

*На правах рукописи*

**Костюченко Анастасия Сергеевна**

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ  
ПОЛУПРОВОДНИКОВ - ПРОИЗВОДНЫХ 1,3,4-ОКСАДИАЗОЛА, 1,3,4-  
ТИАДИАЗОЛА И 1,2,4-ТРИАЗОЛА**

02.00.03 – Органическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2016

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского»

**НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:** доктор химических наук,  
профессор  
**Фисюк Александр Семёнович**

**ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:** **Бабаев Евгений Вениаминович**  
доктор химических наук, профессор,  
ФГБОУ ВО «Московский  
государственный университет имени М.В.  
Ломоносова», ведущий научный  
сотрудник кафедры органической химии

**Левит Галина Львовна**  
доктор химических наук, старший  
научный сотрудник, ФГБУН Институт  
органического синтеза им.  
И.Я. Постовского Уральского отделения  
Российской академии наук,  
ведущий научный сотрудник лаборатории  
асимметрического синтеза

**ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ:**

Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки  
Институт технической химии  
Уральского отделения Российской  
академии наук, г. Пермь

Защита состоится «6» июня 2016 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.08 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»: <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?d=51&rid=255762>

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2016 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,



Поспелова Татьяна Александровна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность и степень разработанности темы исследования** В последние два десятилетия сопряженные производные тиофена привлекают внимание исследователей по причине их уникальных электрических, оптических и электрохимических свойств. Они используются в качестве полупроводниковых материалов для производства светоизлучающих диодов (LED), полевых транзисторов (FETs), электрохимических сенсоров и других органических электронных устройств. Это семейство органических полупроводников особенно интересно потому, что специальными методами они могут быть нанесены со строго контролируемой надмолекулярной организацией. Эффективность использования этих материалов во многом определяется положением граничных орбиталей молекул органического полупроводника (ВЗМО и НСМО), а, следовательно, связанными с ними средством к электрону (EA) и потенциалом ионизации (IP). Поскольку эти два параметра определяют окислительно-восстановительный потенциал, спектральные, электронные и оптоэлектронные свойства, то их настройка имеет решающее значение при дизайне любого нового органического полупроводника.

Одним из возможных путей, позволяющих настраивать значения IP и EA для определенной прикладной задачи, является синтез сопряженных молекул донор-акцептор-донор (Д-А-Д), различающихся донорными и акцепторными фрагментами. К числу таких молекул относятся симметрично замещенные 1,3,4-тиадиазолы, 1,3,4-оксадиазолы и 1,2,4-триазолы, которые в качестве донорного фрагмента содержат битиенил или другие  $\pi$ -донорные гетероциклы. Люминесцентные свойства и устойчивость к окислению этих соединений превосходят соответствующие олиготиофены, а симметричное строение позволяет получать на их основе регулярные полимеры, что делает их перспективными материалами для органической электроники. Такие соединения известны на немногочисленных примерах, недостаточно изучены и труднодоступны. Поэтому разработка эффективных методов синтеза, изучение свойств и практического использования тиофен замещенных 1,3,4-тиадиазолов, 1,3,4-оксадиазолов и 1,2,4-триазолов является **актуальной задачей**.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ проект № 12-03-98013 р-сибирь-а "Синтез сопряженных гетероциклических систем - предшественников органических полупроводниковых материалов", проект № 15-43-04313 р-сибирь-а «Разработка полупроводниковых материалов для органической электроники на основе производных 2,2'-битиофен-5-карбоновых кислот», проект № 16-33-00340 мол\_а «Синтез новых органических полупроводников звездообразной и линейной архитектуры на основе производных 2,2'-битиофен-5-карбоновых кислот».

**Целью настоящего исследования является** разработка гибкого подхода к синтезу органических полупроводников - тиофензамещенных производных 1,3,4-тиадиазола, 1,3,4-оксадиазола и 1,2,4-триазола, изучение влияния их строения на электронные и оптические свойства, а также поиск в ряду этих соединений материалов, перспективных для органической электроники.

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

1. Разработать метод синтеза строительных блоков для получения органических полупроводников - производных 2,2'-битиофена, содержащих функциональную группу и алкильные (оксиалкильные) цепи.
2. Изучить химические превращения этих соединений с целью расширения системы сопряжения, изменения и введения функциональных групп.
3. На основе полученных строительных блоков разработать методы синтеза производных 1,3,4-тиадиазола, 1,3,4-оксадиазола и 1,2,4-триазола.
4. Выявить закономерности влияния структуры полученных органических

полупроводников на их электронные и оптические свойства.

5. Изучить возможность использования полученных полупроводников в электронных устройствах.

**Научная новизна:** На основе реакции Фиссельмана разработан метод синтеза эфиров 2,2'-битиофен-, 2,2':5',2''-тертиофен-, 2,2':5',2'':5'',2'''-кватертиофен-5-карбоновых кислот и эфиров 5-([1,1'-бифенил]-4-ил)тиофен-2-карбоновых кислот, содержащих длинные алкильные или оксиалкильные цепи.

Установлено, что эфиры 3-алкил-2,2'-битиофен-5-карбоновых кислот вступают в катализируемое палладием сочетание с арилбромидами(иодидами) по положению С-5'. Разработан способ получения эфиров 3-алкил-2,2'-битиофен-5-карбоновых, содержащих в положении С(5') арильный заместитель.

Разработан способ получения сопряженных систем - 2,2'-битиофен-5-, (2,2':5',2''-тертиофен)-5-, (2,2':5',2'':5'',2'''-кватертиофен)-5- и 5-([1,1'-бифенил]-4-ил)тиофен-2-дизамещенных 1,3,4-оксадиазолов, 1,3,4-тиадиазолов и N-арил-4Н-1,2,4-триазолов, 2,2'-би(1,3,4-оксадиазолов) или 2,2'-би(1,3,4-тиадиазолов).

Впервые осуществлен синтез звездообразных сопряженных систем - 1,3,5-трис(5-(3-децил-[2,2'-битиофен]-5-ил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил)бензола, 1,3,5-трис(5-(3-децил-[2,2'-битиофен]-5-ил)-1,3,4-тиадиазол-2-ил)бензола и их 5'-гексилзамещенных производных.

Систематически изучено влияние строения тиофензамещенных производных 1,3,4-тиадиазола, 1,3,4-оксадиазола и 1,2,4-триазола на их электронные и оптические свойства. Выявлены закономерности влияния природы центрального звена, заместителей, длины цепи сопряжения на оптические и электронные свойства.

**Теоретическая и практическая значимость** Разработан препаративный метод получения строительных блоков для синтеза органических полупроводников - эфиров 2,2'-битиофен-5-, 2,2':5',2''-тертиофен-5- и 5-([1,1'-бифенил]-4-ил)тиофен-2-карбоновых кислот, содержащих длинные алкильные или оксиалкильные цепи.

Разработан и реализован гибкий подход к синтезу растворимых люминесцентных органических полупроводников производных 1,3,4-тиадиазола, 1,3,4-оксадиазола и 1,2,4-триазола линейной и звездообразной архитектуры, представляющих интерес в качестве материалов для органической электроники.

Выявленные закономерности влияния строения на электронные и оптические свойства органических полупроводников могут быть использованы для синтеза материалов с заданными характеристиками.

Полученные органические полупроводники были использованы в качестве активных материалов для изготовления органических светодиодов.

**Методология и методы исследования** При выполнении настоящей работы использован комплекс современных методов синтетической органической химии. Для характеристики, установления строения полученных соединений применялись физические методы (спектроскопия ЯМР, ИК-, УФ-спектроскопия, флуориметрия, циклическая вольтамперометрия и др.).

**Положения, выносимые на защиту:**

- Методы синтеза функционально замещенных 2,2'-битиофенов, 2,2':5',2''-тертиофенов, 2,2':5',2'':5'',2'''-кватертиофенов, 5-(1,1'-бифенил]-4-ил)тиофенов, содержащих длинные алкильные цепи;

- Методы получения новых органических полупроводников - производных 1,3,4-оксадиазола, 1,3,4-тиадиазола, N-арил-4Н-1,2,4-триазола, 2,2'-би(1,3,4-оксадиазола) и 2,2'-би(1,3,4-тиадиазола);

- Результаты исследований влияния структуры органических полупроводников на их оптические и электронные свойства.

**Личный вклад автора** состоял в сборе, систематизации и анализе литературных данных о существующих методах получения и свойствах бис-(2,2'-битиен-5-ил)

замещенных ароматических систем, экспериментальных исследованиях, относящихся к синтезу, изучению строения и свойств полученных соединений. Автор принимал непосредственное участие в планировании экспериментов, написании научных статей и представлении полученных результатов на научных конференциях.

**Степень достоверности и апробация результатов** Материалы диссертации представлены на всероссийских и международных конференциях: II Всероссийской научной конференции с международным участием "Успехи синтеза и комплексообразования" (Москва, 2012), III, IV Международной конференции «Техническая химия. От теории к практике» (Пермь, 2012), Международной научной конференции «Новые направления в химии гетероциклических соединений» (Пятигорск, 2013), IV Всероссийской научной молодежной школе-конференции «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (Омск, 2014), Международном конгрессе по гетероциклической химии "KOST-2015" (Москва, 2015).

**Публикации** По теме диссертационной работы опубликовано 6 статей в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК для размещения материалов диссертаций, 9 тезисов докладов в материалах конференций.

**Структура и объем диссертации** Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения, списка литературы (148 наименований) и приложения. Работа изложена на 182 страницах машинописного текста, содержит 12 рисунков, 83 схем и 25 таблиц и приложение.

**Благодарность** Автор выражает особую благодарность Prof. A. Pron, Prof. M. Zagorska, (Warsaw University of Technology, Warsaw, Poland), W. Domagala, A. Kurowska (Silesian University of Technology, Gliwice, Poland), Т. Ю. Железновой (ФГБОУ ВПО «Омский государственный технический университет») за помощь при выполнении работы на различных её этапах.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **первой главе** приводится обзор литературных данных по методам синтеза 2,2'-битиен-5-ил замещенных ароматических систем донор-акцептор-донор (Д-А-Д), рассматриваются их оптические и электрохимические свойства. Во **второй главе** описаны результаты проведенных исследований. В **экспериментальной части** (глава 3) описаны объекты исследования, оборудование, реактивы, материалы, методы и методики проведения синтеза и физико-химических исследований.

### Глава 2. Синтез и свойства новых органических полупроводников - производных 1,3,4-оксадиазола, 1,3,4-тиадиазола и 1,2,4-триазола

#### 2.1 Синтез строительных блоков для получения органических полупроводников

Одним из путей получения низкомолекулярных полупроводников заключается в синтезе молекул, в которых центральное электроакцепторное звено имеет два битиофеновых заместителя. В литературе встречаются немногочисленные примеры такого рода соединений, содержащих 1,3,4-тиадиазольный, 1,3,4-оксадиазольный или тетразиновый циклы (схема 1).

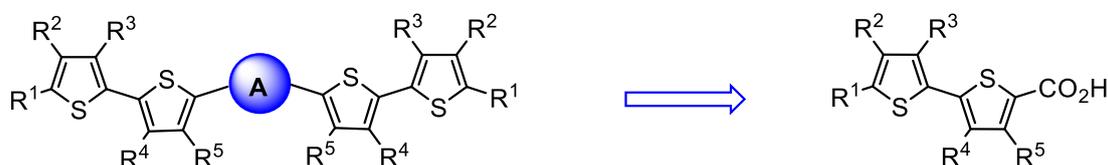


Схема 1

Эти соединения путем электрохимической или окислительной химической полимеризации (в случае  $R^1=H$ ) могут быть превращены в соответствующие сопряженные полимеры, которые также представляют интерес в качестве материалов для органической электроники. Их симметричная структура обеспечивает получение изотактического полимера, а наличие электродефицитного гетероцикла придает повышенную устойчивость к окислению. Алкильные боковые цепи делают эти сопряженные системы растворимыми в обычных органических растворителях, что важно с технологической точки зрения для изготовления электронных устройств. Удобными строительными блоками, на основе которых могли бы быть получены различные 2,2'-бителиофен дизамещенные гетероциклы, являются алкилзамещенные 2,2'-бителиофен-5-карбоновые кислоты. Однако известные методы синтеза этих соединений малоэффективны. Поэтому первым этапом наших исследований являлась разработка метода получения 2,2'-бителиофен-5-карбоновых кислот и их производных, содержащих длинные алкильные или оксиалкильные цепи.

### 2.1.1 Синтез эфиров (2,2'-бителиофен)-, (2,2':5',2''-тертилиофен)-, (2,2':5',2'':5'',2'''-кватертилиофен)-5-карбоновых кислот и 5-([1,1'-бифенил]-4-ил)тиофен-2-карбоновой кислоты

Большинство известных методов синтеза функционально замещенных 2,2'-бителиофенов, содержащих сольбилизирующие заместители (длинные алкильные или оксиалкильные цепи), основаны на реакциях кросс-сочетания. Они не лишены недостатков, таких как многостадийность процесса, использование дорогостоящих, труднодоступных или токсичных реагентов. Например, эфир 3-гексил-2,2'-бителиофен-5-карбоновой кислоты был получен пятистадийным синтезом исходя из 3-гексилтиофена. В свою очередь, 3-алкилтиофены получают из тиофена в три стадии (схема 2).

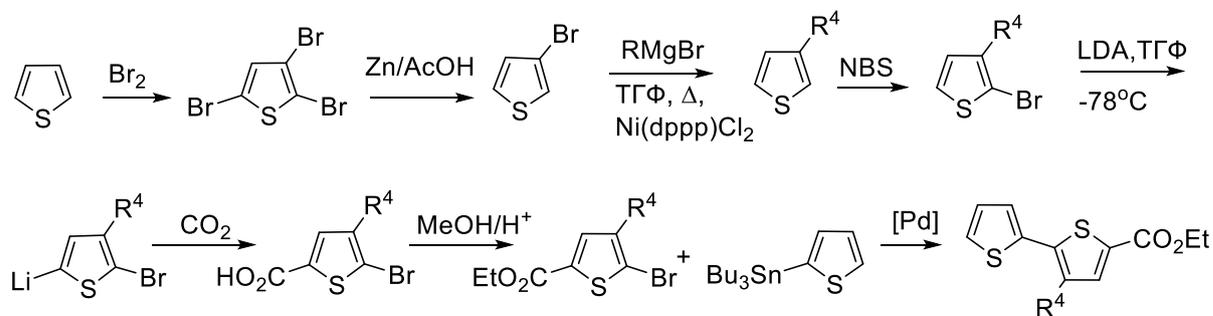


Схема 2

Для получения производных 2,2'-бителиофен-5-карбоновых кислот и родственных им соединений в настоящей работе была использована альтернативная стратегия, основанная на формировании тиофенового цикла реакцией Фиссельмана.

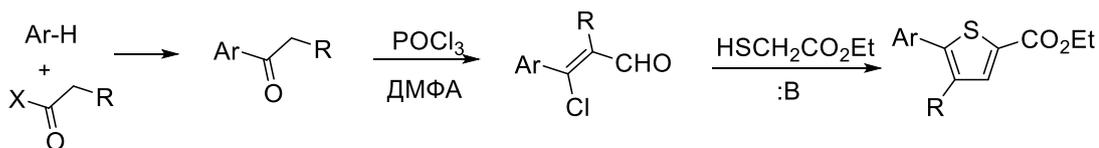


Схема 3

Преимущества такого подхода заключались в возможности получать 2,2'-бителиофен-5-карбоновые кислоты с различными заместителями в три стадии, исходя из доступных исходных соединений.

Для получения кетонов **6-9** использовали тиофен (**1**), тертиофен (**2**), 2-гексилтиофен (**3**), 2,2-битиофен (**4**). Ацилирование тиофена **1** и тертиофена **2** осуществляли взаимодействием с карбоновыми кислотами **5a,b,d-g** в присутствии трифторуксусного ангидрида. Выход соединений **6a,b,d-g** и **7d** составил 69-88% (схема 4). Для синтеза кетонов **6c, 8d, 9d** использовали тиофен **1**, 2-гексилтиофен **3** и битиофен **4**, а также хлорангидриды карбоновых кислот **5c,d** в присутствии четыреххлористого олова. Хлорангидриды получали действием на кислоты **5c,d** хлористого тионила и использовали без очистки (схема 4). Необходимо отметить, что метод «сложных ангидридов» в случае ацилирования  $\pi$ -избыточных систем приводил к более высоким выходам алкилтиенилкетонов. Выходы соединений **6c, 8d, 9d** составили 67-77%. Бифенилундецилкетон **10** был получен с выходом 60% из хлорангидрида лауриновой кислоты **5d** и бифенила в присутствии хлористого алюминия.

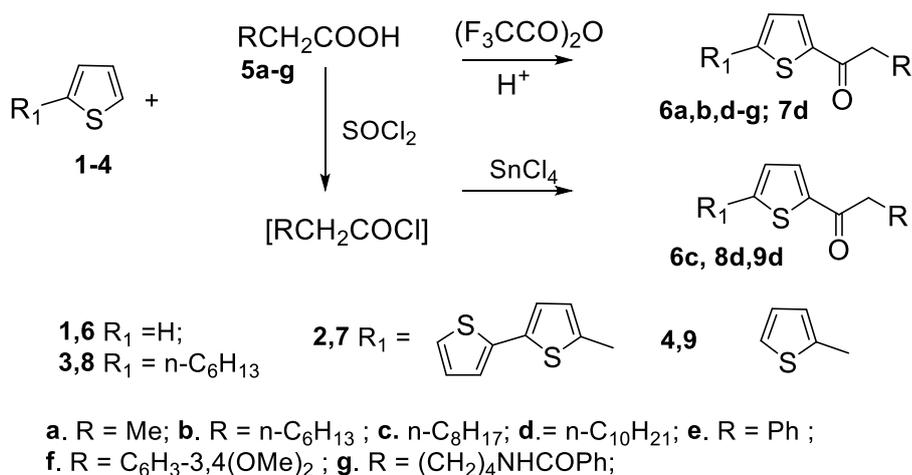
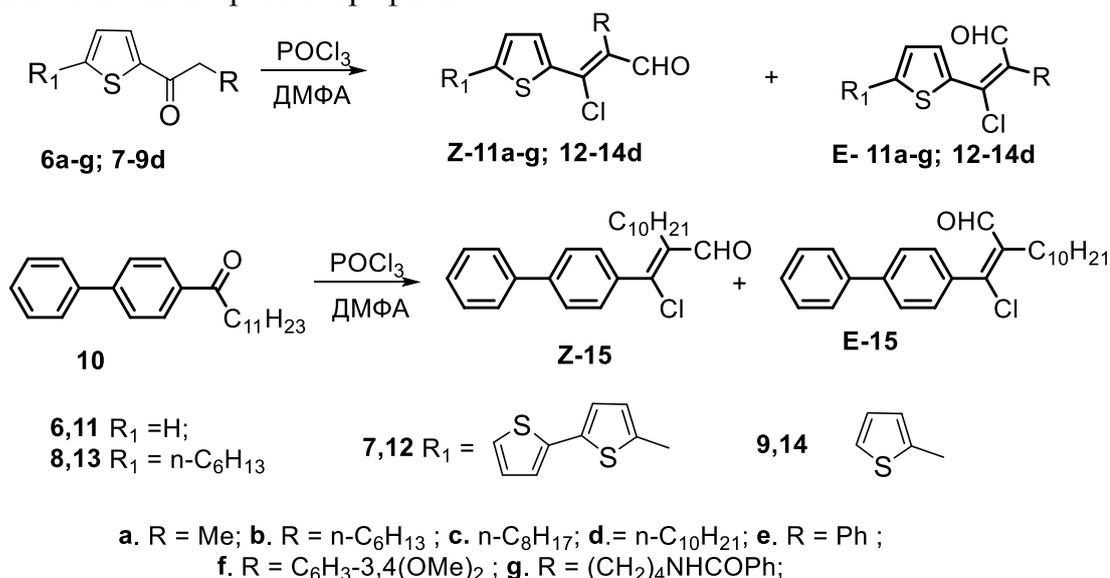


Схема 4

Кетоны **6a-g, 7-9d, 10** были введены во взаимодействие с оксихлоридом фосфора (V) в диметилформамиде. Продуктами этой реакции оказались смеси *Z*- и *E*-изомеров акриальдегидов **11a-g, 12-14d, 15** (схема 5), которые были очищены от примесей колоночной хроматографией.



N	11a	11b	11c	11e	11f	11g	11d	12d	13d	14d	15
Z/E:	16/84	20/80	19/81	27/73	32/68	17/83	17/83	10/90	17/83	14/86	22/78

Схема 5



Необходимо отметить, что увеличение количества основания приводило к понижению выхода целевого продукта.

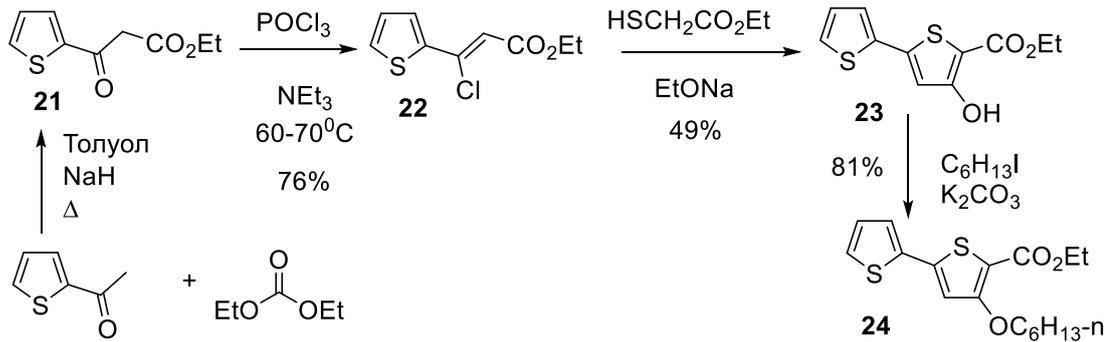


Схема 8

Также была изучена возможность использования реакции Фиссельмана для синтеза алкоксизамещенных эфиров 2,2'-бителиофен-5-карбоновых кислот. Показано, что в реакции этил 3-оксо-3-(2-тиенил) пропаноата **21** с POCl<sub>3</sub> образуется этил 3-хлор-3-(тиофен-2-ил)акрилат **22**, выход которого составил 76%. Взаимодействие соединения **22** с этилмеркаптоацетатом в основной среде привело к эфиру 4-гидрокси-[2,2'-бителиофен]-5-карбоновой кислоты **23** (схема 8). Однако в этом случае выход бителиофена **23** был несколько ниже (49%). Взаимодействием соединения **23** с гексилиодидом в присутствии *трет*-бутоксиде калия был получен этил 4-(гексилокси)-2,2'-бителиофен-5-карбоксилат **24** с выходом 81% (схема 8). Строение соединений **21-24** подтверждено данными элементного анализа, спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и ИКС.

### 2.1.2 Синтез этиловых эфиров 3-децил-5'-арил-2,2'-бителиофен-5-карбоновых кислот

Известно, что тиофены, содержащие акцепторные заместители в положении С-2, с арилгалогенидами в присутствии ацетата палладия подвергаются арилированию по типу реакции Хека. Аналогичные превращения в ряду производных 2,2'-бителиофен-5-карбоновых кислот не известны. С целью синтеза эфиров 5'-арилзамещенных 2,2'-бителиофен-5-карбоновых кислот было изучено взаимодействие соединения **16d** с арилгалогенидами: йодбензолом (**25**), 1-бромнафталином (**26**), 9-бромантраценом (**27**) и 1-бромпиреном (**28**).

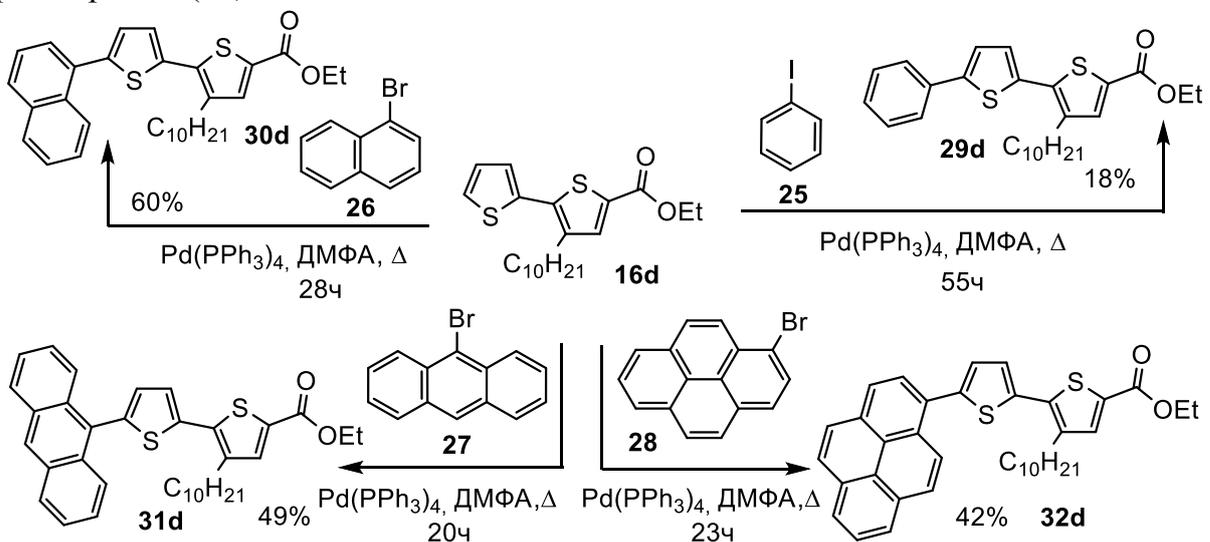


Схема 9

Попытки осуществить реакцию в аналогичных условиях при нагревании субстратов в диметилацетамиде в присутствии  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , приводили к трудноразделимой смеси продуктов. Замена основания на  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , использование  $\text{P}(\text{Ph})_3$  в качестве лиганда также не привели к желаемому результату. Лучшие результаты были получены при использовании тетраакис(трифенилфосфин)палладия (0) и  $\text{AcOK}$  при нагревании в ДМФА (схема 9). Полноту протекания реакции контролировали методом ТСХ по исчезновению пятна исходного соединения **16d**. Продолжительность реакции составляла 20-55 ч. Выход продуктов арилирования **29-32d** зависел от исходного арилгалогенида. При использовании в качестве арилирующего агента йодбензола был получен самый низкий выход продукта **29d** (18%). Для соединений **30-32d** выходы лежали в пределах 42-60%. Соединения **29-32d** очищали колоночной хроматографией, строение устанавливали элементным анализом и методами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и ИКС.

В работе также была изучена реакция 2,2'-битиофена **4** с эфиром 5'-бром-3-децил-2,2'-битиофен-5-карбоновой кислоты **33d**, полученным взаимодействием NBS и соединения **16d**. Реакцию проводили в условиях, аналогичных синтезу соединений **29-32d**. Этиловый эфир 3-децил-2,2':5',2'':5'',2''':5'''-кватертиофен-5-карбоновой кислоты **17d** был получен с низким выходом (25%). Кроме этого, был выделен продукт гомосочетания соединения **33d** - диэтиловый эфир 3,3'''-дидецил-[2,2':5',2'':5'',2''':5'''-кватертиофен]-5,5'''-дикарбоновой кислоты **34d** с выходом 19%.

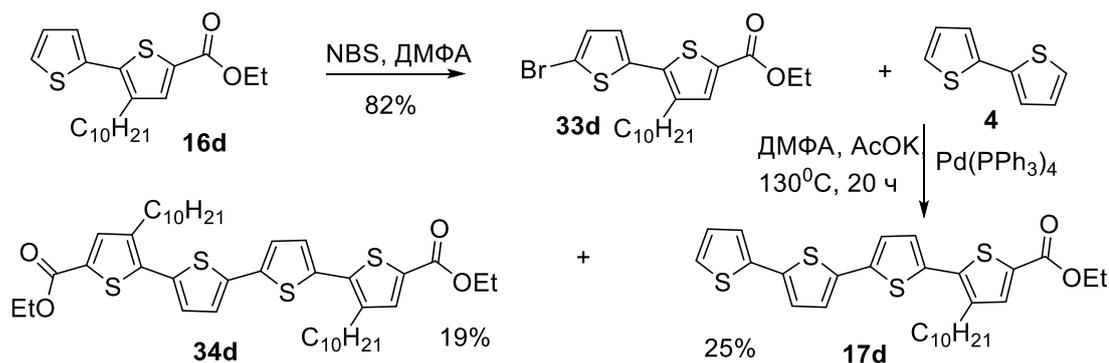


Схема 10

### 2.1.3 Синтез эфиров 5'-гетарилзамещенных 3-алкил-2,2'-битиофен-5-карбоновых кислот

Помимо реакций кросс-сочетания, сопряженная система 3-алкил-2,2'-битиофен-5-карбоновых кислот может быть расширена путем введения в положение С-5' функциональной группы и построения на ее основе гетероцикла. С этой целью было изучено формилирование эфира 3-алкил-2,2-битиофен-5-карбоновых кислот **16b,d** действием диметилформамида и хлорокиси фосфора (V). Реакцию проводили при температуре  $90-95^\circ\text{C}$  в токе азота в течение 5 ч. Выходы соединений **35b** и **35d** составили 63 и 75% (схема 11). Альдегидная группа 5'-формил-3-децил-2,2'-битиофен-5-карбоксилата **35d** при обработке йодом в аммиачном растворе при комнатной температуре с хорошим выходом превращалась в нитрил **36d**. Реакцией азидата натрия с нитрилом **36d** был получен тетразол **37d** с выходом 89% (схема 11). Строение всех соединений подтверждено данными элементного анализа и спектроскопией ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , а также данными ИК спектров.

Квантовый выход электролюминесценции для обычных люминофоров не может превышать 25%. Применение люминесцентных комплексов металлов позволяет обойти это ограничение и повысить квантовый выход электролюминофора. Одними из наиболее популярных лигандов, используемых в синтезе таких комплексов,

являются производные 2,2':6',2''-терпиридина, способные образовывать прочные люминесцентные комплексы с лантаноидами. Эта особенность терпиридинов делает их востребованными материалами для получения сенсоров, солнечных батарей, органических светодиодов. Для синтеза 2,2':6',2''-терпиридина **40b** в работе использовали реакцию Крэнке (схема 11).

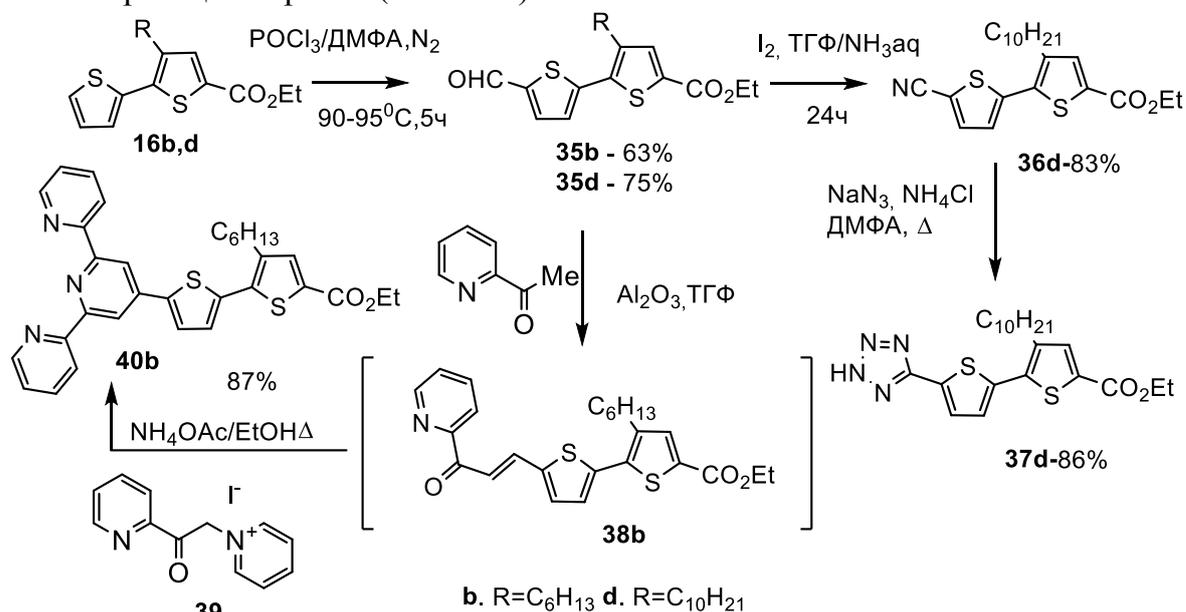


Схема 11

С этой целью из соединения **35b** и 2-ацетилпиридина был получен  $\alpha,\beta$ -ненасыщенный кетон **38b**. Катализатором кротоновой конденсации для предотвращения гидролиза эфира служил оксид алюминия.  $\alpha,\beta$ -Ненасыщенный кетон **38b** без выделения был введен в реакцию с пиридиновой солью **39** и ацетатом аммония при нагревании. Выход продукта реакции **40b** составил 87%. Строение соединения **40b** подтверждено данными элементного анализа и спектроскопией ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C и ИКС.

#### 2.1.4 Синтез эфиров 3,3''-дидецил-2,2':5',2''-тертиофен-5,5''-дикарбоновой кислоты и 3,3''-дидецил-2,2':5',2''-тертиофен-5-карбоновой кислоты

Алкилзамещенные тертиофен-5,5''-дикарбоновые кислоты являются строительными блоками для получения сопряженных полимеров. Их синтез, построенный на реакциях кросс-сочетания, так же как и 2,2'-бифтиофенкарбоновых кислот, не рационален. В данной работе изучена возможность синтеза этих соединений исходя из эфира 3-децил-2,2'-бифтиофен-5-карбоновой кислоты **16d**. С этой целью был получен этил 3-децил-5''-додеканоил-2,2'-бифтиофен-5-карбоксилат **41**. Необходимо отметить, что метод сложных ангидридов, используемый для получения тиенилкетонов **16**, в этом случае результатов не дал. Из реакционной смеси было выделено исходное соединение.

Ацилирование эфира **16d** удалось осуществить хлорангидридом лауриновой кислоты в присутствии четыреххлористого олова в хлорбензоле при комнатной температуре с выходом 62%. Кетон **41d** был введен в реакцию Вильсмейера-Хаака-Арнольда. Продуктом этой реакции являлась смесь Z- и E-изомеров **42d** (18/82), полученная с суммарным выходом 76%. Смесь Z,E-изомеров **42d** реакцией с эфиром тиогликолевой кислоты в присутствии этилата натрия, при нагревании была превращена в диэтиловый эфир 3,3''-дидецил-2,2':5',2''-тертиофен-5,5''-дикарбоновой кислоты **43d**. Выход соединения **43d** составил 63%.

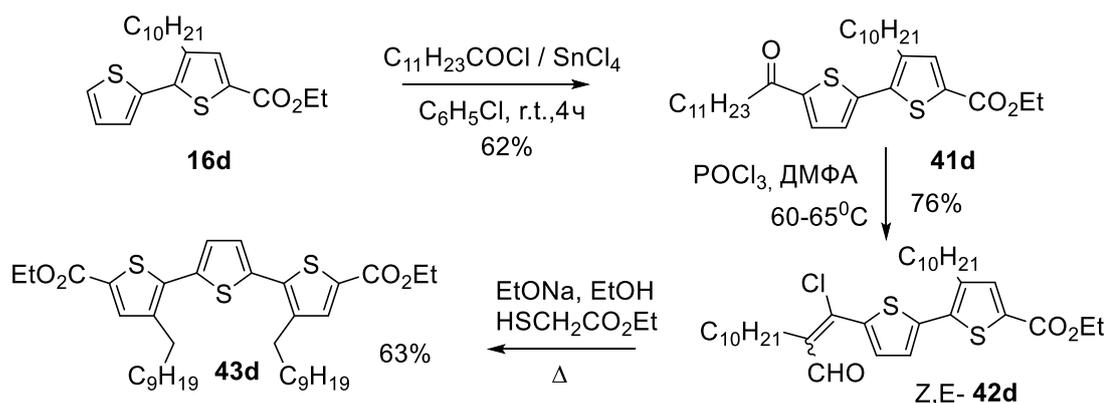


Схема 12

На основе 3-децил-5'-додеканоил-2,2'-бифтиофен-5-карбоновой кислоты **41d** была изучена возможность синтеза 3,3''-дидецил-2,2':5',2''-терфтиофен-5-карбоновой кислоты **47d** (схема 13). Для этого соединение **41d** подвергали гидролизу в спиртовом растворе щелочи, а затем полученную карбоновую кислоту **44d** декарбоксилировали, нагревая с порошком меди в изохинолине. Выходы кислоты **44d** и кетона **45d** составили 82 и 62%, соответственно.

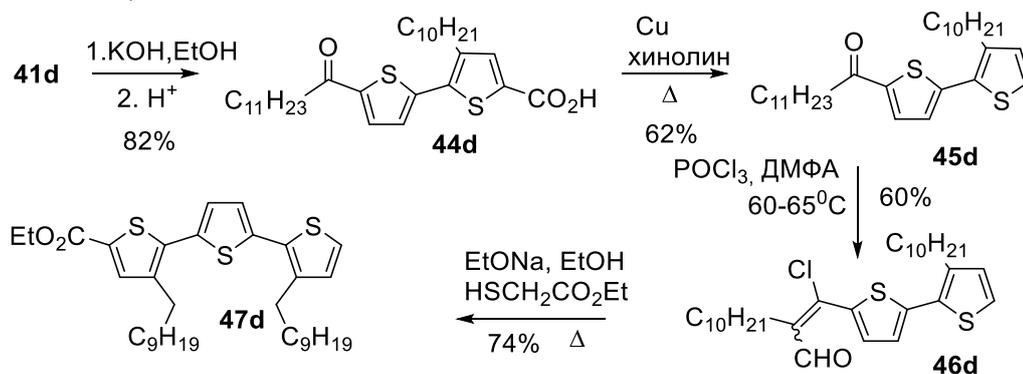


Схема 13

Действием реагента Вильсмейера на кетон **45d** была получена смесь Z,E изомеров соединения **46d** с выходом 60%, которая при нагревании с эфиром тиогликолевой кислоты в присутствии этилата натрия превращалась в этиловый эфир 3,3''-дидецил-2,2':5',2''-терфтиофен-5-карбоновой кислоты **47d**. Выход соединения **47d** составил 74% (схема 13).

Строение всех полученных соединений подтверждено элементным анализом, спектроскопией ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) и данными ИКС.

## 2.2 Синтез органических полупроводников

### 2.2.1 Синтез линейных сопряженных бис(2,2'-бифтиофен-5-ил) замещенных гетероциклических систем донор-акцептор-донор

Строительные блоки **16a-g**, **17-19d**, **29-32d**, **47d** были использованы для синтеза замещенных 1,3,4-оксадиазолов, 1,3,4-тиадиазолов и 1,2,4-триазолов, представляющих интерес в качестве полупроводниковых материалов. Изменяя природу центрального звена сопряженной молекулы органического полупроводника, рассчитывали повлиять на его электронные и оптические свойства. Известно, что 1,3,4-оксадиазолы, 1,3,4-тиадиазолы и 1,2,4-триазолы могут быть образованы из диацетилгидразинов. С целью синтеза этих соединений щелочным гидролизом эфиров **16a-g**, **17-19d**, **29-32d**, **47d** были получены карбоновые кислоты **48a-g**, **49-56d**, а нагреванием соединений **16c,d,18d,19d,47d** с гидразин-гидратом - гидразиды **57c**, **57-60d** (схема 14).

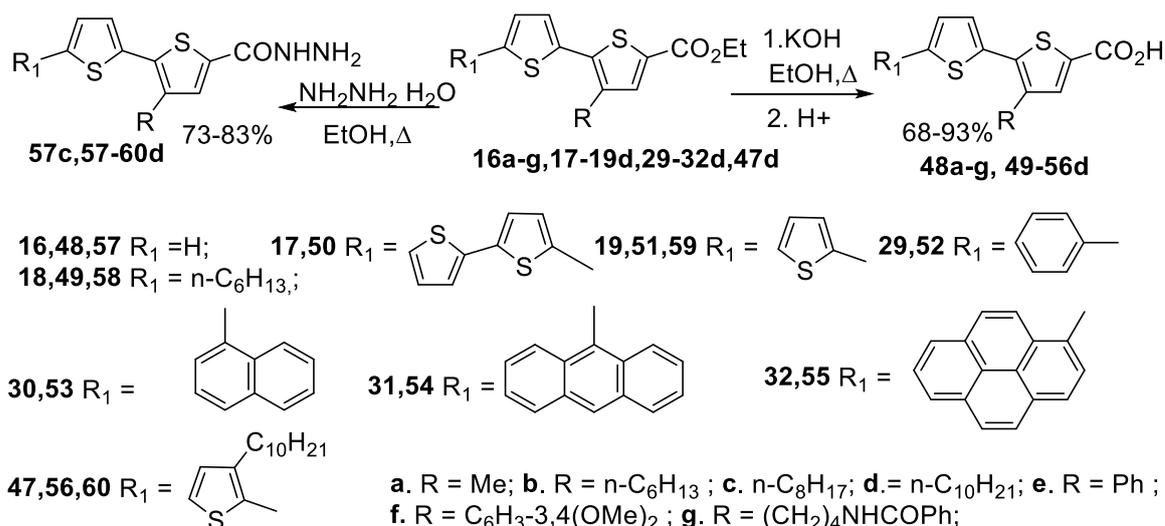


Схема 14

Синтез диацилгидазинов проводили двумя методами. В первом случае (метод А) кислоты **48d**, **49d**, **51d**, **56d** вводили в реакцию с гидразидами **57-60d** в присутствии  $N,N'$ -дициклогексилкарбодиимида при комнатной температуре. Продукты **61d**, **62d**, **64d**, **69d** были получены с выходами 60-78%. Второй путь (метод Б) заключался во взаимодействии хлорангидридов кислот **50**, **52-55d** с гидразин дигидрохлоридом в присутствии пиридина.

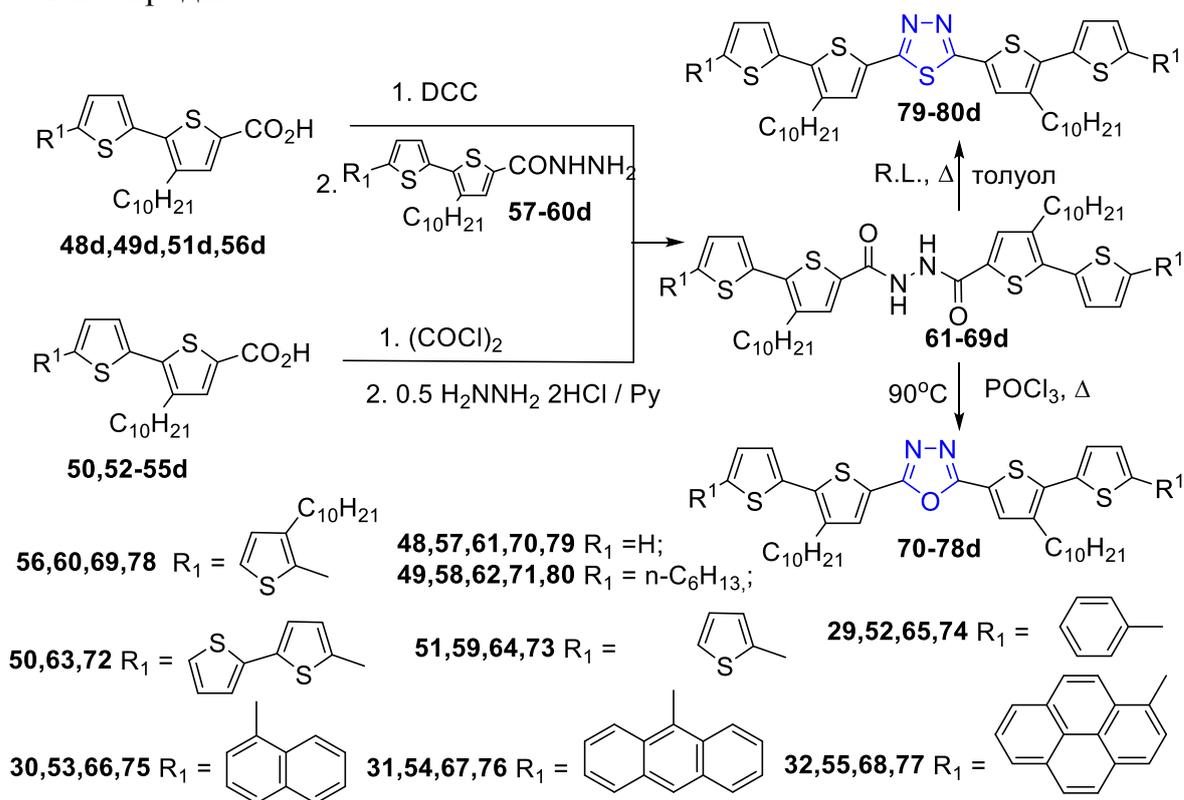


Схема 15

Нагреванием диацилгидразинов **61-69d** с хлорокисью фосфора были синтезированы 1,3,4-оксадиазолы **70-78d**. Выходы продуктов **70d**, **71d**, **73-78d** составили 65-92% после очистки колоночной хроматографией. Невысокий выход (10%) наблюдался только в случае 1,3,4-оксадиазола **72** из-за его низкой стабильности. Нагревание в толуоле соединений **61d** и **62d** с реагентом Лавессона

приводило к образованию 1,3,4-тиадиазолов **79d**, **80d** с хорошими выходами (71-85%) (схема 15).

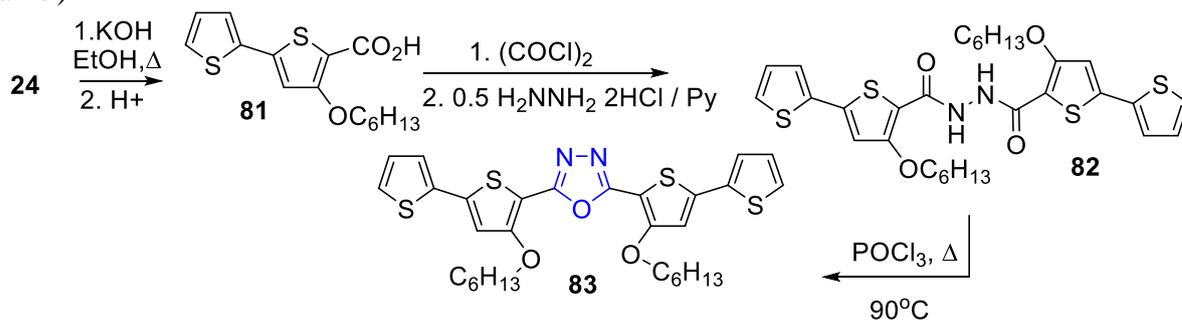
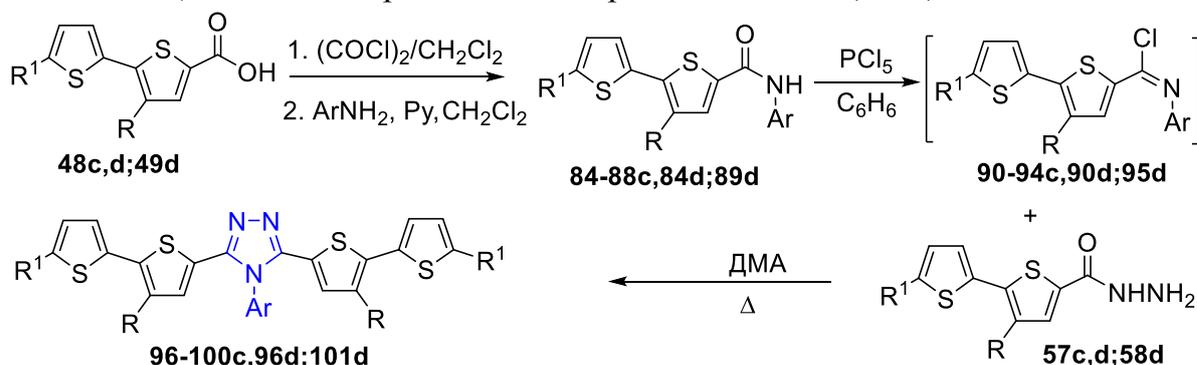


Схема 16

Аналогичным образом из эфира 4-(гексилокси)-2,2'-бителиофен-5-карбоновой кислоты **24** была получена соответствующая карбоновая кислота **81**, а на ее основе диацетилгидразин **82** и 2,5-бис(4-(гексилокси)-[2,2'-бителиофен]-5-ил)-1,3,4-оксадиазол **83** (схема 16).

В то же время 3,5-бис(3-децил-2,2'-бителиофен-5-ил)-4-фенил-4Н-1,2,4-триазол не удалось получить при взаимодействии диацетилгидразина **61d** с  $O=P(NHPh)_3$ . Основным продуктом реакции в этом случае являлся 1,3,4-оксадиазол **70d**. Нагревание оксадиазола **70d** с анилином в течение 6 ч также не приводило к образованию нового продукта. Поэтому были изучены альтернативные подходы (схема 17), позволившие получить 3,5-бис(3-алкил-2,2'-бителиофен-5-ил)-4-арил-4Н-1,2,4-триазолы **96-100c**, **96d**, **101d**. Реакция ароматических аминов с хлорангидридами, полученными из карбоновых кислот **48c**, **48d**, **49d** и оксалилхлорида, привела к образованию амидов **84-88c**, **84d**, **89d**, которые затем, взаимодействием с  $PCl_5$ , были превращены в 3-децил-N-арил-2,2'-бителиофен-5-карбоксимидоилхлориды **90-94c**, **90d**, **95d** и без дополнительной очистки введены в реакцию с гидразидами **57c**, **57d**, **58d**. Продуктами этой реакции, полученными с выходом 30-62%, являлись 4-арил-4Н-1,2,4-триазолы **96-100c**, **96d**, **101d**.



**48,57,84-88,90-94,96-100**  $R_1 = H$ ; **49,58,89,95,101**  $R_1 = n-C_6H_{13}$ ; **c.**  $R = n-C_8H_{17}$ ; **d.**  $R = n-C_{10}H_{21}$

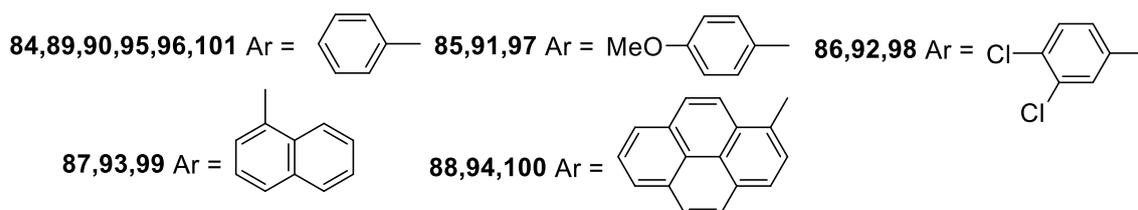


Схема 17

Другой подход был основан на взаимодействии диацетилгидразина **61d** с  $PCl_5$  и последующим действием анилина на образующийся в результате этого бисимидоилхлорид **102d**. В этом случае выход 3,5-бис(3-децил-2,2'-бителиофен-5-ил)-4-

фенил-4Н-1,2,4-триазола **96d**, в пересчете на соединение **61d**, оказался низким (17%) (Схема 18).

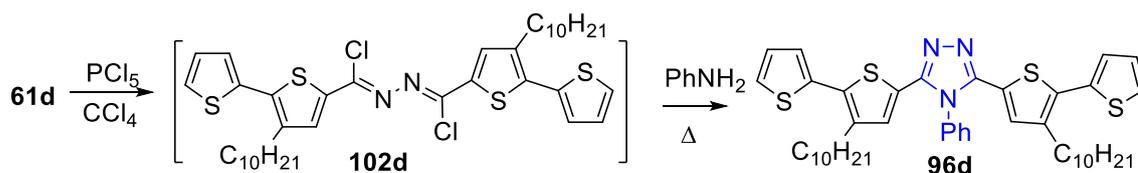


Схема 18

Строение полученных соединений подтверждено данными элементного анализа, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и ИКС. Аналогичным образом из гидразин дигидрохлорида в присутствии пиридина и 5-бифен-4-илтиофен-2 карбоновой кислоты **103**, полученной гидролизом эфира **20**, был осуществлен синтез диацилгидразина **104** с выходом 59%.

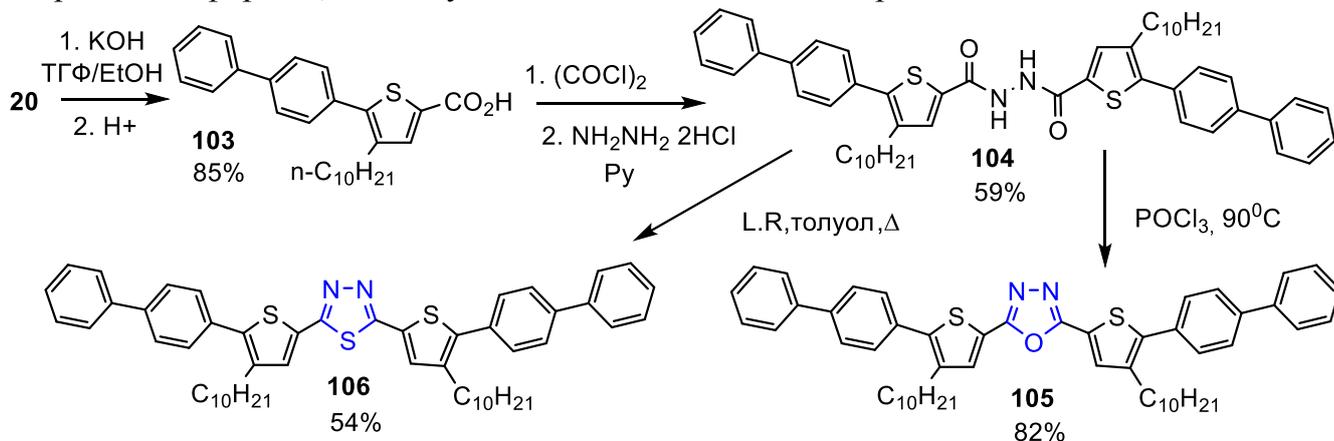


Схема 19

Карбоксильную группу кислоты **103** перед синтезом диацилгидразина **104** активировали действием оксалилхлорида. Соединение **104** реакцией с  $\text{POCl}_3$  или реагентом Лавессона было превращено в 1,3,4-оксадиазол **105** и 1,3,4-тиадиазол **106** с выходами 54 и 82% (Схема 19). Необходимо отметить, что попытки провести гидразинолиз эфира **20** в спиртовом растворе гидразина оказались неудачными. Реакция протекала крайне медленно, по-видимому, вследствие его плохой растворимости.

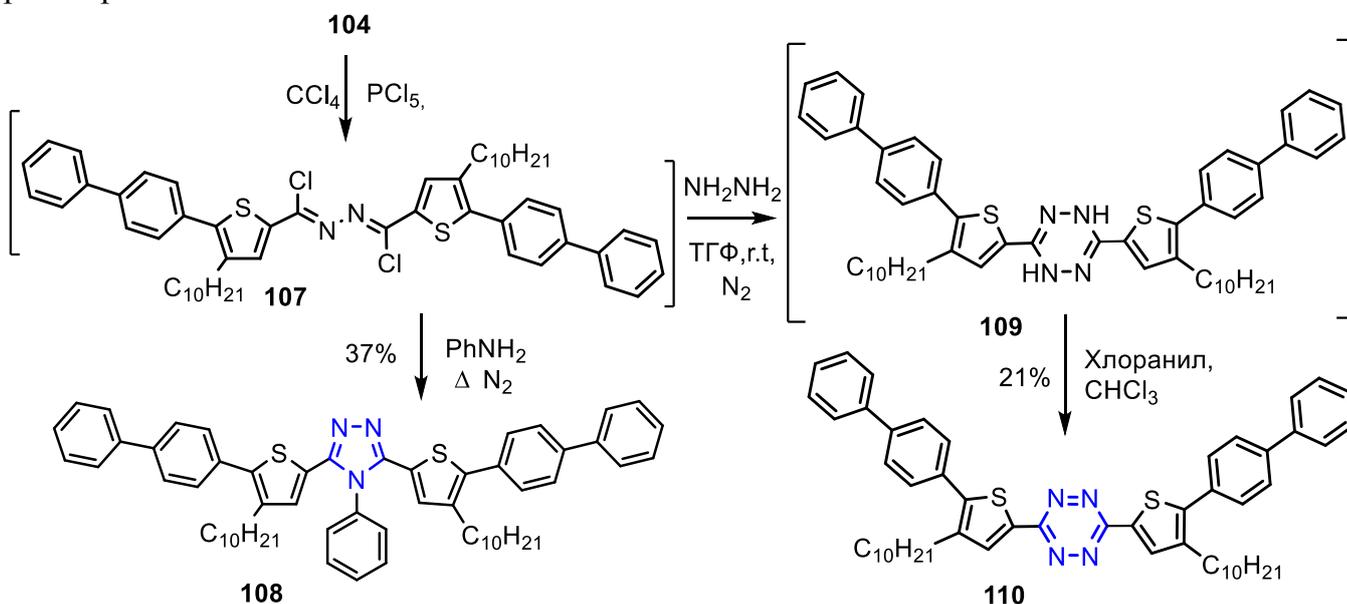
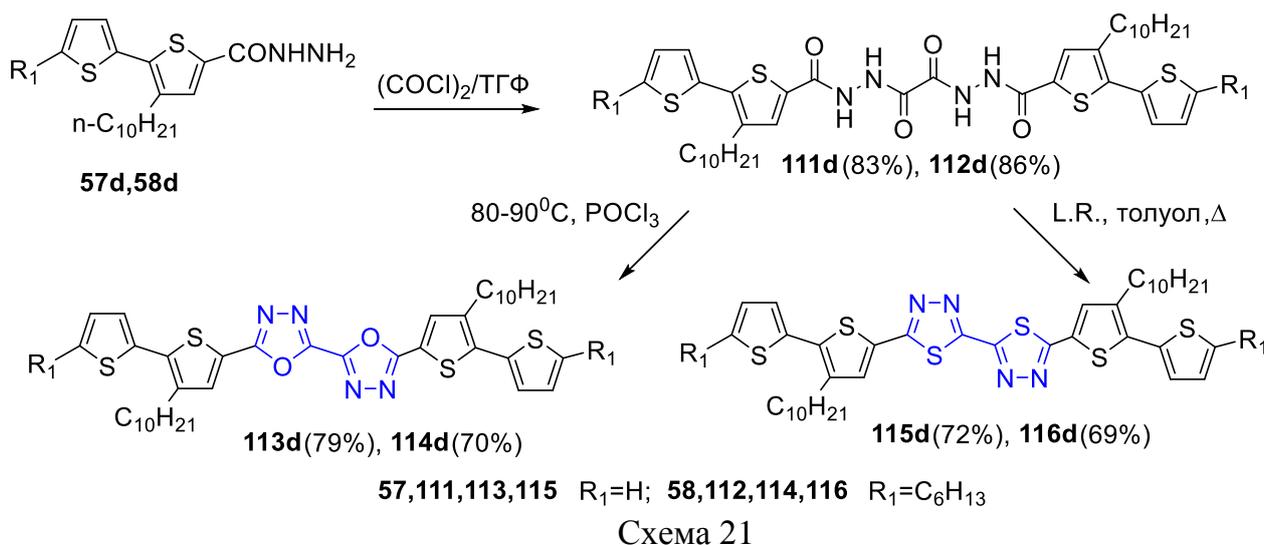


Схема 20

Поэтому для синтеза 1,2,4-триазола **108** был использован подход, основанный на взаимодействии бисимидоилхлорида **107** с анилином (схема 20). Соединение **107** получали реакцией диацилгидразина **104** с  $\text{PCl}_5$ , а затем, без предварительной очистки, вводили в реакцию с анилином при нагревании в ДМА.

Выход триазола **108** не превышал 37%. Бисимидоилхлорид **107** также был использован нами для получения тетразина **110**. Для этого соединение **107** было введено в реакцию с гидразин-гидратом в ТГФ, а образующийся в результате этого дигидротетразин **109**, затем окислен хлоранилом. Выход 3,6-бис(5-бифенил-4-ил-4-децил-2-тиенил)-1,2,4,5-тетразина **110**, в пересчете на исходный диацилгидразин **104**, составил 21%. Данные элементного анализа, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и ИК спектроскопии подтверждают структуру полученных соединений.

Регулировать электронно-оптические свойства бис-2,2'-битиенил замещенных структур типа Д-А-Д можно не только заменой гетероатома в центральном цикле, но и введением второго электроакцепторного звена. В ходе проведенных исследований разработан синтез ранее неизвестных производных бис(2,2'-битиофен-5-ил)-2,2'-би-1,3,4-оксадиазола и би-1,3,4-тиадиазола **113-116d**. Взаимодействием 2,2'-битиофен-5-гидразидов **57d**, **58d** с оксалилхлоридом были получены  $\text{N}^1, \text{N}^2$ -диацилгидразиды щавелевой кислоты **111d**, **112d** с хорошими выходами (схема 21). Строение соединений **111d**, **112d** подтверждено элементарным анализом, спектроскопией ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и ИКС.



Синтез бис-1,3,4-оксадиазолов **113d**, **114d** был осуществлен при нагревании  $\text{N}^1, \text{N}^2$ -диацилгидразидов щавелевой кислоты **111d**, **112d** с оксихлоридом фосфора. После очистки колоночной хроматографией выход соединений **113d**, **114d** составил 70 и 79%. Нагревание соединений **111d**, **112d** с реагентом Лавессона в толуоле привело к образованию бис-1,3,4-тиадиазолов **115d**, **116d** с выходами 79 и 70%.

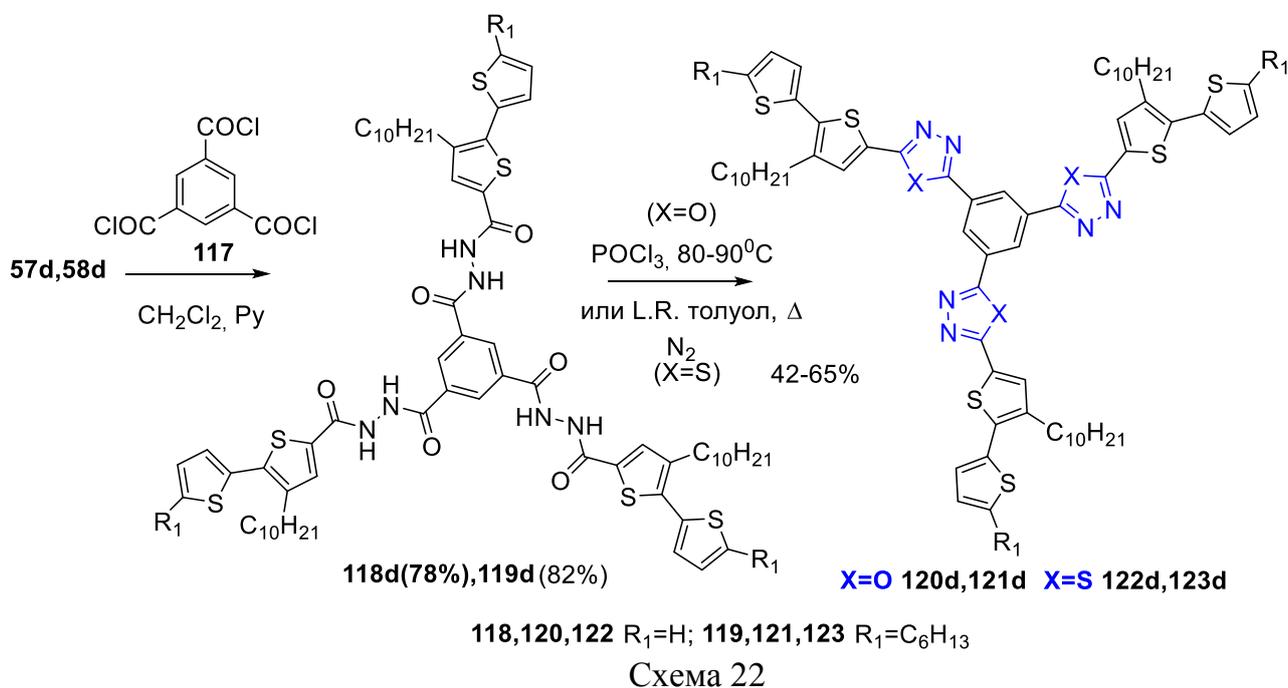
### 2.2.2 Синтез звездообразных систем на основе гидразидов 2,2'-битиофен-5-карбоновых кислот

Большинство  $\pi$ -сопряженных полимеров и олигомеров представляют собой одномерные (1D) цепочки с большой собственной анизотропией. Эффективное перемещение зарядов в одномерных системах возможно только вдоль основной цепи и замедляется в двух других направлениях. Этому недостатка лишены звездообразные структуры. 2D-архитектура таких соединений предполагает возможность эффективной передачи зарядов в двух направлениях. Кроме того, звездообразные молекулы способны к супрамолекулярной организации, что может способствовать улучшению объемных гетеропереходов. Необходимо отметить, что

звездообразные производные 1,3,4-оксадиазола, 1,3,4-тиадиазола замещенных би-, тер- и кватертиофеновыми фрагментами в литературе не встречаются.

Взаимодействием гидразидов 2,2'-битиофен-5-карбоновых кислот **57d**, **58d** и хлорангидрида тримезиновой кислоты **117** в присутствии пиридина были синтезированы  $N^1, N^3, N^5$ -трис[(3-децил-2,2'-битиен-5-ил)карбонил]бензен-1,3,5-трикарбогидразиды **118d**, **119d** с хорошими выходами (схема 22). Элементный анализ, данные ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и ИК спектров соответствовали структуре соединений **118d**, **119d**.

Синтез звездообразных производных 1,3,4-оксадиазолов **120d** и **121d** был осуществлен нагреванием исходных  $N^1, N^3, N^5$ -трис[(3-децил-2,2'-битиен-5-ил)карбонил] бензол-1,3,5-трикарбогидразидов **118d** и **119d** с  $\text{POCl}_3$  в атмосфере азота. После очистки колоночной хроматографией выход соединений **120d**, **121d** составил 52, 55%. Взаимодействие бензол-1,3,5-трикарбогидразидов **118d** и **119d** с реагентом Лавессона при кипячении в толуоле приводило к образованию структур **122d** и **123d**, содержащих ядра 1,3,4-тиадиазола с выходом 42% и 65%.



### 2.3 Электронные и оптические свойства синтезированных полупроводников

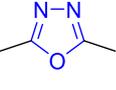
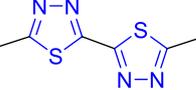
Набор электрохимических и спектральных методов дает возможность точного определения положения уровней высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО) и низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО), потенциала ионизации (IP) и сродства к электрону (EA). Эти параметры определяют пригодность полупроводникового материала для использования в органических электронных устройствах. Потенциалы ионизации (IP) и сродство к электрону (EA), а также положение уровней ВЗМО и НСМО были определены методом циклической вольтамперометрии. Из разницы значений НСМО и ВЗМО была найдена ширина запрещенной зоны ( $\Delta E_{g}^{ec}$ ).

Спектральные исследования разбавленных растворов синтезированных органических полупроводников проводили в дихлорметане. Для большинства полученных полупроводников были зафиксированы максимумы в спектрах абсорбции ( $\lambda_{max}$ ) и люминесценции ( $\lambda_{em}$ ), определен квантовый выход ( $\Phi_f$ ), оптическая ширина запрещенной зоны ( $\Delta E_{g}^{opt}$ ), вычислен сдвиг Стокса. Целью

настоящего раздела является анализ влияния строения молекулы полупроводника на его электронные и оптические свойства.

Согласно проведенным исследованиям (таблица 1) было установлено, что замена атомов N,O,S в центральном  $\pi$ -дефицитном цикле оказывает значительное влияние на положение уровней ВЗМО, НСМО и ширину запрещенной зоны. В ряду 1,2,4-триазол, 1,3,4-оксадиазол, би(1,3,4-оксадиазол), 1,3,4-тиадиазол, и би(1,3,4-тиадиазол) происходит сужение ширины запрещенной зоны ( $\Delta E^{ec}$ ,  $\Delta E^{opt}$ ) полупроводника, главным образом за счет снижения уровней НСМО. В этом же порядке наблюдается сдвиг максимума УФ-спектра абсорбции в красную область. Квантовый выход флуоресценции ( $\Phi_{fl}$ ) также зависит от акцепторного гетероцикла. Во всех случаях для 1,3,4-тиадиазолов он оказывается минимальным (таблица 1). С введением дополнительного акцепторного гетероцикла квантовый выход люминесценции увеличивается, а в УФ-спектрах наблюдается bathochromic сдвиг максимума поглощения.

Таблица 1 – Оптические и электронные свойства 1,3,4-оксадиазолов, 1,3,4-тиадиазолов и 1,2,4-триазолов

					
№	96d	70d	113d	79d	115d
$R_1 = H$					
НСМО*	-2.71	-2.95	-3.21	-3.22	-3.46
ВЗМО**	-5.76	-5.93	-6.09	-5.83	-5.97
$\Delta E^{ec}$ [эВ]	3.05	2.98	2.88	2.61	2.51
$E_g^{opt}$ [эВ]	2.94	2.87	2.85	2.64	2.55
$\lambda_{max}$ [нм]	365	376	384	406	425
$\lambda_{ex}$ [нм]	363	365	371	373	416
$\lambda_{em}$ [нм]	431, 454	438, 461	456	481, 502	518
Сдвиг Стокса [нм]	66	62	72	75	92
$\Phi_{fl}$	0.59	0.42	0.51	0.21	0.20
$R_1 = C_6H_{13}$					
№	101d	71d	114d	80d	116d
НСМО*	-2.67	-2.92	-3.15	-3.13	-3.48
ВЗМО**	-5.74	-5.87	6.01	-5.83	-5.91
$\Delta E^{ec}$ [эВ]	3.07	2.95	2.86	2.70	2.43
$E_g^{opt}$ [эВ]	2.89	2.79	2.76	2.57	2.47
$\lambda_{max}$ [нм]	373	388	396	418	439
$\lambda_{ex}$ [нм]	369	377	385	409	437
$\lambda_{em}$ [нм]	440, 464	450, 473	472	500, 520	542
Сдвиг Стокса [нм]	67	62	76	82	105
$\Phi_{fl}$	0.71	0.83	0.78	0.23	0.39

Расширение системы сопряжения за счет введения в боковые звенья дополнительных тиофеновых ядер в большей степени способствует повышению уровня ВЗМО (таблица 2). С возрастанием числа тиофеновых звеньев максимумы поглощения в УФ-спектре сдвигаются в красную область, а квантовый выход флуоресценции падает.

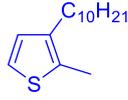
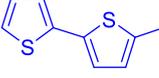
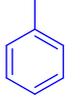
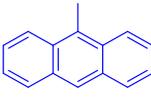
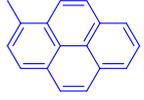
Введение в  $\alpha$  положение терминального тиофена фенильного заместителя приводит к повышению квантового выхода люминесценции ( $\Phi_{fl}$ ) и сужению

электрохимической ширины запрещенной зоны ( $\Delta E_{g}^{ec}$ ) за счет приближения граничных орбиталей друг к другу

Увеличение числа алкильных заместителей ведет к возрастанию квантового выхода ( $\Phi_{fl}$ ) и практически не оказывает влияния на электронные свойства полученных систем (таблица 1,2).

Соединения **70d**, **73d**, **78d**, **79d**, **96d**, **113d**, **115d**, имеющие в терминальных положениях незамещенные тиофеновые ядра, легко подвергаются электрохимической полимеризации при относительно низких потенциалах окисления. Этот процесс был осуществлен с использованием циклической вольтамперометрии (ЦВ). Расширение сопряжения в результате полимеризации приводит, в основном, к возрастанию уровня ВЗМО, а уровни НСМО остаются близкими к мономерам. Такое же изменение положения граничных орбиталей наблюдалось при росте системы сопряжения мономеров. Ширина запрещенной зоны в результате полимеризации существенно уменьшалась и достигала значения 1.7 эВ для полимера, полученного на основе 1,3,4-тиадиазола **79d**.

Таблица 2 – Оптические и электронные свойства 1,3,4-оксадиазолов

							
№	73d	78d	72d	74d	75d	76d	77d
R <sub>1</sub>							
НСМО	-3.03	-2.96	-3.15	-3.01	-3.63	-3.73	-3.77
ВЗМО	-5.73	-5.62	-5.53	-5.84	-5.87	-5.71	-5.64
$\Delta E_g$ [эВ]	2.70	2.66	2.38	2.83	2.24	1.98	1.87
$E_g^{opt}$ [эВ]	2.62	2.64	2.48	2.69	2.74	2.78	2.63
$\lambda_{max}$ [нм]	409	405	433	403	397	395	406
$\lambda_{ex}$ [нм]	396	371	436	390	381	372	380
$\lambda_{em}$ [нм]	484, 507	493	507, 536	468, 496	473, 496	499	501
$\Phi_{fl}$	0.19	0.23	0.12	0.53	0.25	0.18	0.29
Сдвиг Стокса [нм]	75	88	74	65	76	104	95

Подводя итог этой части работы, можно сделать вывод, что природа, количество электроноакцепторных центров и солибилизирующих заместителей, а также длина сопряжения оказывают влияние на окислительно-восстановительные свойства изученных соединений. Их электронные и оптические параметры могут быть настроены путем изменения структуры полупроводника. Было установлено, что в ряду в ряду 1,2,4-триазол, 1,3,4-оксадиазол, би(1,3,4-оксадиазол), 1,3,4-тиадиазол, и 2,2'-би(1,3,4-тиадиазол) происходит сужение ширины запрещенной зоны, в основном, за счет понижения уровня НСМО. Наоборот, в результате расширение системы сопряжения за счет включения в нее неподеленной пары электронов заместителя, введения дополнительных ароматических ядер или полимеризации происходит сужение ширины запрещенной зоны в результате повышения уровня ВЗМО. Установлено, что введение алкильных заместителей в терминальное положение 2,2'-битиофензамещенных 1,2,4-триазолов, 1,3,4-оксадиазолов, 1,3,4-тиадиазолов,

би(1,3,4-оксадиазолов) и 2,2'-би(1,3,4-тиадиазолов) приводит к резкому увеличению квантового выхода.

#### 2.4 Светодиоды на основе полученных полупроводников

Тестовые образцы простейших органических светодиодов «гость-хозяин» на основе 1,3,4-оксадиазолов (**70d**, **71d**, **113d**, **114d**) и 1,2,4-триазола **96d** были получены на кафедре молекулярной электроники технического университета г. Лодзь (Польша).

Они представляли собой тонкоплёночные многослойные структуры, состоящие из алюминиевого катода, покрытого фторидом лития, эмиссионного и проводящего слоев и анода, состоящего из оксида индия, легированного оловом (ИТО). Поперечное сечение этого диода показано на рисунке 1. Эмиссионный слой состоял из 1,4 мас. % люминофора **70d**, **71d**, **113d**, **114d** или **96d**, диспергированного в двухкомпонентной матрице, представляющей собой смесь из 70 мас.% поли(N-винилкарбазола) (PVC) и 30 мас.% 2-трет-бутилфенил-5-бифенил-1,3,4-оксадиазола (PBD). Дырочно-проводящий слой состоял из поли(3,4-этилендиокситиофена), допированного поли(стиролсульфонатом) (PEDOT – PSS).

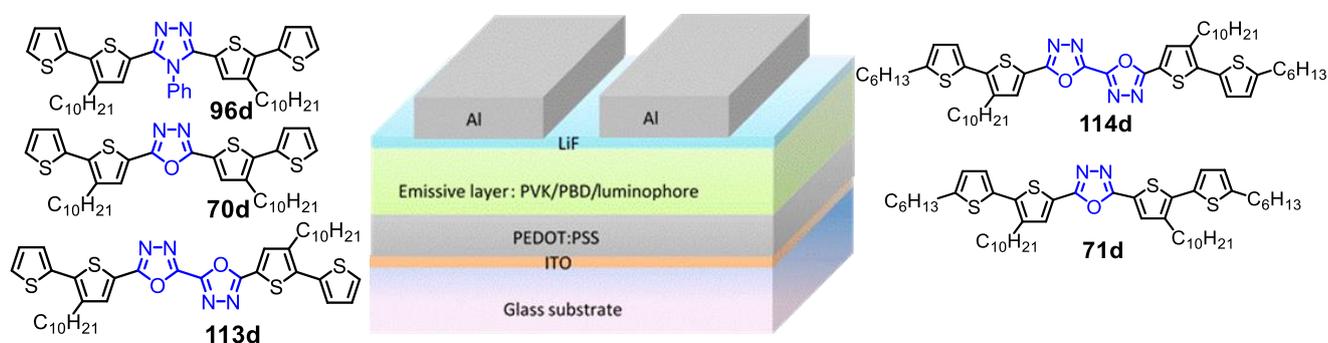


Рисунок 1 – Архитектура изготовленных светодиодов «гость-хозяин».

Спектры электролюминесценции, характерные для молекул «гостя», указывают на эффективный ферстеровский перенос энергии от «хозяина» к «гостю». Цвет излучения светодиодов был сине-зеленым. Напряжение включения для всех исследуемых устройств находилось в диапазоне 4,5 - 6 В. Лучший результат был получен для образца, изготовленного с применением соединения **71d**. Яркость составила 121 кд /м<sup>2</sup>, максимальная светоотдача 0.12 кд /А. Значения яркости для остальных устройств находились в диапазоне от 20 до 71 кд/м<sup>2</sup>.

Для изготовления светодиодов из звездообразных молекул были выбраны полупроводники **121d** и **123d** (рисунок 2). В исследовании материала и изготовлении светодиода принимали участие коллеги из Варшавского технологического университета (Польша), технологического университета г. Лодзь (Польша), института физической химии Польской академии наук, института Макса Планка (Германия), университета Дарема (Великобритания). Изготовленный светодиод имел более сложную архитектуру и содержал дополнительный дырочнопроводящий слой, состоящий из поли(винилкарбазола) (PVC), и дырочноблокирующий слой 1,3,5-трис(1-фенил-1Н-бензимидазол-2-ил)бензола (TPVi). В качестве матрицы для изготовления светодиодов «гость-хозяин» в данном случае использовали 1,3-бис(N-карбазолил)бензол (mCP). Содержание люминофоров **121d**, **123d** в электроактивном слое составляло: 1 – 20 мас%. Слои были подобраны так, что уровень НСМО молекулы «гостя» был ниже, чем у «хозяина», а уровень ВЗМО «гостя» выше, чем у хозяина.

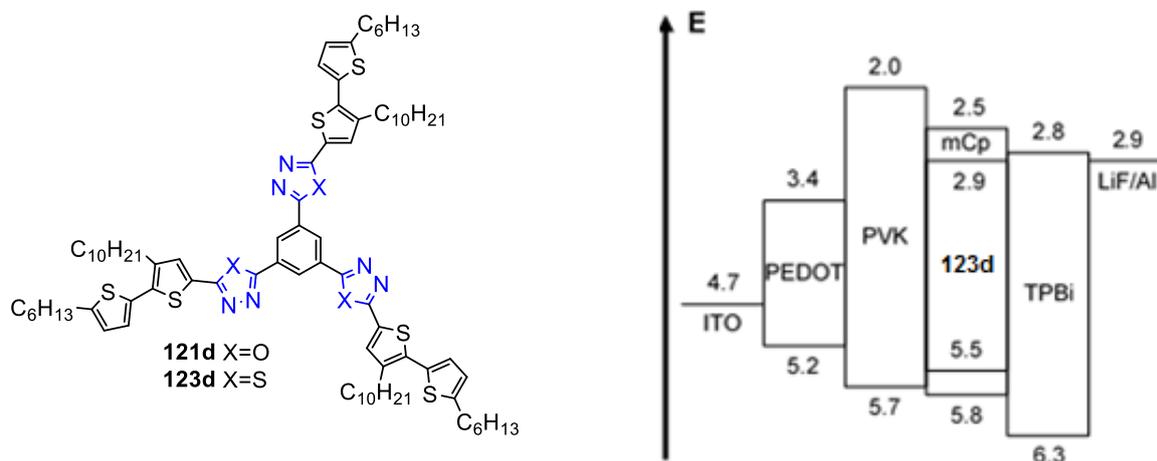


Рисунок 2 – Архитектура изготовленных «гость-хозяин» светодиодов на основе звездообразных полупроводников **121d** и **123d**

Молекула «гостя» являлась ловушкой для обоих типов носителей заряда, инжектированных в матрицу с электродов. Лучшая яркость 1803 кд/м<sup>2</sup> была получена для диода, содержащего 1% эмиттера в матрице, максимальная светоотдача при этом составила 3.43 кд/А. С увеличением содержания люминофора в обоих случаях происходило уменьшение яркости, вероятно из-за агрегирования молекул люминофора.

Таким образом, на основе звездообразных молекул были изготовлены светодиоды голубого **121d** и зеленого **123d** цвета с высокой светоотдачей и яркостью, близкой к существующим на рынке устройствам, эмиссионный слой которых изготовлен из металлокомплексных соединений.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Создан гибкий подход к синтезу симметричных сопряженных гетероциклических систем донор-акцептор-донор, позволяющий на основе ограниченного числа синтетических методов получать широкий набор соединений, состоящих из карбо- и/или гетероциклических звеньев и имеющих в своей структуре длинные алкильные (оксиалкильные) заместители.

**Перспективы дальнейшей разработки темы исследования** Необходимо отметить, что возможности предложенного подхода к синтезу симметричных сопряженных гетероциклических систем донор-акцептор-донор далеко не исчерпаны и будут использованы в дальнейшем для получения новых органических полупроводников.

Выявленные закономерности позволяют прогнозировать электронные и оптические свойства этого ряда соединений и могут быть использованы для получения полупроводников с заданными характеристиками.

## ВЫВОДЫ

1. Разработан способ получения эфиров 4-алкокси-[2,2'-битиофен]-5-карбоновых кислот, а также (2,2':5',2''-тертиофен)-, (2,2':5',2''':5'',2'''-кватертиофен)-5-карбоновых кислот и 5-([1,1'-бифенил]-4-ил)тиофен-2-карбоновых кислот, содержащих длинные алкильные цепи (в том числе функциональноразмещенные), основанный на замыкании тиофенового цикла реакцией Фиссельмана.

2. Изучены превращения эфиров 3-алкил-2,2'-битиофен-5-карбоновых кислот в соответствующие карбоновые кислоты, гидразиды, амиды, диацетилгидразины. Установлено, что формилирование, ацилирование, бромирование эфиров 3-алкил-

2,2'-бифтиофен-5-карбоновых кислот протекают по положению C(5'). На основе этилового эфира 3-децил-5'-додеканоил-2,2'-бифтиофен-5-карбоновой кислоты разработан способ получения эфира 3,3"-дидецил-2,2':5',2"-тертиофен-5,5"-дикарбоновой кислоты, а на основе 5'-формилзамещенных производных способы получения 5'-циано-, 5'-2Н-тетразол-5-ил- и 2,2':6',2"-терпиридин-4'-ил замещенных эфиров 3-алкил-2,2'-бифтиофен-5-карбоновых кислот.

3. Изучено сочетание эфира 2,2'-бифтиофен-5-карбоновой кислоты с йодбензолом, 1-бромнафталином, 9-бромантраценом и 1-бромпериленом, а также эфира 5'-бром-3-децил-2,2'-бифтиофен 5-кабоновой кислоты с бифтиофеном. Реакции протекают в присутствии тетраakis(трифенилфосфин)палладия и приводят к образованию соответствующих 5'-арил(гетарил)замещенных эфиров 2,2'-бифтиофен-5-карбоновых кислот с выходами 18-60%.

4. На основе производных 3-алкил-2,2'-бифтиофен-5-карбоновых кислот разработаны методы получения растворимых люминесцентных органических полупроводников линейной и звездообразной архитектуры, содержащих в сопряженной цепи помимо тиофеновых ядер 1,3,4-оксадиазол, 1,3,4-тиадиазол, N-фенил-4Н-1,2,4-триазол, 2,2'-би(1,3,4-оксадиазол) или 2,2'-би(1,3,4-тиадиазол).

5. Установлены закономерности влияния заместителей, природы гетероатома акцепторного гетероцикла, расширения системы сопряжения (путем введения дополнительных тиофеновых и бензольных ядер, или полимеризации) на положение граничных орбиталей, ширину запрещенной зоны, квантовый выход люминесценции синтезированных полупроводников.

6. Показано, что 2,2'-бифтиофензамещенные 1,3,4-оксадиазолы, 1,3,4-тиадиазолы, N-фенил-4Н-1,2,4-триазолы могут использоваться в качестве активных материалов для светодиодов. На основе синтезированных полупроводников были получены новые эффективные органические светодиоды

#### **Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

*Статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК*

1. Kostyuchenko, A.S. Alternating copolymers of thiadiazole and quaterthiophenes - synthesis, electrochemical and spectroelectrochemical characterization / K.Kotwica, E. Kurach, G. Louarn, A.S. Kostyuchenko, A.S. Fisyuk, M. Zagorska, A. Pron // *Electrochimica Acta*. – 2013. – V.111. – P. 491– 498 (0.92 п.л./0.13 п.л.).

2. Костюченко, А.С. Новые подходы к синтезу эфиров замещенных 2,2'-бифтиофен-5-карбоновых кислот / А.С. Костюченко, В.Л. Юрпалов, А.М. Аверков, А.С. Фисюк // Вестник Омского университета. 2013. – № 2. – С. 125–128 (0.46 п.л./0.18 п.л.).

3. Kostyuchenko, A.S. A Simple and Efficient Synthesis of Substituted 2,2'-Bithiophene and 2,2':5',2''-Terthiophene / A.S. Kostyuchenko, A.M. Averkov, A.S. Fisyuk // *Org. Lett.* – 2014. – V. 16. – P.1833–1835 (0.35 п.л./0.12 п.л.).

4. Kostyuchenko, A.S. Synthesis of new, highly luminescent bis(2,2'-bithiophen-5-yl) substituted 1,3,4-oxadiazole,1,3,4-thiadiazole and 1,2,4-triazole / A.S.Kostyuchenko, V.L.Yurpalov, A. Kurowska, W.Domagala, A. Pron, A.S. Fisyuk // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2014. – V.10. – P.1596–1602 (0.80 п.л./0.20 п.л.).

5. Kostyuchenko, A.S. Symmetrically Disubstituted Bithiophene Derivatives of 1,3,4-Oxadiazole, 1,3,4-Thiadiazole, and 1,2,4-Triazole – Spectroscopic, Electrochemical, and Spectroelectrochemical Properties / A. Kurowska, A.S. Kostyuchenko, P. Zassowski, L. Skorka, V.L. Yurpalov, A.S. Fisyuk, A. Pron, W. Domagala // *J. Phys. Chem. C*. – 2014. – V.118. – P.25176–25189 (1.50 п.л./0.19 п.л.).

6. Kostyuchenko, A.S. Effect of the electron-accepting centre and solubilizing substituents on the redox, spectroscopic and electroluminescent properties of four

oxadiazoles and a triazole disubstituted with bithiophene / A.S. Kostyuchenko, G. Wiosna-Salyga, A. Kurowska, M. Zagorska, B. Luszczynska, R. Grykien, I. Glowacki, A. S. Fisyuk, W. Domagala, A. Pron // *J. Mater. Sci.* – 2016. – V.51. – №5. – P. 2274-2282 (1.04 п.л./0.11 п.л.).

*Тезисы докладов и другие публикации*

1. Костюченко, А.С. Синтез 3-алкил(арил)замещенных 2,2'-бифиофен-5-карбоновых кислот / А.С. Фисюк, А.М. Аверков, А.С. Костюченко // Вторая Всероссийская научная конференция с международным участием "Успехи синтеза и комплексообразования", посвящённая 95-летию со дня рождения профессора Н.С. Простакова. Тезисов докладов, Москва. 23-27 апреля 2012. – С.169 (0.12 п.л./0.04 п.л.).
2. Костюченко, А.С. Синтез замещенных 2,5-бис(2,2'-бифиофен-5-ил)-1,3,4-оксадиазолов и -1,3,4-тиадиазолов – перспективных предшественников тиофенсодержащих сопряженных полимеров / А.С. Костюченко, А.М. Аверков, А.С. Фисюк // Материалы III-Международной конференции «Техническая химия. От теории к практике». Сборник статей, Пермь. 15-19 октября 2012. – т.1. – С. 160-162 (0.35 п.л./0.15 п.л.).
3. Костюченко, А.С. Синтез гетероциклических систем – предшественников сопряженных полимеров / А.С. Костюченко, А.М. Аверков, А.С. Фисюк // Материалы III Международной научной конференции «Новые направления в химии гетероциклических соединений», Пятигорск. Тезисы докладов. 17-21 сентября 2013. – С.213 (0.12 п.л./0.04 п.л.).
4. Костюченко, А.С. Новый подход к синтезу эфиров 3-замещенных 2,2'-бифиофен-5-карбоновых кислот / А.С. Костюченко, А.М. Аверков, А.С. Фисюк // Материалы 16 молодежной школы конференции по органической химии, Пятигорск. Тезисы докладов. 14-16 сентября 2013 г. – С.46 (0.12 п.л./0.04 п.л.).
5. Костюченко, А.С. Синтез 2,5-бис(5-бифенил-4-ил-4-децил-2-тиенил)-1,3,4-оксадиазола / Е.А. Дроздова, А.С. Костюченко, А.С. Фисюк // Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии: IV Всероссийской научной молодежной школе-конференции. Тезисов докладов, Омск. 12-18 мая 2014. – С. 359–360 (0.12 п.л./0.04 п.л.).
6. Костюченко, А.С. Синтез производных 2,2':5',2"-тертиенил-5-карбоновых кислот // А.С. Костюченко, С.О. Куранов, А.С. Фисюк // Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии: IV Всероссийской научной молодежной школе-конференции. Тезисов докладов, Омск. 12-18 мая 2014. – С. 360–361(0.12 п.л./0.04 п.л.).
7. Kostyuchenko, A.S. Бис-2,2'-Бифиофен-5-ил замещенные 1,3,4-оксадиазолы, -1,3,4-тиадиазолы, 1,2,4-триазолы и би-1,3,4-оксадиазолы. Синтез, электронные и оптические свойства / A.S. Kostyuchenko, A. Kurowska, W. Domagala, A. Pron A. S. Fisyuk // IV Международная конференция Техническая химия. От теории к практике. Сборник тезисов докладов, Пермь. 20 – 24 октября 2014. – С.121 (0.12 п.л./0.04 п.л.).
8. Kostyuchenko, A.S. Synthesis of 1,3,4-oxadiazoles based on 3-substituted- 5'-aryl-2,2' -bithiophene -5-carboxylic acid / A.S. Kostyuchenko, A.S. Fisyuk // Siberian Youth Conference “Current Topics in Organic Chemistry”. Book of abstracts, Sheregesh. – March 21-27, 2015. – P. 145 (0.12 п.л./0.04 п.л.).
9. Kostyuchenko, A.S. Synthesis of organic semiconductors based on derivatives of 2,2-bithiophene-5-carboxylic acids / A.S. Kostyuchenko, M.M. Howard, A.S. Fisyuk // International Congress on Heterocyclic Chemistry “KOST-2015” dedicated to 100 years anniversary of professor Alexei Kost. Book of abstracts, Moscow. October 18-23, 2015. – P. 207 (0.12 п.л./0.04 п.л.).