

СИНТЕЗ, ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОПРЯЖЕННЫХ СИСТЕМ ДОНОР–АКЦЕПТОР–ДОНОР НА ОСНОВЕ 1,3,4-ТИАДИАЗОЛА И КОНДЕНСИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НАФТО[2,1-*b*]ТИОФЕНА

© 2024 г. Е. Б. Ульянов^{a,b}, А. С. Костюченко^{a,b}, А. С. Фисюк^{a,b,*}

^a ФГАОУ ВО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского»,
Россия, 644077 Омск, просп. Мира, 55а

^b ФГАОУ ВО «Омский государственный технический университет», Россия, 644050 Омск, просп. Мира, 11
*e-mail: fisyuk@chemomsu.ru

Поступила в редакцию 30.09.2023 г.

После доработки 12.10.2023 г.

Принята к публикации 14.10.2023 г.

На основе конденсированных бензотиофен-2-карбоксилатов и алкилзамещенного 2,2'-битиофен-5-карбоксилата получена серия 2,5-диарилзамещенных производных 1,3,4-тиадиазола. Изучены фотофизические и электрохимические свойства полученных соединений и определено, что увеличение цепи сопряжения в донорном фрагменте замещенных 1,3,4-тиадиазолов приводит к сужению ширины запрещенной зоны главным образом за счет увеличения уровня ВЗМО.

Ключевые слова: 1,3,4-тиадиазолы, 2,2'-битиофены, нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофены, фенантро[9,10-*b*]тиофены, люминофоры

DOI: 10.31857/S0514749224060075, EDN: QZOKFX

ВВЕДЕНИЕ

Сопряженные системы донор–акцептор–донор (Д–А–Д) находят применение в качестве материалов для светоизлучающих диодов [1, 2], солнечных батарей [3] и тонкопленочных полевых транзисторов [4–6]. Природа электронодонорных фрагментов оказывает значительное влияние на их оптические, электрохимические и электронные свойства, определяющие области их применения [3, 7–12]. В последнее время особое внимание привлекают конденсированные электронодонорные блоки, такие как нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен [13–20], фенантро[9,10-*b*]тиофен [21–23]. Благодаря планарной структуре и возможности π-стекинга, способствующих благоприятной супрамо-

лекулярной организации, они используются в синтезе материалов для фотовольтаических ячеек [14, 24] и транзисторов [21, 25].

Сравнение характеристик молекул, имеющих родственное строение, позволяет оценить влияние их структуры на свойства [1, 8, 26–28]. Эти знания особенно важны для дизайнера и направленного синтеза органических полупроводников с заданными свойствами. Ранее для дизамещенных 1,3,4-тиадиазолов было изучено влияние центрального акцепторного звена [7, 26, 29, 30], положения алкильных заместителей [31, 32], длины сопряженной цепи [29] и других структурных фрагментов [33] на фотофизические, электронные, электрохимические свойства. Недавно нами разработан

способ получения конденсированных производных нафто[2,1-*b*]тиофенов [34], которые могут служить удобными строительными блоками для синтеза подобных соединений. В настоящей работе получены 1,3,4-тиадиазолы, содержащие в качестве заместителей конденсированные производные тиофенов, и исследовано влияние структуры донорного звена на положение граничных орбиталей (ВЗМО, НСМО), ширину запрещенной зоны, окислительно-восстановительные потенциалы ($E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$, $E_{\text{onset}}^{\text{red}}$), спектры поглощения и флуоресценции, квантовые выходы люминесценции сопряженной молекулы. Для сопоставления свойств также был получен алкилзамещенный 2,5-бис([2,2'-битиофен]-5-ил)-1,3,4-тиадиазол.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез исходных эфиров 2,2'-битиофен и нафто[2,1-*b*]тиофенкарбоновых кислот **1a–d** (рис. 1) осуществлен по ранее разработанным методикам [8, 34, 35].

Нагревание соединений **1a–d** с КОН в смеси растворителей спирт–ТГФ или с гидразин-гидратом в этаноле привело к образованию соответствующих карбоновых кислот **2a–d** или гидразидов **3a–d** с выходами 92–99 и 88–98% (схема).

Карбоновые кислоты **2b–d** были превращены в галогенангидриды *in situ* взаимодействием с хлористым оксалилом в CH_2Cl_2 и введены в реакцию с гидразидами **3b–d** в присутствии пиридина в ТГФ. Образующиеся в результате этого диацилгидразины **4b–d** после удаления

растворителя без дальнейшей очистки нагревали с реагентом Лавессона (L.R.) в толуоле в течение 8 ч. Продукты реакции **5b–d** были очищены колоночной хроматографией на силикагеле и выделены с выходом 51–72%.

Тиадиазол **5a** получен из ранее синтезированного диацилгидразина **4a** нагреванием с реагентом Лавессона в бензоле с выходом 85% (схема) [8].

Для тиадиазолов **5a–c** были зарегистрированы спектры абсорбции и люминесценции. В спектрах абсорбции соединений **5c–d** наблюдается полоса с максимумом поглощения при 434–448 нм (табл. 1, рис. 2), имеющая плечо в длинноволновой области. Эта полоса, по-видимому, относится к $\pi\text{--}\pi^*$ и $n\text{--}\pi^*$ переходам сопряженной системы и в неподеленных электронных парах гетероатомов. В то же время в УФ-спектре алкилзамещенного тиадиазола **5a** имеется лишь уширенный пик с максимумом при 418 нм.

Растворы соединений **5a–d** в ТГФ обладают люминесценцией. В спектрах испускания растворов **5a–d** присутствует 2 основных полосы, расположенные в интервалах 485–508 и 514–533 нм. Квантовые выходы соединений **5a–d** различаются незначительно и находятся в пределах 0.23–0.31 (табл. 1).

С помощью циклической вольтамперометрии для 1,3,4-тиадиазолов определены окислительный и восстановительные потенциалы, вычислены потенциал ионизации (IP), сродство к электрону (EA) и электрохимическая ширина энергетической щели E_g^{el} (табл. 2, рис. 3).

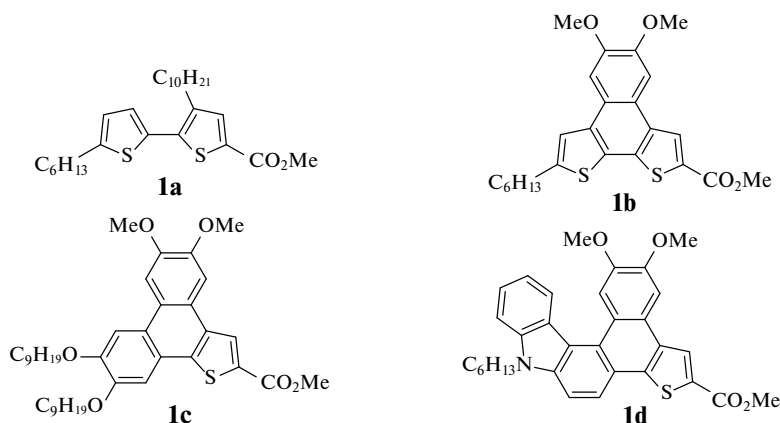


Рис. 1. Исходные тиофен-2-карбоксилаты **1a–d**.

Схема

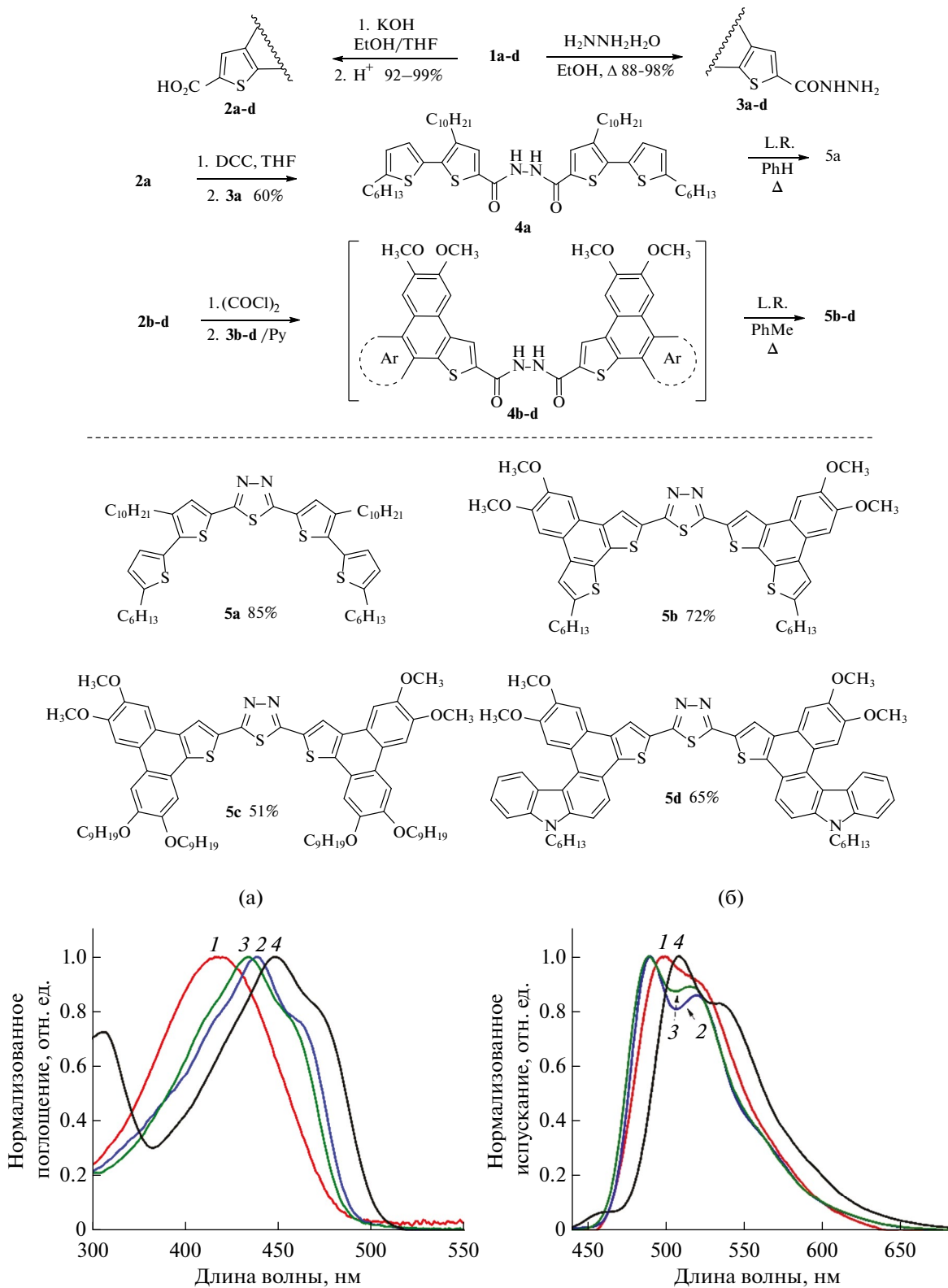


Рис. 2. Нормализованные спектры поглощения (а) и испускания (б) разбавленных растворов соединений **5a** (1), **5b** (2), **5c** (3) и **5d** (4) в ТГФ ($C = 1.6 \cdot 10^{-6}$ М).

Таблица 1. Оптические свойства 1,3,4-тиадиазолов **5a–d**

| Соединение | УФ поглощение | | Флуоресценция | | | | |
|------------|-----------------------|-------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------|------|------------------------------|
| | λ_{\max} , нм | E_g^{opt} , эВ | λ_{ex} , нм | λ_{em} , нм | сдвиг Стокса | | Квантовый выход ^a |
| | | | | | нм | эВ | |
| 5a | 418 | 2.57 | 409 | 500; 520 | 82 | 0.47 | 0.23 |
| 5b | 438 | 2.54 | 430 | 487; 517 | 49 | 0.28 | 0.31 |
| 5c | 434 | 2.56 | 430 | 485; 514 | 51 | 0.30 | 0.24 |
| 5d | 448 | 2.47 | 440 | 508; 533 | 60 | 0.33 | 0.26 |

^a Квантовый выход определен относительно Кумарина 153 в EtOH ($\Phi_f = 0.38$)

Таблица 2. Электрохимические свойства 1,3,4-тиадиазолов **5a–d**

| Соединение | $E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$, В | $E_{\text{onset}}^{\text{red}}$, В | IP, эВ ^a (ВЗМО) | EA, эВ ^b (НСМО) | E_g^{cl} , эВ ^b |
|------------|------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|
| 5a | +0.73 | -1.97 | +5.83 | -3.13 | 2.70 |
| 5b | +0.51 | -1.91 | +5.61 | -3.19 | 2.42 |
| 5c | +0.31 | -2.04 | +5.41 | -3.06 | 2.35 |
| 5d | +0.35 | -1.97 | +5.45 | -3.13 | 2.32 |

^a Рассчитано согласно уравнению: IP [эВ] = $|e|(E_{\text{onset}}^{\text{ox}} + 5.1)$ [36].

^b Рассчитано согласно уравнению: EA [эВ] = $-|e|(E_{\text{onset}}^{\text{red}} + 5.1)$ [36].

^b Рассчитывается как разница между ВЗМО и НСМО.

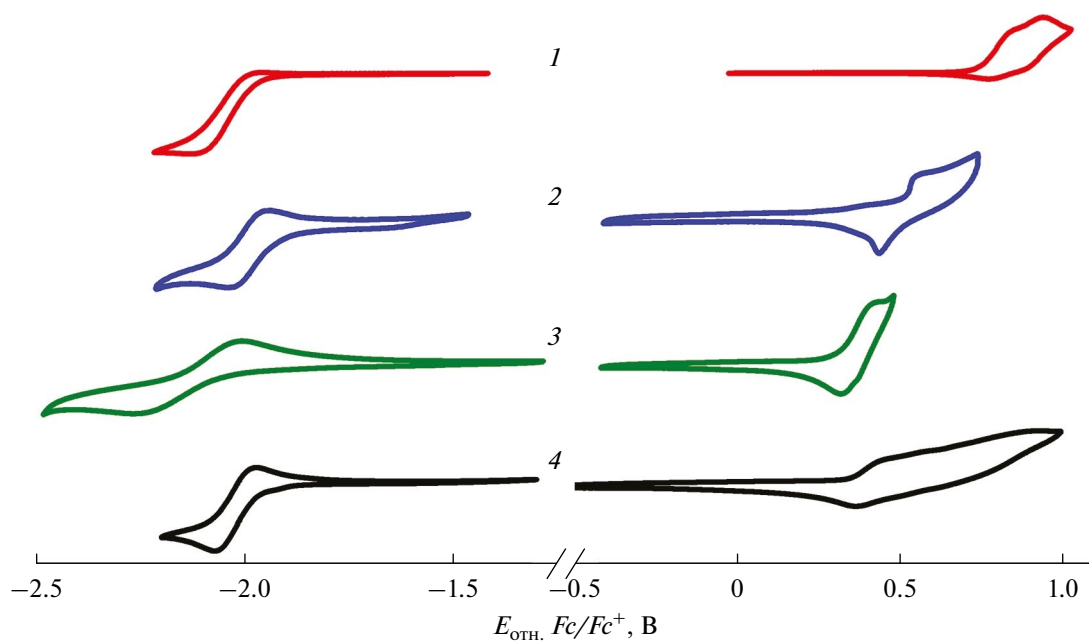


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы растворов 10^{-3} М соединений **5a** (1), **5b** (2), **5c** (3) и **5d** (4), зарегистрированные в 0.1 М растворе Bu_4NPF_6 в CH_2Cl_2 для анодной области значений потенциалов и в ТГФ для катодной области потенциалов. Скорость сканирования — 100 мВ/с.

Следует отметить, что процесс восстановления для всех приведенных 1,3,4-тиадиазолов протекает квазиобратимо, на цикловольтамперограмме фиксируется один пик. Структура электронодонорного блока оказывает незначительное влияние на потенциал восстановления $E_{\text{onset}}^{\text{red}}$ (EA), который изменяется в интервале от -2.04 до -1.91 В. В то же время потенциал окисления ($E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$) в ряду 1,3,4-тиадиазолов **5a**→**5b**→**5c** ≈ **5d** снижается более чем в 2 раза: от $+0.73$ В (**5a**) до $+0.51$ В (**5b**), от $+0.31$ В (**5c**) до ≈ $+0.35$ В (**5d**) (табл. 2, рис. 3). В этом же ряду происходит сужение энергетической щели с 2.70 эВ для соединения **5a** до 2.32 эВ для соединения **5d** (рис. 4). Причем наибольшее изменение энергетической щели наблюдается при переходе от соединения **5a**, содержащего сопряженные тиофеновые ядра с алкильными боковыми цепями, к 1,3,4-тиадиазолам **5b–d**, имеющим конденсированные заместители. Наиболее существенный вклад в сужение энергетической щели, по-видимому, вносит расширение системы сопряжения. В пользу этого предположения также свидетельствуют данные, полученные при сравнении характеристик алкил- и алрилзамещенных систем Д–А–Д [8].

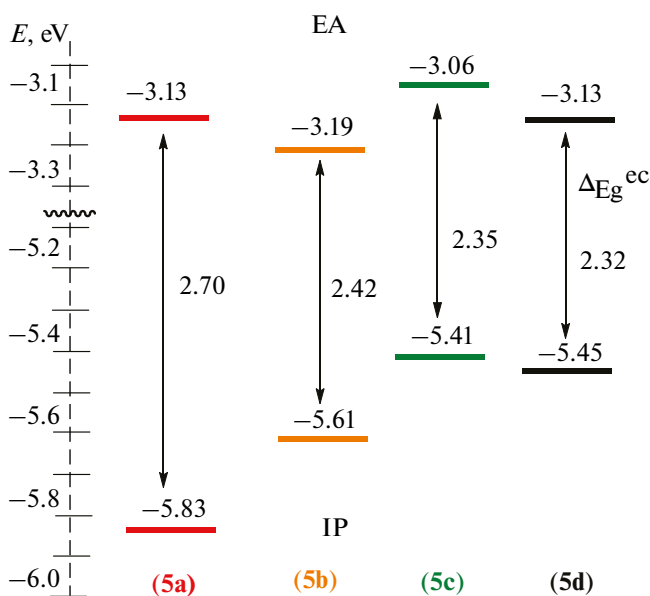


Рис. 4. Абсолютные значения потенциала ионизации (IP) и сродства к электрону (EA) соединений **5a–d**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на спектрометре Infracum FT-801 (СИМЕКС, Россия) в таблетках KBr.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C полученных соединений записаны на спектрометре Bruker AVANCE Instrument (США) на частотах 400, 600, 100, и 125 МГц для ^1H и ^{13}C соответственно в CDCl_3 или $\text{DMCO}-d_6$. ЯМР ^{13}C спектры в основном записаны в режиме J -модуляции. Химические сдвиги ЯМР ^1H приведены относительно остаточного сигнала CHCl_3 (δ_{H} 7.27 м.д.) для растворов в CDCl_3 , остаточного сигнала $\text{DMCO}-d_5$ (δ_{H} 2.50 м.д.) для растворов в $\text{DMCO}-d_6$. Химические сдвиги ЯМР ^{13}C приведены относительно центрального сигнала растворителя (δ_{C} 77.00 м.д. для растворов в CDCl_3 и δ_{C} 39.50 м.д. для растворов в $\text{DMCO}-d_6$).

Элементный анализ проведен на приборе Carlo Erba 1106 CHN (Германия). Температуру плавления всех твердых веществ определяли на приборе Reach devices RD-MP (США). Протекание реакции и чистоту полученных продуктов отслеживали с помощью ТСХ на Sorbfil UV-254 пластинах (Россия), которые проявляли УФ светом (254, 365 нм). Все реагенты и растворители аналитической чистоты приобретены в Sigma-Aldrich Chemical Co (США).

УФ спектры записаны в ТГФ (от 10^{-6} до 10^{-5} М) на UV/VIS/NIR спектрометре LAMBDA 750 (PerkinElmer, США), спектры испускания записаны на флуоресцентном спектрометре Cary Eclipse (Agilent, США). Оптическая ширина запрещенной зоны исследуемых веществ определена, исходя из положения касательной к π - π^* полосе поглощения. Квантовый выход люминесценции определен относительно Кумарина 153 — (стандарта) с использованием сравнительного метода [37–39].

Электрохимические измерения проведены в растворах 0.1 М Bu_4NPF_6 (Sigma-Aldrich) в дихлорметане (Sigma-Aldrich, для HPLC) для анодной области потенциалов и в ТГФ (Sigma-Aldrich, для HPLC) для катодной области потенциалов на потенциостате P-8nano (Elins, Россия). Концентрация исследуемых веществ

находилась в пределах 1 мМ. Перед началом электрохимических экспериментов все растворы продували аргоном. Электрохимическая ячейка состояла из платинового рабочего электрода, платиновой проволоки в качестве вспомогательно электрода и серебрянной проволоки в качестве электрода сравнения. Потенциал электрода сравнения был определен в аналогичном растворе электролита относительно ферроцена. При определении значений ЕА и ІР пользовались шкалой абсолютных потенциалов, т.е. относительно уровня вакуума. Принимая значение 5.1 В в качестве потенциала полуволны для пары Fc/Fc^+ в неводных электролитах [36], ІР и ЕА рассчитывали по следующим формулам:

$$\text{ІР} [\text{эВ}] = |e|(E_{\text{onset}}^{\text{ox}} + 5.1);$$

$$\text{ЕА} [\text{эВ}] = -|e|(E_{\text{onset}}^{\text{red}} + 5.1).$$

Соединения **4a** [1, 26], **1b–d** [34] были получены по ранее описанным методикам.

Гидролиз сложных эфиров 1b–d. Общая методика. К раствору сложного эфира **1b–d** (1 ммоль) в 2 мл EtOH прибавляли 420 мг KOH (7.5 ммоль) и перемешивали реакционную смесь в течение 12 ч при комнатной температуре. Смесь выливали в 5 мл воды, фильтровали выпавший осадок и перекристаллизовывали из EtOH .

9-Гексил-5,6-диметоксинафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]-дитиофен-2-карбоновая кислота (2b). Выход 424 мг (99%), светло-желтый порошок, т.пл. 244–245°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3462 ш (C(O)OH), 1688 с (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.82–0.88 м (3H, CH_3), 1.25–1.39 м (6H, CH_2), 1.69–1.76 м (2H, CH_2), 2.94 т (2H, CH_2 , J 7.5 Гц), 3.98–3.99 м (6H, CH_3), 7.78 с ($1\text{H}_{\text{аром}}$), 7.93–7.96 м (2H $_{\text{аром}}$), 8.87 с ($1\text{H}_{\text{аром}}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_c , м.д.: 13.90, 22.01, 28.24, 30.09, 30.83, 30.97, 55.74, 55.87, 105.33, 120.90, 121.91, 122.58, 127.07, 130.00, 131.01, 132.64, 132.81, 136.14, 145.87, 149.05, 149.10, 163.44. Найдено, %: С 64.52; Н 5.73. $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{S}_2$. Вычислено, %: С 64.46; Н 5.64. M 428.56.

5,6-Диметокси-9,10-бис(нонилокси)фенантро[9,10-*b*]тиофен-2-карбоновая кислота (2c). Выход 573 мг (92%), светло-желтый порошок,

т.пл. 208–210°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3320 ш (C(O)OH), 1673 с (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.81–0.86 м (6H, CH_3), 1.24–1.54 м (28H, CH_2), 1.79 с (4H, CH_2), 3.99–4.01 м (6H, CH_3), 4.12–4.22 м (4H, CH_2), 7.34 с ($1\text{H}_{\text{аром}}$), 7.86–8.00 м (3H $_{\text{аром}}$), 8.79 с ($1\text{H}_{\text{аром}}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_c , м.д.: 13.86, 22.08, 25.71, 28.67, 28.73, 28.88, 29.07, 31.32, 55.79, 68.29, 68.76, 104.89, 105.62, 105.99, 106.90, 120.73, 122.23, 122.55, 123.59, 130.04, 131.41, 132.92, 137.74, 148.77, 148.87, 149.06, 149.62, 163.43. Найдено, %: С 71.42; Н 8.13. $\text{C}_{37}\text{H}_{50}\text{O}_6\text{S}$. Вычислено, %: С 71.35; Н 8.09. M 622.86.

6-Гексил-12,13-диметокси-6*H*-тиено[2',3':3,4]нафто[2,1-*c*]карбазол-2-карбоновая кислота (2d). Выход 481 мг (94%), светло-желтый порошок, т.пл. > 250°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3402 ш (C(O)OH), 1674 с (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.76 т (3H, CH_3 , J 6.9 Гц), 1.11–1.37 м (7H, CH_2), 1.73–1.81 м (2H, CH_2), 3.87 с (3H, CH_3), 4.08 с (3H, CH_3), 4.48 т (2H, CH_2 , J 6.3 Гц), 7.25 т ($1\text{H}_{\text{аром}}$, J 7.5 Гц), 7.48 т ($1\text{H}_{\text{аром}}$, J 7.5 Гц), 7.70 д ($1\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.2 Гц), 7.89 д ($1\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.6 Гц), 8.00 с ($1\text{H}_{\text{аром}}$), 8.13 д ($1\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.6 Гц), 8.54–8.63 м (3H $_{\text{аром}}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_c , м.д.: 13.82, 22.00, 26.18, 28.74, 31.00, 42.47, 55.32, 55.93, 105.35, 109.84, 110.07, 110.69, 115.60, 117.94, 121.37, 121.85, 122.40, 122.53, 123.21, 124.59, 125.25, 125.48, 125.84, 132.47, 137.89, 139.89, 139.98, 140.69, 146.59, 149.66, 164.44. Найдено, %: С 72.68; Н 5.74; N 2.71. $\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{NO}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 72.77; Н 5.71; N 2.74. M 511.64.

Гидразиолиз эфиров 1b–d. Общая методика. Смесь сложного эфира **1b–d** (1 ммоль) и 1 мл гидразина моногидрата в 2 мл EtOH кипятили в течение 18 ч и отгоняли растворитель под вакуумом. К смеси прибавляли 10 мл холодной воды и фильтровали выпавший осадок. Чистые гидразиды получены в результате очистки колонной хроматографией на силикагеле (элюент хлороформ–этилацетат, 5:1).

9-Гексил-5,6-диметоксинафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]-дитиофен-2-карбогидразид (3b). Выход 434 мг (98%), желтый порошок, т.пл. 218–220°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3233 ш (NH–NH_2), 1621 с (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.50–1.54 м (3H, CH_3), 1.94–2.08 м (6H, CH_2), 2.39–2.44 м (2H, CH_2),

3.63 т (2H, CH₂, *J* 7.4 Гц), 4.65–4.66 м (6H, CH₃), 4.95 уш.с (2H, NH₂), 8.41 с (1H_{аром}), 8.51 с (1H_{аром}), 8.65 с (1H_{аром}), 9.48 с (1H_{аром}). Спектр ЯМР ¹³C, δ_c, м.д.: 13.91, 22.00, 28.21, 30.08, 30.88, 30.96, 55.46, 55.82, 104.50, 105.41, 120.93, 121.97, 122.30, 124.03, 127.34, 131.04, 132.81, 134.80, 135.35, 145.30, 148.93, 148.99, 161.41, 172.81. Найдено, %: С 62.49; Н 5.86; N 6.31. C₂₃H₂₆N₂O₃S₂. Вычислено, %: С 62.42; Н 5.92; N 6.33. *M* 442.59.

5,6-Диметокси-9,10-бис(нонилокси)фенантро[9,10-*b*]тиофен-2-карбогидразид (3с). Выход 560 мг (88%), желтый порошок, т.пл. 140–142°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3282 ш (NH–NH₂), 1618 с (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.85–0.87 м (6H, CH₃), 1.24–1.41 м (23H, CH₂), 1.51–1.55 м (4H, CH₂), 1.80–1.84 м (4H, CH₂), 4.01–4.04 м (6H, CH₃), 4.18 т (2H, CH₂, *J* 6.3 Гц), 4.27 т (2H, CH₂, *J* 6.2 Гц), 4.57 уш.с (2H, NH₂), 7.44 с (1H_{аром}), 7.73 с (1H_{аром}), 8.03 с (1H_{аром}), 8.08 с (1H_{аром}), 8.75 с (1H_{аром}), 9.81 с (1H, C(O)NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ_c, м.д.: 13.76, 21.95, 25.52, 25.59, 28.52, 28.65, 28.74, 28.77, 28.93, 31.19, 55.40, 56.00, 68.35, 68.92, 104.93, 105.34, 106.17, 107.41, 121.04, 122.11, 122.67, 123.04, 123.87, 132.97, 135.46, 135.70, 148.78, 148.98, 149.03, 149.34, 161.48. Найдено, %: С 69.76; Н 8.24; N 4.34. C₃₇H₅₂N₂O₅S. Вычислено, %: С 69.78; Н 8.23; N 4.40. *M* 636.89.

6-Гексил-12,13-диметокси-6*H*-тиено[2',3':3,4]нафто[2,1-*c*]карбазол-2-карбогидразид (3d). Выход 505 мг (96%), желтый порошок, т.пл. > 250°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3216, 3318 ш (NH–NH₂), 1611 с (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.81 т (3H, CH₃, *J* 6.9 Гц), 1.20–1.42 м (6H, CH₂), 1.81–1.89 м (2H, CH₂), 3.92 с (3H, CH₃), 4.09 с (3H, CH₃), 4.50 т (2H, CH₂, *J* 7.1 Гц), 7.25 т (1H_{аром}, *J* 7.6 Гц), 7.50 т (1H_{аром}, *J* 7.6 Гц), 7.70 д (1H_{аром}, *J* 8.2 Гц), 7.85–7.91 м (2H_{аром}), 8.13 д (1H_{аром}, *J* 8.8 Гц), 8.60–8.67 м (2H_{аром}), 8.76 с (1H_{аром}). Спектр ЯМР ¹³C, δ_c, м.д.: 13.14, 21.43, 25.72, 28.21, 30.48, 42.30, 55.43, 55.60, 105.22, 109.64, 110.40, 110.58, 115.56, 117.61, 120.67, 122.04, 122.09, 122.17, 122.78, 124.03, 124.94, 125.51, 131.86, 134.82, 137.63, 139.75, 139.97, 146.90, 149.71, 161.45. Найдено, %: С 70.86; Н 5.91; N 7.94. C₃₁H₃₁N₃O₃S. Вычислено, %: С 70.83; Н 5.94; N 7.99. *M* 525.67.

1,3,4-Тиадиазолы 5a–d. *Общая методика.* К раствору кислоты **2b–d** (1 ммоль) в 3 мл хлористого метилена при комнатной температуре прибавляли 0.345 мл (4 ммоль) оксалилхлорида и перемешивали смесь в течение 3 ч, после чего растворитель и избыток оксалилхлорида удаляли под вакуумом. Полученные хлорангидриды затем использовали без дальнейшей очистки.

К раствору карбогидразида **3b–d** (1 ммоль) в 2 мл сухого ТГФ при 0 С прибавляли 2 мл сухого пиридина и прикапывали раствор хлорангидрида в 2 мл сухого ТГФ в течение 30 минут. Далее смесь перемешивали при комнатной температуре 12 ч и упаривали досуха под вакуумом. Полученные диацилгидразида **4b–d** использовали без дальнейшей очистки.

Тиадиазолы **5a–d** получены кипячением диацилгидразидов **4a–d** (1 ммоль) и реагента Лавессона (404 мг, 1 ммоль) в 3 мл абсолютного толуола в атмосфере аргона в течение 8 ч с последующим удалением растворителя под вакуумом. Чистые тиадиазолы **5a–d** получены в результате очистки колоночной хроматографией на силикагеле (элюент хлороформ).

2,5-Бис(5'-гексил-3-децил[2,2'-битиофен]-5-ил)-1,3,4-тиадиазол (5a). Выход 734 мг (85%), желтый порошок, т.пл. 39–41°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1470 с (C=N). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.87–0.92 м (12H, CH₃), 1.27–1.44 м (40H, CH₂), 1.61–1.74 (8H, CH₂), 2.72–2.78 м (4H, CH₂), 2.83 т (4H, CH₂, *J* 7.6 Гц), 6.75 д (2H_{аром}, *J* 3.5 Гц), 7.02 д (2H_{аром}, *J* 3.5 Гц), 7.34 с (2H_{аром}). Спектр ЯМР ¹³C, δ_c, м.д.: 14.09, 14.13, 22.59, 22.71, 28.83, 29.29, 29.37, 29.45, 29.51, 29.60, 29.64, 30.18, 30.46, 31.56, 31.58, 31.94, 124.66, 126.55, 128.86, 132.06, 132.46, 135.75, 139.62, 147.50, 160.57. Найдено, %: С 69.59; Н 8.62; N 3.29. C₅₀H₇₄N₂S₅. Вычислено, %: С 69.55; Н 8.64; N 3.24. *M* 863.46.

2,5-Бис(9-гексил-5,6-диметоксинафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен-2-ил)-1,3,4-тиадиазол (5b). Выход 613 мг (72%), оранжевый порошок, т.пл. > 250°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1519 с (C=N). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0.95 т (6 H, CH₃, *J* 6.8 Гц), 1.35–1.45 м (12H, CH₂), 1.67–1.72 м (4H, CH₂), 2.76 т (4H, CH₂, *J* 7.8 Гц), 3.91 с (6H, CH₃), 4.08 с (6H, CH₃), 6.93 с (2H_{аром}), 7.02 с

($2\text{H}_{\text{аром}}$), 7.08 с ($2\text{H}_{\text{аром}}$), 7.44 с ($2\text{H}_{\text{аром}}$). Спектр ЯМР ^{13}C , $\delta_{\text{с}}$, м.д.: 14.07, 22.62, 29.08, 30.83, 31.13, 31.66, 55.68, 56.06, 104.11, 104.31, 118.44, 121.93, 122.04, 124.01, 127.91, 128.01, 131.87, 132.46, 135.26, 146.05, 148.64, 161.20. Найдено, %: С 64.86; Н 5.44; N 3.39. $\text{C}_{46}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_5$. Вычислено, %: С 64.91; Н 5.45; N 3.29. *M* 851.18.

2,5-Бис(5,6-диметокси-9,10-бис(нонилокси)-фенантро[9,10-*b*]тиофен-2-ил)-1,3,4-тиадиазол (5с). Выход 661 мг (51%), оранжевый порошок, т.пл. > 250°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1572 с (C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.91–0.97 м (2H , CH_3), 1.25–1.66 м (62H , CH_2), 1.87–1.89 м (4H , CH_2), 3.60–3.76 м (14H , CH_3 , CH_2), 3.98 с (6H , CH_3), 6.02 с ($2\text{H}_{\text{аром}}$), 6.45 с ($2\text{H}_{\text{аром}}$), 6.63–6.70 м ($6\text{H}_{\text{аром}}$). Спектр ЯМР ^{13}C , $\delta_{\text{с}}$, м.д.: 14.11, 14.19, 22.73, 22.77, 26.24, 29.36, 29.42, 29.47, 29.55, 29.73, 29.77, 29.81, 31.97, 32.04, 54.89, 55.91, 67.87, 68.81, 101.99, 103.51, 103.59, 105.24, 120.63, 120.70, 122.11, 124.57, 127.88, 132.14, 135.29, 147.71, 147.90, 147.95, 148.18, 161.12. Найдено, %: С 71.72; Н 7.93; N 2.28. $\text{C}_{74}\text{H}_{98}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_3$. Вычислено, %: С 71.69; Н 7.97; N 2.26. *M* 1239.78.

2,5-Бис(6-гексил-12,13-диметокси-6H-тиено[2',3':3,4]нафто[2,1-*c*]карбазол-2-ил)-1,3,4-тиадиазол (5d). Выход 661 мг (65%), оранжевый порошок, т.пл. > 250°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1574 с (C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.90 т (6H , CH_3 , J 6.5 Гц), 1.26–1.47 м (17H , CH_2), 1.85–1.91 м (4H , CH_2), 3.81 с (6H , CH_3), 4.22 с (6H , CH_3), 4.28 т (4H , CH_2 , J 7.2 Гц), 7.05 т ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 6.8 Гц), 7.40–7.47 м ($6\text{H}_{\text{аром}}$), 7.51 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.4 Гц), 7.91 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.0 Гц), 7.97 с ($2\text{H}_{\text{аром}}$), 8.32 с ($2\text{H}_{\text{аром}}$), 8.43 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 7.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , $\delta_{\text{с}}$, м.д.: 13.97, 22.57, 27.00, 29.08, 29.71, 31.56, 43.25, 55.87, 56.15, 104.34, 109.24, 109.67, 110.14, 116.50, 117.79, 121.25, 122.73, 122.98, 123.35, 123.85, 124.79, 125.05, 126.76, 128.93, 132.48, 138.84, 140.17, 140.49, 146.92, 149.50, 161.64. Найдено, %: С 73.26; Н 5.49; N 5.56. $\text{C}_{62}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_3$. Вычислено, %: С 73.20; Н 5.55; N 5.51. *M* 1017.33.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получена серия новых сопряженных 1,3,4-тиадиазолов, содержащих 2,2'-дитиенильные заместители и конденсированные

производные производные нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]-дитиофена. Показано, что замена 2,2'-дитиенильных заместителей в 1,3,4-тиадиазоле **5a** на конденсированные производные тиофена в **5b–d** приводит к батохромному сдвигу в спектрах абсорбции и росту сдвига Стокса, однако положение максимумов в спектрах испускания и квантовый выход люминесценции при этом изменяются незначительно. Эти же структурные изменения приводят к значительному сужению электронной щели главным образом за счет повышения уровня ВЗМО.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 20-73-10043).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ульянкин Евгений Борисович (Evgenii V. Uliankin), ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2898-5003>.

Костюченко Анастасия Сергеевна (Anastasia S. Kostyuchenko), ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4331-2560>.

Фисюк Александр Семенович (Alexander S. Fisyuk), ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6191-9297>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kostyuchenko A.S., Wiosna-Salyga G., Kurowska A., Zagorska M., Luszczynska B., Grykien R., Glowacki I., Fisyuk A.S., Domagala W., Pron A. *J. Mater. Sci.* **2016**, *51* (5), 2274–2282. doi 10.1007/s10853-015-9529-4
2. Kotwica K., Bujak P., Data P., Krzywiec W., Wamil D., Gunka P.A., Skorka L., Jaroch T., Nowakowski R., Pron A., Monkman A. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22* (23), 7978–7986. doi 10.1002/chem.201600513

3. Fukuta S., Wang Z., Miyane S., Koganezawa T., Sano T., Kido J., Mori H., Ueda M., Higashihara T. *Polym. J.* **2015**, *47* (7), 513–521.
doi 10.1038/pj.2015.19
4. Chen H., Liu Z., Zhao Z., Zheng L., Tan S., Yin Z., Zhu C., Liu Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (48), 33051–33059.
doi 10.1021/acsaami.6b12540
5. Kang B., Lee Y.S., Hwa J., Dongbo Z., Cho K., Kim Y.-H. *Polym. Chem.* **2021**, *12* (12), 1758–1767.
doi 10.1039/D0PY01710H
6. Kostyuchenko A.S., Uliankin E.B., Stasyuk A.J., Samsonenko A.L., Zheleznova T.Yu., Shatsauskas A.L., Fisyuk A.S.J. *Org. Chem.* **2022**, *87* (10), 6657–6667.
doi 10.1021/acscjoc.2c00310
7. Kurowska A., Kostyuchenko A.S., Zassowski P., Skorka L., Yurpalov V.L., Fisyuk A.S., Pron A., Domagala W.J. *Phys. Chem. C.* **2014**, *118* (43), 25176–25189.
doi 10.1021/jp507838c
8. Kostyuchenko A.S., Zheleznova T.Yu., Stasyuk A.J., Kurowska A., Domagala W., Pron A., Fisyuk A.S. *Beilstein J. Org. Chem.* **2017**, *13*, 313–322.
doi 10.3762/bjoc.13.34
9. Bujak P., Kulszewicz-Bajer I., Zagorska M., Maurel V., Wielgus I., Pron A. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (23), 8895.
doi 10.1039/c3cs60257e
10. Zhao Y., Guo Y., Liu Y. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (38), 5372–5391.
doi 10.1002/adma.201302315
11. Hacıefendioğlu T., Yildirim E. *ACS Omega.* **2022**, *7* (43), 38969–38978.
doi 10.1021/acsomega.2c04713
12. Fukuta S., Seo J., Lee H., Kim H., Kim Y., Ree M., Higashihara T. *Macromolecules.* **2017**, *50* (3), 891–899.
doi 10.1021/acs.macromol.6b02475
13. Kleinhenz N., Yang L., Zhou H., Price S.C., You W. *Macromolecules.* **2011**, *44* (4), 872–877.
doi 10.1021/ma1024126
14. Löbert M., Mishra A., Uhrich C., Pfeiffer M., Bäuerle P.J. *Mater. Chem. C.* **2014**, *2* (24), 4879–4892.
doi 10.1039/C4TC00335G
15. Benatto L., Koehler M.J. *Phys. Chem. C.* **2019**, *123* (11), 6395–6406.
doi 10.1021/acscjpc.8b12261
16. Kim Y.J., Cheon Y.R., Jang J.-W., Kim Y.-H., Park C.E.J. *Mater. Chem. C.* **2015**, *3* (9), 1904–1912.
doi 10.1039/C4TC02597K
17. Marchanka A., Maier S.K., Höger S., van Gestel M.J. *Phys. Chem. B.* **2011**, *115* (46), 13526–13533.
doi 10.1021/jp208334y
18. Sen A., Groß A. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2* (9), 6341–6347.
doi 10.1021/acsaem.9b00973
19. Wang X., Guo L., Xia P.F., Zheng F., Wong M.S., Zhu Z. *J. Mater. Chem. A.* **2013**, *1* (42), 13328–13336.
doi 10.1039/C3TA12901B
20. Anthony J.E. *Chem. Rev.* **2006**, *106* (12), 5028–5048.
doi 10.1021/cr050966z
21. Murphy A.R., Fréchet J.M. *J. Chem. Rev.* **2007**, *107* (4), 1066–1096.
doi 10.1021/cr0501386
22. Rademacher P., Heinemann C., Jansch S., Kowski K., Weiß M.E. *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectroscopy.* **2000**, *56* (6), 1179–1190.
doi 10.1016/S1386-1425(99)00220-6
23. Seixas de Melo J., Pina J., Rodrigues L.M., Becker R.S.J. *Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2008**, *194* (1), 67–75.
doi 10.1016/j.jphotochem.2007.07.014
24. Goon I.Y., Lai L.M.H., Lim M., Munroe P., Gooding J.J., Amal R. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (4), 673–681.
doi 10.1021/cm8025329
25. Liu H.-H., Chang S.-L., Huang K.-H., Cao F.-Y., Cheng K.-Y., Sun H.-S., Lai Y.-Y., Cheng Y.-J. *Macromolecules.* **2020**, *53* (18), 7740–7748.
doi 10.1021/acs.macromol.0c01297
26. Kostyuchenko A.S., Yurpalov V.L., Kurowska A., Domagala W., Pron A., Fisyuk A.S. *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 1596–1602.
doi 10.3762/bjoc.10.165
27. Костюченко А.С., Ульянкин Е.Б., Железнова Т.Ю., Черненко С.А., Шацаускас А.Л., Абайдулина Д.Р., Быструшкин М.О., Самсоненко А.Л., Фисюк А.С. *ХТС.* **2019**, *55*, 1262–1268. [Kostyuchenko A.S., Ulyankin E.B., Zheleznova T.Yu., Chernenko S.A., Shatsauskas A.L., Abaidulina D.R., Bystrushkin M.O., Samsonenko A.L., Fisyuk A.S. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2019**, *55*, 1262–1268.]
doi 10.1007/s10593-019-02610-6
28. Fisyuk A.S., Demadrille R., Querner C., Zagorska M., Bleuse J., Pron A. *New J. Chem.* **2005**, *29* (5), 707.
doi 10.1039/b415587d

29. Kostyuchenko A.S., Kurowska A., Zassowski P., Zheleznova T.Yu., Ulyankin E.B., Domagala W., Pron A., Fisyuk A.S.J. *Org. Chem.* **2019**, *84* (16), 10040–10049.
doi 10.1021/acs.joc.9b01216
30. Zapala J., Knor M., Jaroch T., Maranda-Niedbala A., Kurach E., Kotwica K., Nowakowski R., Djurado D., Pecaut J., Zagorska M., Pron A. *Langmuir* **2013**, *29* (47), 14503–14511.
doi 10.1021/la4034707
31. Kotwica K., Kurach E., Louarn G., Kostyuchenko A.S., Fisyuk A.S., Zagorska M., Pron A. *Electrochim. Acta.* **2013**, *111*, 491–498.
doi 10.1016/j.electacta.2013.07.209
32. Grykien R., Luszczynska B., Glowacki I., Kurach E., Rybakiewicz R., Kotwica K., Zagorska M., Pron A., Tassini P., Maglione M.G., Mauro A.D.G.D., Fasolino T., Rega R., Pandolfi G., Minarini C., Aprano S. *Optical Mater.* **2014**, *37*, 193–199.
doi 10.1016/j.optmat.2014.05.023
33. Kotwica K., Kostyuchenko A.S., Data P., Marszalek T., Skorka L., Jaroch T., Kacka S., Zagorska M., Nowakowski R., Monkman A.P., Fisyuk A.S., Pisula W., Pron A. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22* (33), 11795–11806.
doi 10.1002/chem.201600984
34. Ulyankin E.B., Kostyuchenko A.S., Chernenko S.A., Bystrushkin M.O., Samsonenko A.L., Shatsauskas A.L., Fisyuk A.S. *Synthesis.* **2021**, *53* (14), 2422–2434.
doi 10.1055/a-1416-4924
35. Kostyuchenko A.S., Averkov A.M., Fisyuk A.S. *Org. Lett.* **2014**, *16* (7), 1833–1835.
doi 10.1021/ol500356w
36. Trasatti S. *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58* (7), 955–966.
doi 10.1351/pac198658070955
37. Williams A.T.R., Winfield S.A., Miller J.N. *Analyst.* **1983**, *108* (1290), 1067.
doi 10.1039/an9830801067
38. Brouwer A.M. *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83* (12), 2213–2228.
doi 10.1351/PAC-REP-10-09-31
39. Allen M.W. *Measurement of Fluorescence Quantum Yields*, Thermo Fisher Scientific, technical note 52019, Madison, WI, USA, **2010**.

Synthesis, Photophysical and Electrochemical Properties of Conjugated D-A-D Systems Based on 1,3,4-Thiadiazoles and Fused Naphtho[2,1-*b*]thiophene Derivatives

E. B. Uliankin^{a,b}, A. S. Kostyuchenko^{a,b}, and A. S. Fisyuk^{a,b,*}

^a Dostoevsky Omsk State University, prosp. Mira, 55a, Omsk, 644077 Russia

^b Omsk State Technical University, prosp. Mira, 11, Omsk, 644050, Russia

*e-mail: fisyuk@chemomsu.ru

Received September 09, 2023; revised October 12, 2023; accepted October 14, 2023

A series of 2,5-diaryl substituted 1,3,4-thiadiazoles was obtained based on fused benzothiophene-2-carboxylates and alkyl substituted 2,2'-bithiophene-5-carboxylates. The photophysical and electrochemical properties of these compounds were studied and it was determined that an increase in the conjunction chain in the donor fragment of the substituted 1,3,4-thiadiazole leads to narrowing of the band gap mainly due to an increase in the HOMO level.

Keywords: 1,3,4-thiadiazoles, 2,2'-bithiophenes, naphtho[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophenes, phenanthro[9,10-*b*]thiophenes, luminophores