминалистике, для защиты от подделок банкнот, ценных бумаг и других важных документов. Для демонстрации практической применимости синтезированных соединений на Рисунке 3 представлены фотографии полосок бумаги, обработанных раствором соединения **2.14f** (образцы **A2**, **B2**) и необработанной (**A1**, **B1**) в дневном (**A**) и УФ свете (**B**). Как видно на фотографии, образцы **A1** и **A2** в видимом свете не различимы, а в УФ-свете образец **B2** люминесцирует.



Рисунок 3 – Фотографии в дневном свете (**A**) и УФ свете (**B**): 1) Необработанной бумаги; 2) Бумаги, смоченной раствором соединения **2.14f** в EtOH и впоследствии высушенной; 3) Бумаги, обработанной раствором соединения **2.14f** и проявителем (1% раствор малондинитрила с каталитическим количеством пиперидина в EtOH) и далее высушенной.

При обработке малондинитрилом в присутствии пиперидина, цвет обработанного образца становится желтым в видимом и УФ-свете (**A3** и **B3**) в результате образования продукта конденсации **2.21f**, а цвет необработанных листов бумаги не меняется (Рис. 3).

2.3. Синтез и свойства производных бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазола, бензо[1,2-*c*][1,2,5]тиадиазола и бензо[1,2-*d*][1,2,3]триазола

Производные бензотиазола обладают широким спектром биологической активности. Среди них были обнаружены соединения с противомикробной, анальгетической, противодиабетической и противоопухолевой активностью. Арены, конденсированные с двумя тиазольными кольцами, являются привлекательными строительными блоками для создания органических полупроводников. Так, производные бензо[1,2-*d*:4,5-*d'*]бистиазола **3.1** используются в качестве материалов для тонкопленочных транзисторов, фотоэлектрических элементов, красителей, а также в нелинейной оптике (НЛО).

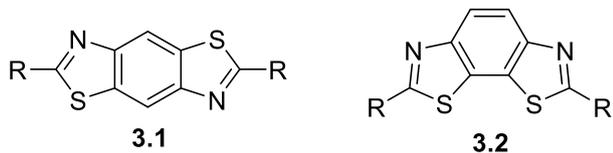


Рисунок 4 – Изомерные бензобистиазолы

Изомерные бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазолы **3.2** менее доступны и изучены гораздо хуже. Обычно их получают циклизацией бистиамоидов в присутствии сильных окислителей. Этот способ не подходит для соединений, содержащих легкоокисляющиеся донорные заместители. С целью устранения этих ограничений была изучена окислительная фотоциклизация бистиамоидов в присутствии мягких окислителей.

Исходные *N,N'*-(1,4-фенилен)диамиды **3.4a-e** были получены с выходом 70-85% ацилированием *para*-фенилендиамина хлорангидридами карбоновых кислот, образующихся *in situ* из кислот **3.3a-e** и оксалилхлорида (Схема 11).

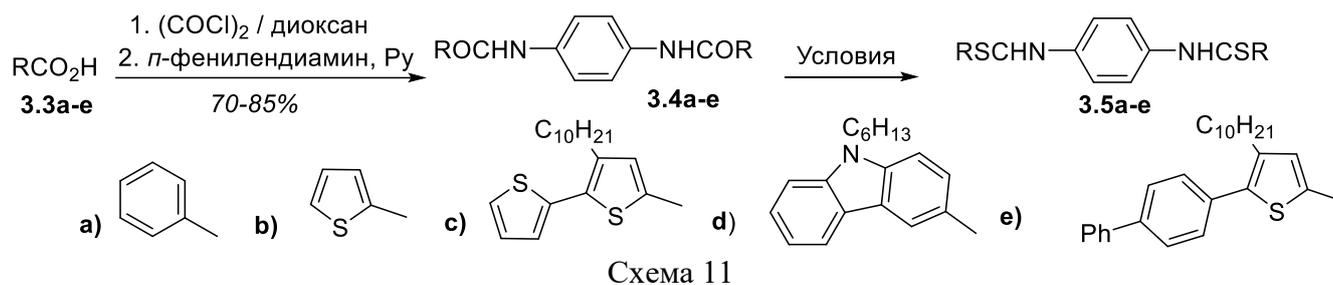


Схема 11

Для синтеза бистиамоидов **3.5a-e** использовался реактив Лавессона (L.R.) или сульфид фосфора (P_4S_{10}). При нагревании амидов **3.4a-e** в диоксане в присутствии реактива Лавессона были получены тиоамиды **3.5a-e** с выходами 40–76%. Реакция амидов **3.4a-e** с P_4S_{10} при кипячении в толуоле, диоксане и хлорбензоле, при добавлении пиридина, Al_2O_3 и в их отсутствии протекала с низким выходом и сопровождалась образованием побочных продуктов. Удовлетворительные выходы тиоамидов **3.5a-e** были достигнуты при нагревании соединений **3.4a-e** с P_4S_{10} в диоксане в присутствии K_2CO_3 (40–58%) и Cs_2CO_3 (55–70%) (Таблица 4).

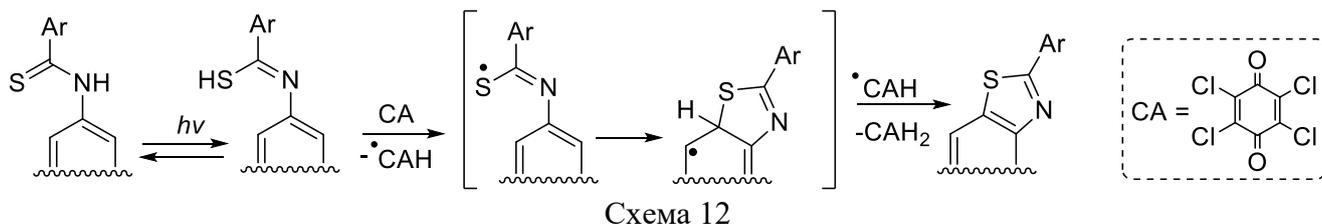
Таблица 4. Синтез *N,N'*-(1,4-фенилен)дитиоамидов **3.5a-e**

Условия	Выход, %				
	3.5a	3.5b	3.5c	3.5d	3.5e
1 экв. 3.4 , 2 экв. L.R., N_2 , 1,4-диоксан, 90 °C, 6 ч	51	40	50	75	67
1 экв. 3.4 , 1 экв. K_2CO_3 , 1 экв. P_4S_{10} , N_2 , 1,4-диоксан, 100 °C, 20 ч	40	52	40	58	43
1 экв. 3.4 , 0.25 экв. Cs_2CO_3 , 1 экв. P_4S_{10} , N_2 , 1,4-диоксан, 100 °C, 12 ч.	60	63	55	70	65

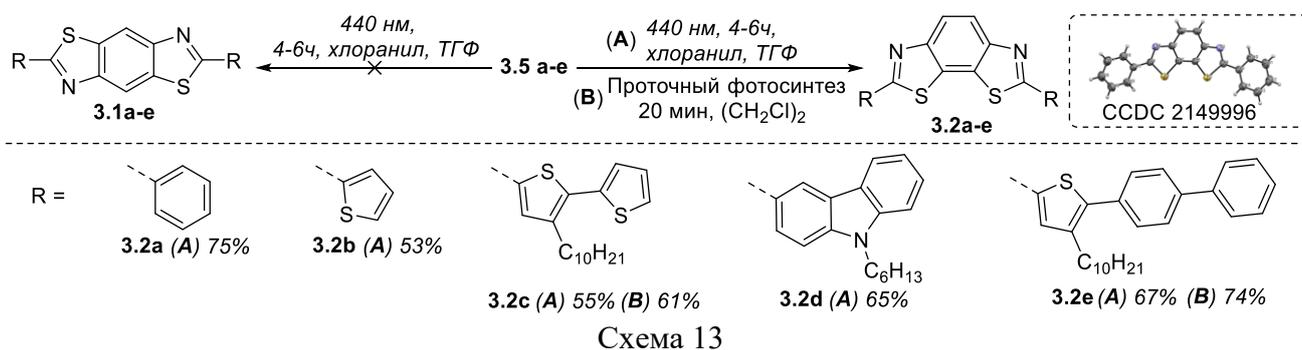
Дитиоамиды **3.5a-e** поглощают свет в диапазоне до 500-540 нм. Попытки провести циклизацию дитиоамидов **3.5** без окислителя при облучении светом с длиной волны $\lambda_{max} = 254, 365$ или 440 нм оказались неудачными. Ранее сообщалось, что бензотиоамиды в присутствии персульфата аммония и тетраацетоксирибофлавина (РФТА), а также фенилтиомочевины в присутствии эозина *H* при окислении кислородом воздуха способны превращаться в бензотиазолы. При добавлении эозина *H* или РФТА к раствору дитиоамида **3.5c** в дихлорэтаноле и облучении светом (440, 525 нм) в течение 3 ч в проточном реакторе продукт циклизации **3.2c**

удалось зафиксировать лишь в следовых количествах. При облучении растворов дитиоамидов **3.5a–e** в ТГФ светодиодом с длиной волны 440 нм в присутствии хлоранила были получены, а затем выделены бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазолы **3.2a–e** с выходом 53-75%. При использовании ртутной лампы (254 нм) или светодиода с $\lambda_{\text{max}} = 365$ нм наблюдалось осмоление реакционной смеси.

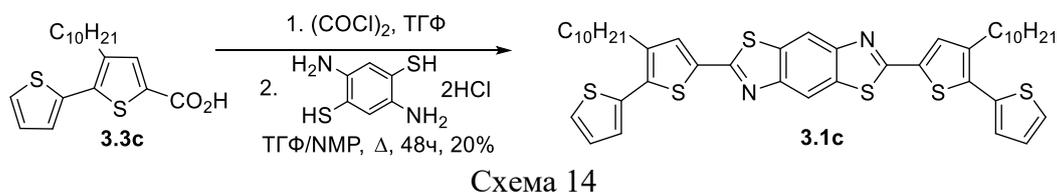
Необходимо отметить, что хлоранил не поглощает свет с длиной волны 440 нм, пик его поглощения приходится на 280 нм. В то же время в области 340-430 нм находятся максимумы поглощения бистиамидов. По-видимому, под действием света происходит изомеризация тиамидов в имидотиовые кислоты, способные к окислению хлоранилом. Формирующийся в результате этого радикал внутримолекулярно атакует ароматический цикл с образованием бензотиазола (Схема 12).



Синтез соединений **3.2c,e** также проводили и в проточном фотореакторе в 1,2-дихлорэтане ($C = 10$ мМ). Использование проточного реактора позволило сократить время реакции до 20 мин. и увеличить выходы продуктов **3.2c** с 55 до 61% и **3.2e** с 67 до 74% по сравнению с реактором периодического действия (Схема 13).



Строение всех полученных соединений было подтверждено данными ИК-спектроскопии, элементного анализа и ЯМР ^1H и ^{13}C спектрами. Поскольку циклизация дитиоамидов **3.5** также могла привести к образованию бистиазолов **3.1**, спектры ЯМР которых отличаются незначительно от спектров изомерных им соединений **3.2**, был осуществлен синтез 2,7-бис(бифенил)бензо[1,2-*d*:4,5-*d'*]бистиазола **3.1c** из 3-децил-2,2'-бифенил-5-карбоновой кислоты **3.3c** и 2,5-диаминобензол-1,4-дитиола по известной методике с выходом 20% (Схема 14). Сравнение спектральных характеристик **3.1c** и **3.2c** показало, что это разные соединения. Для соединения **3.2a** был выполнен рентгеноструктурный анализ. Данные PCA (CCDC 2149996) однозначно подтверждают структуру 2,7-дифенилбензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазола **3.2a**.



Конденсированные производные бензотиадиазола и бензотриазола являются одними из наиболее используемых гетероциклических систем, входящих в структуру материалов для органических солнечных батарей, тонкопленочных транзисторов, светодиодов и электрохромных устройств. Они обладают уникальными электронными, фотофизическими и электрохимическими свойствами, способствующими поглощению света и переносу заряда. При этом дитиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-*c*][1,2,5]тиадиазола и 2-алкил-2*H*-дитиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-*d*][1,2,3]триазола до настоящего времени не были получены. Нами был разработан синтез соединений **3.16** и **3.17** (Схема 15). С этой целью 4-нитробензо[*c*][1,2,5]тиазол **3.6** и 2-гексил-4-нитро-2*H*-бензо[*d*][1,2,3]триазол **3.7** восстанавливали железом в уксусной кислоте, а образующиеся амины **3.8**, **3.9** вводили в реакцию с дизониевой солью $p\text{-N}_2^+\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^-$ приводящую к соответствующим диазосоединениям, которые без выделения обрабатывали дитионитом натрия в щелочной среде. Выход бензо[*c*][1,2,5]тиадиазол-4,7-диамина **3.10** и ранее неизвестного 2-гексил-2*H*-бензо[*d*][1,2,3]триазол-4,7-диамина **3.11** составил 55 и 70% соответственно (Схема 15).

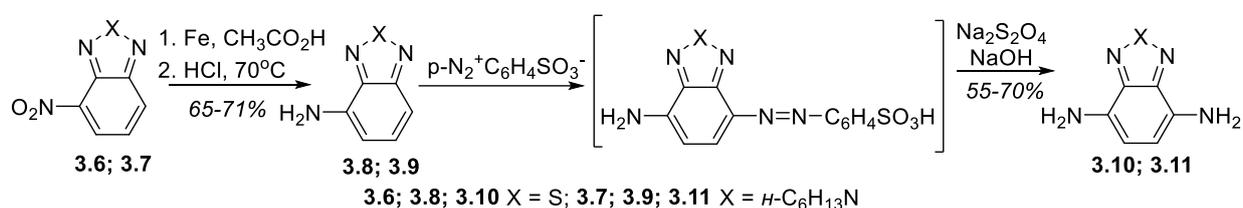


Схема 15

Диамины **3.10**, **3.11** вводили в реакцию с хлорангидридами кислот, полученными *in situ* из соответствующих карбоновых кислот **3.3a-d,f,g** и тионилхлорида, с образованием *N,N'*-диамидов **3.12a-d,f,g** и **3.13a-d,f,g** с выходом 69–86% (Схема 16). Нагревание последних в 1,4-диоксане с реагентом Лавессона (L.R.) привело к дитиоамидам **3.14a-d,f,g** и **3.15a-d,f,g** с выходом 57-91%.

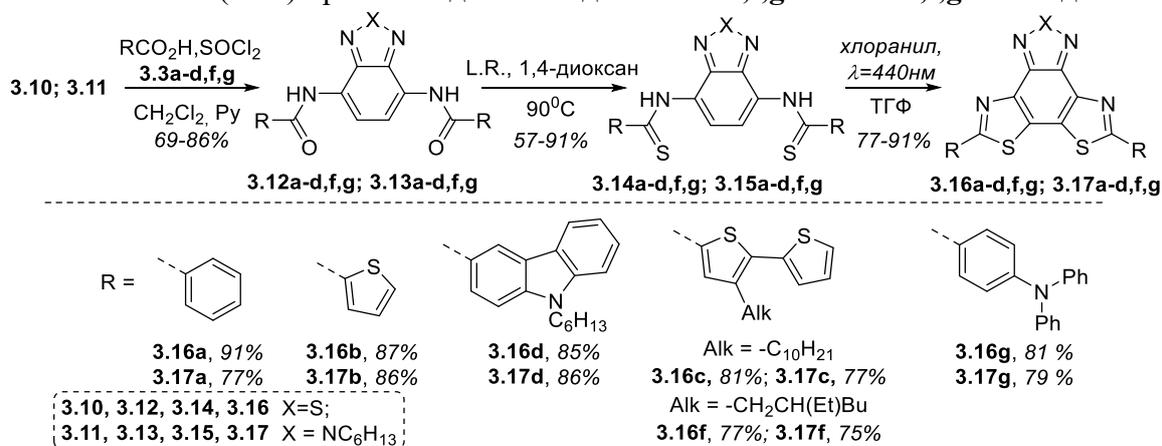


Схема 16

Была изучена циклизация дитиоамидов **3.14d** и **3.15d** в соединения **3.16d** и **3.17d**. Реакцию проводили при облучении светом в видимом диапазоне с $\lambda_{\text{max}} = 440$ нм (синий свет) в присутствии хлоранила (Условия А), а также при $\lambda_{\text{max}} = 525$ нм (зеленый свет) в присутствии 2 мол% Эозина *H* и 2 экв. DIPEA (Условия Б). В последнем случае роль окислителя выполнял кислород воздуха. При использовании условий А выходы продуктов **3.16d** (85% А и 58% Б), **3.17d** (86% А и 23% Б) были больше, а время реакции меньше (4-6 ч - А и 8 ч - Б). Поэтому для циклизации соединений **3.14a-c,f,g** и **3.15a-c,f,g** был использован хлоранил. При облучение соединений **3.14d**, **3.15d** светом как в отсутствии хлоранила, так и эозина *H* циклизация не протекала. Соединения **3.16a-c,f,g** и **3.17a-c,f,g** были получены с выходами 77-91%. Синтез дитиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-*c*][1,2,5]тиадиазола **3.16d** и 2*H*-дитиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-*d*][1,2,3]триазола **3.17d** был осуществлен также в проточном фотореакторе, что позволило сократить время реакции с 5 ч до 30 мин.

УФ спектры соединений **3.1c**, **3.2a–e**; **3.17a-d,f,g** и **3.16a-d,f,g** содержат интенсивные полосы поглощения в области 333 – 418; 356 – 448 и 329 – 463 нм соответственно, обусловленные π - π^* -переходом в сопряженных системах. В спектрах испускания **3.1c**, **3.2a–e**; **3.17a-d,f,g** и **3.16a-d,f,g** наиболее интенсивные сигналы находятся в областях 376-498; 406-529 и 461-536 нм. Замена фенильного заместителя (**3.2a**, **3.16a**, **3.17a**) тиофеновым (**3.2b**, **3.16b**, **3.17b**), расширение системы сопряжения за счет введения дополнительных ароматических ядер (**3.2c–e**; **3.17c-d,f,g** и **3.16c-d,f,g**), приводит к смещению полос поглощения и испускания в красную область спектра. Для соединений с одинаковыми заместителями бисбензотиазолов наблюдается bathochromные сдвиги в ряду **3.2** < **3.17** < **3.16**. Спектры соединений **3.1c** и **3.2c** и их квантовые выходы люминесценции (0.67 и 0.62) практически одинаковы. Квантовые выходы люминесценции бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазолов также увеличиваются с ростом системы сопряжения в ряду **3.2a** (0.19) < **3.2b**, **3.2d** (0.51) < **3.2c**, **3.2e** (0.62, 0.65). Квантовые выходы дитиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-*c*][1,2,5]тиадиазолов **3.16a-c,f** ниже, чем у соответствующих 2*H*-дитиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-*d*][1,2,3]триазолов **3.17a-c,f** и бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазолов **3.2a–c**, однако для соединений **3.16d,g**, имеющих азотсодержащие донорные заместители, они достигают значений 0.56 и 0.46.

Для полученных соединений были проведены электрохимические исследования. На примере битиофензамещенных бензодитиазолов легко проследить влияние структуры центрального электроноакцепторного цикла на электрохимические свойства бензобистиазолов. При исследовании растворов изомерных бензобистиазолов **3.1c** и **3.2c** было установлено, что окислительные и восстановительные потенциалы $E^{\text{ox}}_{\text{onset}}$, $E^{\text{red}}_{\text{onset}}$, а, следовательно, и IP, EA практически не зависят структуры центрального электроноакцепторного блока. При восстановлении бистиазолов **3.1c**, **3.2c** фиксируется один пик, соответствующий образованию анион-радикала. Значения потенциалов $E^{\text{red}}_{\text{onset}}$ для обоих изомеров остаются практически идентичны. Замена центрального ядра бензодитиазола на дитиазолобензо[1,2-*c*][1,2,5]тиадиазол (**3.16c**) и 2*H*-дитиазолобензо[1,2-*d*][1,2,3]триазол (**3.17c**) приводит к появлению второго пика восстановления, связанного с образованием дианиона. Из арилдитиазолов **3.2c**, **3.16c**, **3.17c** легче всего восстанавливается дитиазолобензо[1,2-*c*][1,2,5]тиадиазол (**3.16c**). Способность к восстановлению дитиазолов увеличивается последовательно в ряду **3.2c** \approx **3.1c** \rightarrow **3.17c** \rightarrow **3.16c**. При этом значения первых восстановительных потенциалов $E^{\text{red}}_{\text{onset}}$ изменяются в пределах от -2.01 до -1.70 В. В этой же последовательности происходит сужение зазора E^{el}_{g} с 2.66 до 2.34 эВ. Окислительные потенциалы $E^{\text{ox}}_{\text{onset}}$, а, следовательно, и IP (-ВЗМО), сопряженных систем **3.1**; **3.2**; **3.16**; **3.17**, наоборот, зависят от природы боковых электронодонорных заместителей. Способность к электрохимическому окислению бензодитиазолов **3.2** возрастает в ряду **3.2a** < **3.2b** < **3.2e** < **3.2c** < **3.2d**. Аналогичная закономерность снижения значений окислительного потенциала наблюдается для производных дитиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-*c*][1,2,5]тиадиазолов (**3.16a-d,f**) и 2*H*-дитиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-*d*][1,2,3]триазолов (**3.17a-d,f**): **a** < **b** < **f** \approx **c** < **d** < **g**.

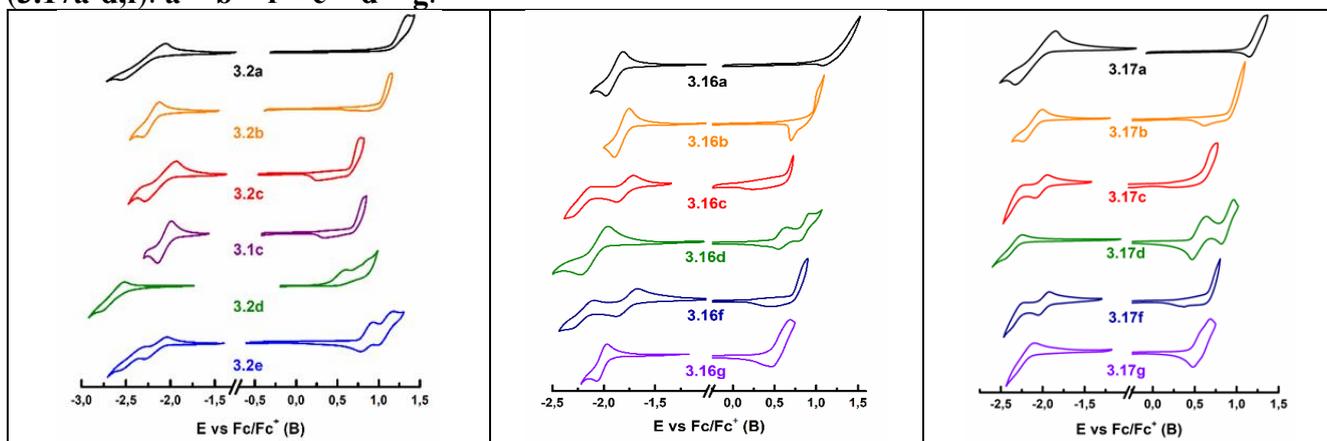


Рисунок 5 – Циклические вольтамперограммы производных бензобистиазола **3.1c**, **3.2a–e** (слева), дитиазолобензотиадиазола **3.16a-d,f,g** (по центру) и дитиазолобензотриазола **3.17a-d,f,g** (справа).

Соединения **3.1c**; **3.2b,c,d**; **3.16b,c,d,g,f**; **3.17b,c,d,f** легко электрополимеризуются. При этом на цикловольтамперограммах наблюдается необратимый анодный пик, связанный с окислительной полимеризацией, протекающей через образование катион-радикала в терминальном цикле сопряженной ароматической системы, за которым следует рекомбинация двух радикалов и высвобождение двух протонов. Способность к электрохимическому окислению полимеров возрастает с увеличением числа тиофеновых звеньев в сопряженной цепи: **Поли3.2b** < **Поли3.2c** \approx **Поли3.1c**; **Поли3.16b** < **Поли3.16c** \approx **Поли3.16f**; **Поли3.16b** < **Поли3.16c** \approx **Поли3.16f**. В тоже время, природа электроноакцепторного цикла оказывает существенное влияние на восстановление полимерной пленки. В ряду **Поли3.2c** \approx **Поли3.1c** \rightarrow **Поли3.17c** \rightarrow **Поли3.16c** происходит закономерное уменьшение ширины энергетической щели (E_{eg}^{cl}). В общем случае при полимеризации происходит закономерное сужение ширины энергетической щели в основном за счет уменьшения значения IP с 2.42 эВ (**Поли 3.2b**) до 1.89 эВ (**Поли 3.16c**).

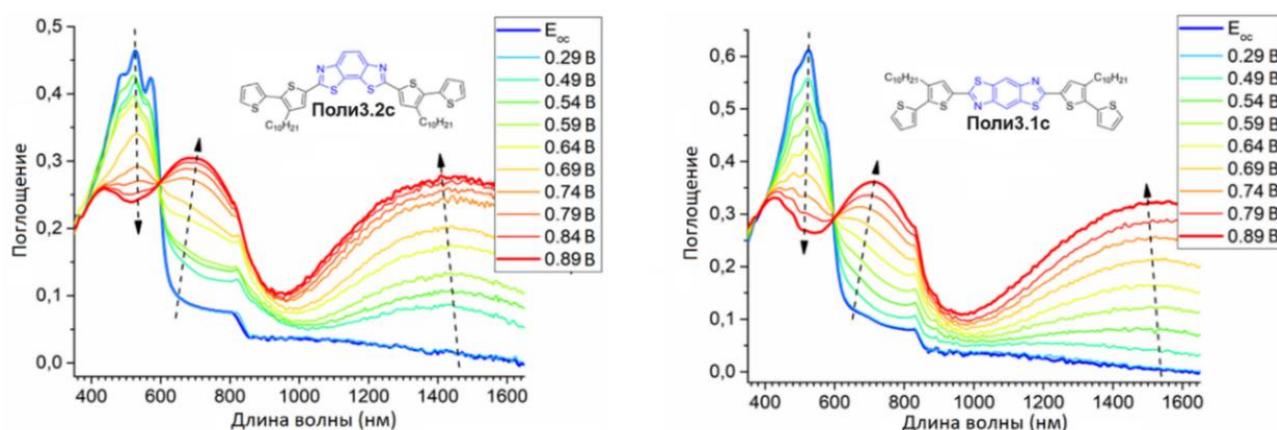


Рисунок 6 – UV-vis-NIR спектры тонкого слоя **Поли3.1c** и **Поли3.2c**, нанесенных на ИТО электроды, записанные в режиме повышения потенциала.

При изучении электрохимического поведения полимерных пленок, осажденных на пластинки ИТО, было отмечено, что они меняют окраску при окислительно-восстановительных превращениях. Поэтому представлялось необходимым изучить их электрохромные свойства. Полимеры, которые подвергаются электрохимически индуцированным спектральным изменениям в видимой области, могут использоваться в электрохромных окнах, а в ближнем ИК диапазоне - для интеллектуальных окон, модулирующих тепловой поток. Кроме того, они могут найти применение в телекоммуникационных технологиях, которые работают с длинами волн в ближнем ИК-диапазоне, таких как оптоволоконные системы связи и детекторы.

Электрохромное поведение пленок было исследовано путем спектроэлектрохимических измерений с использованием спектрофотометра с диодной матрицей. Спектры в УФ/видимой и ближней ИК областях полимерных пленок регистрировались при возрастающих потенциалах (режим *p*-допирования). В случае бензобистиазолов **Поли3.2c** и **Поли3.1c** при повышении потенциала рабочего электрода в интервале 0.3–0.9 В появляются две полосы, соответствующие поликатионному состоянию, при 1445 и 680 нм для полимера **Поли3.2c** и идентичные полосы при 1515 и 710 нм для **Поли3.1c**. Снятие приложенного потенциала приводит к быстрому восстановлению исходного спектра поглощения для обоих изомеров. После введения дополнительного электронноакцепторного фрагмента в центральную часть молекулы изменения в спектрах поглощения пленок **Поли3.16f**, **Поли3.17f** также наблюдаются при приложении потенциала выше 0.3 В. При увеличении потенциала рабочего электрода с 0.37 до 0.92 В для **Поли3.16f** и с 0.32 до 0.82 В для **Поли3.17f** наблюдается рост поглощения в области 1585 и 750 нм для **Поли3.16f** и идентичные полосы при 1575 и 710 нм для **Поли3.17f**.

В спектре поглощения **Поли3.16b** появляются две полосы поглощения при 690 нм и 1585 нм при изменении потенциала электрода с 0.72 до 1.17 В, при этом наблюдается смена цветов

пленки с красного на серо-коричневый (Рис. 7). В то же время пленка **Поли3.17b** на поверхности ИТО электрода изменяет свой цвет с ярко-красного на серый при возрастании электродного потенциала в интервале 0.67-1.17 В. При этом в спектре поглощения **Поли3.17b** также появляется две полосы при 730 нм и 1600 нм. Для полимерной пленки **Поли3.16g**, осажденной на ИТО электрод фиксируются две изобестические точки при 515 нм (0.37 В) и 545 нм (0.60 В). На вольтамперограмме соединения **Поли3.16e** фиксируются 2 ступени анодного окисления при +0.36 В и +0.60 В с некоторой долей обратимости. Для этой пленки можно проследить последовательную смену 3-х цветов с горчичного на коричневый, а затем на серо-синий. В то же время **Поли3.16d** меняет цвет с горчичного на серо-зеленый в области потенциалов 0.39-1.34 В (Рис. 7).

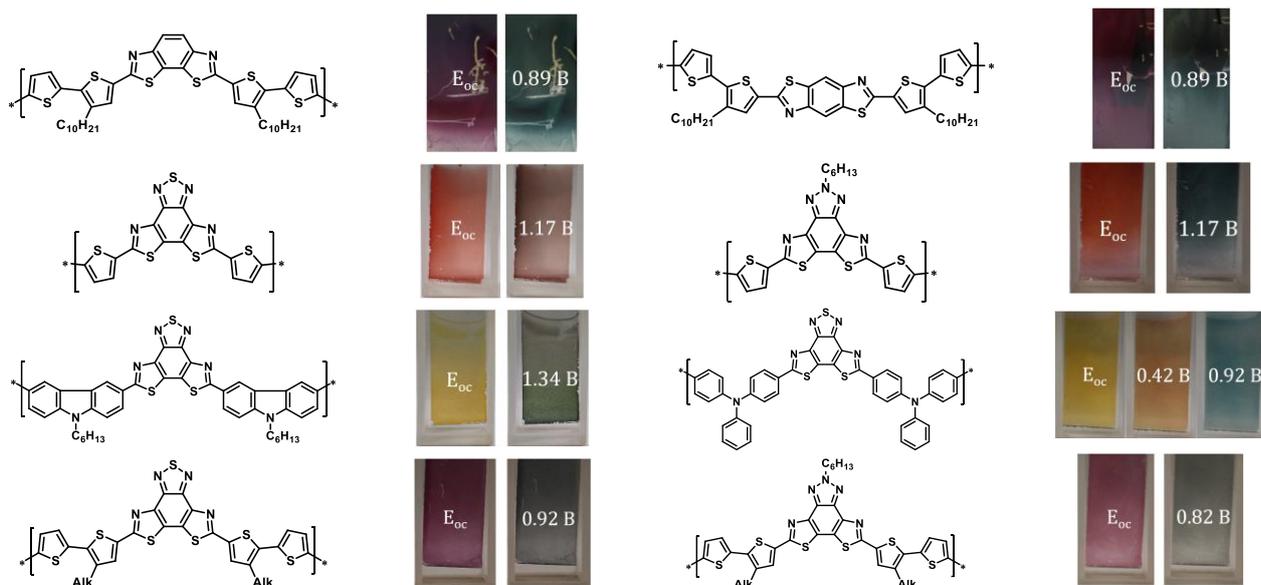


Рисунок 7 – Цветовые изменения тонких полимерных пленок **Поли3.2c**, **Поли3.1c**, **Поли3.16b,d,f,g**, **Поли3.17b,f**, зарегистрированные при повышении потенциала электрода.

Таблица 5. Оптический контраст ($\Delta T\%$), время отклика ($t^{95\%}$) и эффективность окраски (η) полимерных пленок **3.16-3.17**.

Полимер	$\max \lambda_{\text{abs}}$ (нм)	$\Delta T\%$ (%)	$t_{\text{ox}}^{95\%}$ (с)	$t_{\text{red}}^{95\%}$ (с)	ΔOD	Q_d (мКл·см ⁻²)	η (см ² ·Кл ⁻¹)
3.16b	480	5.7	5.40	0.83	0.29	3.66	79
	690	37.0	1.78	0.97	0.39	4.78	82
	1585	63.6	2.44	0.83	0.44	2.77	159
3.17b	510	31.4	1.33	0.61	0.55	2.54	217
	730	49.8	1.00	0.52	0.33	1.85	178
	1600	75.3	1.11	1.00	0.61	1.97	310
3.16d	440	5.6	0.75	0.45	0.06	3.97	15
	1265	20.4	0.70	0.94	0.10	2.42	41
3.16g (1250мВ)	470	16.4	3.38	0.51	0.12	2.09	57
	1540	32.8	0.45	0.47	0.17	1.86	91
3.16g (1500мВ)	470	26.4	1.02	0.46	0.17	2.11	81
	835	45.0	0.63	0.52	0.31	2.83	110
3.16f	550	25.0	1.04	0.50	0.68	1.53	444
	750	57.7	0.58	0.97	0.62	1.55	400
	1585	83.9	1.26	1.01	0.79	2.04	387
3.17f	545	32.1	1.50	0.50	0.63	1.54	409
	710	41.2	0.66	0.90	0.54	1.30	416
	1575	79.6	1.02	0.96	0.73	1.37	533

Для полученных полимерных пленок также были определены оптический контраст ($\Delta T\%$), время отклика ($t^{95\%}$) и эффективность окраски (η). Значение $\Delta T\%$ представляет собой процентное изменение пропускания пленки между различными окислительно-восстановительными состояниями на данной длине волны. Значение $t^{95\%}$ было определено как время, необходимое для 95% оптического переключения между нейтральным и окисленным состояниями. Эффективность окраски η – это изменение оптической плотности (OD) по отношению к заряду, потребляемому на единицу площади электрода (Q_d) (Таблица 5). Полученные пленки показали хорошие электрохромные характеристики. Например, для соединения **3.16f** в ближнем ИК диапазоне (1585 нм) переключение между окисленным и восстановленным состоянием занимало 1 с, а оптический контраст достигал 83.9%. Наилучшую эффективность окраски η демонстрируют бензобистиазолы **Поли3.17b**, **3.16f** и **3.17f**. Сравнение значений $\Delta T\%$ внутри пар этих соединений показывает, что увеличение количества тиофеновых колец улучшает оптический контраст в видимой области. Благодаря высокому контрасту в видимом диапазоне и хорошей электрохимической стабильности полученные полимерные пленки являются возможными кандидатами для применения в качестве компонентов электрохромных устройств.

Основные результаты и выводы

1. Разработан новый подход к синтезу конденсированных производных бензо[*b*]тиофен-2-карбоксилатов, основанный на иодпрототируемой фотоциклизации эфиров 4,5-диарилзамещенных тиофен-2-карбоновых кислот, доступных реакцией Фисельмана из 3-хлоракиралальдегидов и эфиров тиогликолевой кислоты.
2. На основе конденсированных производных бензо[*b*]тиофена и их предшественников синтезированы ансамбли сопряженных гетероциклов «донор-акцептор-донор», содержащие в качестве акцепторного фрагмента 1,3,4-оксадиазол и 1,3,4-тиадиазол. Показано, что при переходе от производных 2,3-диарилзамещенных тиофенов к конденсированным производным бензо[*b*]тиофена растет квантовый выход люминесценции и уменьшается ширина энергетической щели сопряженной системы. Замена 1,3,4-тиадиазола на 1,3,4-оксадиазол, а также арильного заместителя на алкильный в положении С(3) тиофенового ядра приводит к росту квантового выхода и увеличению и ширины энергетической щели.
3. Установлено, что Pd-катализируемая циклизация 5-иод-4-(арилоксиметил)тиофен-2-карбальдегидов протекает с большими выходами 4*H*-тиено[3,2-*c*]хромен-2-карбальдегидов при наличии в бензольном ядре донорных заместителей, а фотоциклизация – в случае акцепторных заместителей. Разработан фотохимический способ получения 4*H*-тиено[3,2-*c*]хроменов, изучены их фотофизические свойства. Показано, что эти соединения могут быть использованы в качестве красителей для скрытного маркирования.
4. Разработан способ получения бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазолов, а также ранее неизвестных бистиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-*c*][1,2,5]тиадиазолов и -[1,2-*d*][1,2,3]триазолов, основанный на окислительной фотоциклизации соответствующих бистиамоидов в присутствии хлоранила.
5. Изучены фотофизические, электрохимические и электронные свойства 2,7-дизамещенных бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазолов, а также 5,8-дизамещенных бистиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]-бензо[1,2-*c*][1,2,5]тиадиазолов и бензо[1,2-*d*][1,2,3]триазолов, выявлены закономерности «структура – свойство». Показано, что ширина энергетической щели для соединений с одинаковыми заместителями падает в ряду бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазол > бистиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-*d*][1,2,3]триазол > бистиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]-бензо[1,2-*c*][1,2,5]тиадиазол.
6. Изучены спектроэлектрохимические свойства полимерных пленок 2,7-дизамещенных бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазолов, а также 5,8-дизамещенных бистиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]-бензо[1,2-*c*][1,2,5]тиадиазолов и бензо[1,2-*d*][1,2,3]триазолов, осажденных на ИТО электроды. Полимерные пленки этих соединений изменяют окраску при изменении приложенного электрического потенциала, обладают хорошей электрохимической стабильностью и высокой контрастностью, что делает их перспективными кандидатами для применения в электрохромных устройствах.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. **Ulyankin E. B.** A Simple and Efficient Synthesis of Fused Benzo[*b*]thiophene Derivatives / **E. B. Ulyankin**, A. S. Kostyuchenko, S. A. Chernenko, M. O. Bystrushkin, A. L. Samsonenko, A. L. Shatsauskas, A. S. Fisyuk // *Synthesis*. – 2021. – Vol. 53. – P. 2422–2434.
2. **Ulyankin E. B.** Photochemical Synthesis of 4*H*-Thieno[3,2-*c*]chromene and Their Optical Properties / **E. B. Ulyankin**, Yu. P. Bogza, A. S. Kostyuchenko, S. A. Chernenko, A. L. Samsonenko, A. L. Shatsauskas, V. L. Yurpalov, A. S. Fisyuk // *Synlett*. – 2021. – Vol. 32. – P. 790–794.
3. Kostyuchenko A. S. Photochemical Synthesis and Electrochemical and Photophysical Properties of 2,7-Diarylbenzo[1,2-*d*:4,3-*d'*]bis(thiazoles) / A. S. Kostyuchenko, **E. B. Uliankin**, A. J. Stasyuk, A. L. Samsonenko, T. Yu. Zheleznova, A. L. Shatsauskas, A. S. Fisyuk // *J. Org. Chem.* – 2022. – Vol. 87. – P. 6657–6667.
4. **Uliankin E. B.** The effect of electron-donating moiety structure on the electrochemical and photophysical properties of dithiophene- and naphtho[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene-substituted 1,3,4-oxadiazoles and 1,3,4-thiadiazoles / **E. B. Uliankin**, A. S. Kostyuchenko, A. S. Fisyuk // *Chem. Heterocycl. Compd.* – 2023. – Vol. 59. – P. 88–95.
5. Kostyuchenko A. S. Synthesis, Photophysical, and (Spectro)Electrochemical Properties of New Benzo[1,2-*c*][1,2,5]thiadiazoles and Benzo[1,2-*d*][1,2,3]triazoles Fused with Two Thiazole Rings / A. S. Kostyuchenko, **E. B. Uliankin**, A. J. Stasyuk, T. Yu. Zheleznova, A. S. Fisyuk // *J. Org. Chem.* – 2023. – Vol. 88. – P. 5875–5892.
6. **Uliankin E. B.** Synthesis and Photophysical and Electrochemical Properties of Conjugated Donor–Acceptor–Donor Systems Based on 1,3,4-Thiadiazole and Fused Naphtho[2,1-*b*]thiophene Derivatives / **E. B. Uliankin**, A. S. Kostyuchenko, A. S. Fisyuk // *Russ. J. Org. Chem.* – 2024. – Vol. 60. – P. 1638–1646.

Тезисы докладов:

7. **Ульянкин Е. Б.** Синтез нафто[2,1-*b*;3,4-*b'*]бифиофенкарбоксилатов фотохимическим методом / **Е. Б. Ульянкин**, А. С. Костюченко, А. С. Фисюк // *Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства: материалы 7-й междунар. науч.-техн. конф.* – Омск: ОмГТУ. – 2017. – С. 58 (устный доклад).
8. **Ульянкин Е. Б.** Фотохимический синтез замещенных нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]бифиофен- и фенантро[9,10-*b*]тиофенкарбоксилатов / **Е. Б. Ульянкин**, А. С. Костюченко, В. Ю. Шувалов, А. С. Фисюк // *Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства: материалы 8-й междунар. науч.-техн. конф.* – Омск: ОмГТУ. – 2018. – С. 41 (устный доклад).
9. **Ульянкин Е. Б.** Синтез эфиров нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]бифиофен-2-карбоновых кислот / **Е. Б. Ульянкин**, А. С. Костюченко, А. С. Фисюк // *Всерос. молодежная школа-конф. «Актуальные проблемы органической химии»* – Шерегеш. – 2018. – С. 178 (стендовый доклад).
10. **Ульянкин Е. Б.** Фотохимический синтез конденсированных тиофенсодержащих структур / **Е. Б. Ульянкин**, М. О. Быструшкин, Д. Р. Абайдулина, А. С. Костюченко, А. С. Фисюк // *Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства: материалы 9-й междунар. науч.-техн. конф.* – Омск: ОмГТУ. – 2019. – С. 49 (устный доклад).
11. **Ulyankin E.** Synthesis of fused benzo[*b*]thiophene derivatives / **E. Ulyankin**, A. Kostyuchenko, A. Shatsauskas, M. Bystrushkin, A. Fisyuk // 9-ая Международная конференция по органической электронике ORGEL-2019. – Новосибирск. – 2019. – С. 82 (стендовый доклад).
12. **Ульянкин Е. Б.** Фотохимический синтез производных 4*H*-тиено[3,2-*c*]хромена / **Е. Б. Ульянкин**, А. С. Костюченко, С. А. Черненко, А. С. Фисюк // *Техника и технология*

нефтехимического и нефтегазового производства: материалы 10-й междунар. науч.-техн. конф. – Омск: ОмГТУ. – 2020. – С. 50-51 (устный доклад).

13. **Ulyankin E. B.** Photochemical synthesis of 4*H*-thieno[3,2-*c*]chromene derivatives / **E. B. Ulyankin**, A. S. Kostyuchenko, Yu. P. Bogza, S. A. Chernenko, A. S. Fisyuk // 6-ая Международная осенняя школа по Органической Электронике (IFSOE-2020). – Москва. – 2020. – С. 99 (стендовый доклад).

14. **Ульянкин Е. Б.** Фотохимический синтез 4*H*-тиено[3,2-*c*]хромен-2-карбальдегидов / **Е. Б. Ульянкин**, А. С. Костюченко, С. А. Черненко, А. С. Фисюк // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства: материалы 11-й Междунар. науч.-техн. конф. – Омск: ОмГТУ. – 2021. – С. 214–215 (устный доклад).

15. **Ульянкин Е. Б.** Синтез конденсированных тиофен-2-карбоксилатов фотохимическим методом / **Е. Б. Ульянкин**, А. С. Костюченко, С. А. Черненко, А. С. Фисюк // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства: материалы 11-й Междунар. науч.-техн. конф. – Омск: ОмГТУ. – 2021. – С. 220–221 (устный доклад).

16. **Ульянкин Е. Б.** Кинетические исследования процесса фотосинтеза замещенных 4*H*-тиено[3,2-*c*]хроменов / **Е. Б. Ульянкин**, А. С. Костюченко, И. С. Власов, А. С. Фисюк // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства: материалы 12-й Междунар. науч.-техн. конф. – Омск: ОмГТУ. – 2022. – С. 211–212 (стендовый доклад, устный доклад).

17. **Ульянкин Е. Б.** Фотохимический синтез 2-функциональнозамещенных 4*H*-тиено[3,2-*c*]хроменов / **Е. Б. Ульянкин**, А. С. Костюченко, А. С. Фисюк // Всероссийский конгресс по химии гетероциклических соединений «KOST-2021»: Сборник тезисов. – Сочи. – 2021. – С. 293 (стендовый доклад).

18. Костюченко А. С. Новые подходы к синтезу конденсированных производных тиофена и тиазола / А. С. Костюченко, **Е. Б. Ульянкин**, А. Л. Самсоненко, А. С. Фисюк // VII Всероссийская конференция с международным участием «Техническая химия. От теории к практике». – Пермь. – 2022. – С. 208 (устный доклад).

19. **Ульянкин Е. Б.** Фотофизические и электрохимические свойства симметрично замещенных 1,3,4-тиадиазолов / **Е. Б. Ульянкин**, А. С. Костюченко, А. С. Фисюк // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства: материалы 13-й Междунар. науч.-техн. конф. – Омск: ОмГТУ. – 2023. – С. 126 (устный доклад).

20. **Ульянкин Е. Б.** Фотохимический синтез и свойства производных бензо[1,2-*c*][1,2,5]тиадиазолов и бензо[1,2-*d*][1,2,3]триазолов конденсированных с двумя тиазольными циклами / **Е. Б. Ульянкин**, А. С. Костюченко, А. С. Фисюк // Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии. VII Всероссийская научная молодежная школа-конференция. – Новосибирск: ИК СО РАН. – 2023. – С. 115–116 (устный доклад).

21. **Ульянкин Е. Б.** Синтез, фотофизические и электрохимические свойства производных бензо[1,2-*c*][1,2,5]тиадиазолов и бензо[1,2-*d*][1,2,3]триазолов / **Е. Б. Ульянкин**, А. С. Костюченко, А. С. Фисюк // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства: материалы 14-й Междунар. науч.-техн. конф. – Омск: ОмГТУ. – 2024. – С. 180 – 181 (устный доклад).