

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования  
«Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского»

*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

**Диссертация**

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель

доктор химических наук,

профессор

Фисюк Александр Семёнович

Омск– 2016

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 Методы синтеза и свойства 2,2'-битиен-5-ил дизамещенных ароматических систем (Литературный обзор).....	9
1.1 Получение 2,2'-битиенил дизамещенных пятичленных гетероциклов.....	11
1.2 Получение 2,2'-битиенил дизамещенных шестичленных карбо- и гетероциклов.....	15
1.3 Синтез 2,2'-битиенил дизамещенных конденсированных систем.....	24
1.4 Получение 2,2'-битиенил дизамещенных систем, содержащих в качестве центрального звена несколько сопряженных ароматических циклов.....	32
1.5 Оптические и электрохимические свойства терминально 2,2'-битиен-5-ил дизамещенных ароматических систем.....	36
ГЛАВА 2 Синтез и свойства новых органических полупроводников - производных 1,3,4-оксадиазола, 1,3,4-тиадиазола и 1,2,4-триазола (Обсуждение результатов).....	60
2.1 Синтез строительных блоков для получения органических полупроводников.....	60
2.1.1 Синтез эфиров (2,2'-битиофен)-, (2,2':5',2"-тертиофен)-, (2,2':5',2":5",2"-кватертиофен)-5-карбоновых кислот и 5-([1,1'-бифенил]-4-ил)тиофен-2-карбоновой кислоты.....	62
2.1.2 Синтез этиловых эфиров 3-децил-5'-арил-2,2'-битиофен-5-карбоновых кислот.....	71
2.1.3 Синтез эфиров 5'-гетарилзамещенных 3-алкил-2,2'-битиофен-5-карбоновых кислот.....	74
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.....	76
2.2 Синтез органических полупроводников.....	78

2.2.1 Синтез линейных сопряженных бис(2,2'-битиофен-5-ил) замещенных гетероциклических систем донор-акцептор-донор.....	78
2.2.2 Синтез звездообразных систем на основе гидразидов 2,2'-битиофен-5-карбоновых кислот.....	86
2.3 Электронные и оптические свойства синтезированных полупроводников	89
2.3.1 Влияние строения полупроводника на электрохимические свойства.....	90
2.3.2 Влияние строения полупроводника на его оптические свойства.....	97
2.4 Светодиоды на основе полученных полупроводников.....	102
ГЛАВА 3 Экспериментальная часть.....	107
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	158
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	161
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	164
ПРИЛОЖЕНИЕ А Данные ЯМР $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ , ИК спектроскопии, элементного анализа, температуры плавления и выходы полученных соединений .....	183
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Электрохимические и оптические свойства производных 1,3,4-оксадиазола, 1,3,4-тиадиазола и 1,2,4-триазола.....	235

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность и степень разработанности темы исследования**

В последние два десятилетия сопряженные производные тιοфена 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 [1-5]. Это семейство органических полупроводников особенно интересно потому, что специальными методами они могут быть нанесены со строго контролируемой надмолекулярной организацией [6-8]. Эффективность использования этих материалов во многом определяется положением граничных орбиталей молекул органического полупроводника (ВЗМО и НСМО), а, следовательно, связанными с ними сродством к электрону (ЕА) и потенциалом ионизации (ІР) [2]. 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 ІР и ЕА 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 [9-14], 1,3,4-оксадиазолы [13-16] и 1,2,4-триазолы, которые в качестве донорного фрагмента содержат битиенил или другие  $\pi$ -донорные гетероциклы. Люминесцентные свойства [13] и устойчивость к окислению [17,18] этих соединений превосходят соответствующие олиготиофены, а симметричное строение позволяет получать на их основе регулярные полимеры [15], 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 № 12-03-98013 р-сибирь-а "Синтез сопряженных гетероциклических систем - предшественников органических полупроводниковых материалов", № 15-43-04313 р-сибирь-а «Разработка полупроводниковых материалов для органической электроники на основе производных 2,2'-битиофен-5-карбоновых кислот», № 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 длинные 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 работы** 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'-бифенолов, 2,2':5',2"-терфенолов, 2,2':5',2":5",2"-кватерфенолов, 5-(1,1'-бифенил]-4-ил)тифенолов, 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'-бифенил-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, 2014), 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, рекомендуемых ВАК, 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, 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.

## ГЛАВА 1 Методы синтеза и свойства 2,2'-битиен-5-ил дизамещенных ароматических систем

(Литературный обзор)

Одним из перспективных подходов к конструированию органического полупроводника с заданными электронными и оптическими свойствами является синтез молекул, содержащих в сопряженной цепи чередующиеся фрагменты с различными  $\pi$ -донорными(акцепторными) свойствами [19]. Меняя природу включенных в сопряжение звеньев, можно влиять не только на положение граничных орбиталей по отношению к вакууму (ВЗМО и НСМО), а также настраивать ширину запрещенной зоны.

Поскольку объемная проводимость органических проводников и полупроводников имеет «эстафетный механизм», то организация молекул оказывает существенное влияние на мобильность заряда [20]. Кроме того, плотная упаковка молекул существенно затрудняет газопроницаемость, увеличивая стабильность материалов на воздухе. Поэтому для получения изотактических полимеров, обладающих способностью к упорядоченному расположению макромолекул, часто используют симметричные мономеры. К полупроводникам такого типа относятся сопряженные системы Д-А-Д, содержащие терминальные  $\pi$ -избыточные гетероциклы, такие как тиофен или пиррол и центральный (мостиковый) акцепторный фрагмент (как правило, гетероцикл) [21]. В то же время, известно, что 2,5-ди-2-тиенил-1,3,4-оксадиазол [15] и 3,6-ди-2-тиенил-1,2,4,5-тетразин [22] в окислительную полимеризацию не вступают. Использование лишь одного терминального тиофенового ядра и  $\pi$ -дефицитного гетероцикла, делает окислительную (химическую и электрохимическую) полимеризацию невозможной вследствие нестабильности промежуточно образующегося катион-радикала. Увеличение системы сопряжения путем введения дополнительных тиофеновых ядер (замены тиофена на битиофен) приводит к увеличению устойчивости делокализованного катион-радикала,

позволяя проводить полимеризацию. По этим причинам сопряженные 2,2'-битиен-5-ил дизамещенные ароматические системы представляют интерес в качестве органических полупроводников или их предшественников. Несмотря на широкое их использование [1-2, 4-5, 23-24] в органической электронике, мы не нашли ни одной обзорной работы посвященной этим соединениям. В настоящем литературном обзоре впервые предпринята попытка обобщить имеющийся в научной литературе материал по синтезу и свойствам линейных сопряженных молекул, содержащих центральное акцепторное (гетеро)ароматическое ядро или систему ядер с терминальными 2,2'-битиен-5-ил заместителями. Поиск информации был проведен по базам данным SciFinder и Reaxys.

Поскольку тиофеновое ядро является  $\pi$ -избыточным, то по отношению к нему акцепторами являются все шестичленные циклы (включая бензол и конденсированные ароматические углеводороды), а также пятичленные ароматические гетероциклы, содержащие более одного гетероатома. При сборе и анализе литературы влияние заместителей на донорно-акцепторные свойства центрального ядра нами не учитывалось. Такие системы мы разделили на несколько классов, различающихся мостиковым(центральным) звеном: пятичленные гетероциклы (1), шестичленные карбо- и гетероциклы (2), конденсированные сопряженные системы (3), системы состоящие из нескольких сопряженных карбо- и гетероциклов (4). Нумерация целевых соединений в обзоре литературы состоит из трех разделенных точкой цифр **X.Y.Z**. Первая цифра **X** обозначает класс, к которому относится центральное звено; вторая - **Y** -гетероцикл данного класса; третья – **Z** – заместители в донорных битиофеновых фрагментах (Рисунок 1.1).

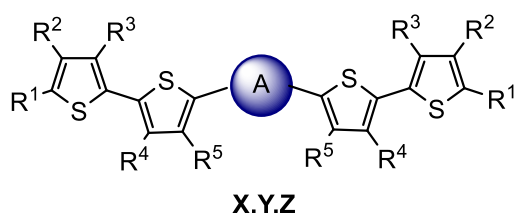


Рисунок 1.1

## 1.1 Получение 2,2'-бителил дизамещенных пятичленных гетероциклов

Для синтеза гетеро- или карбоциклических сопряженных ароматических систем используется два основных подхода. Подход строительных блоков (building block approach), который заключается в сборке молекулы, как правило, методами металл-катализируемого сочетания отдельных фрагментов (строительных блоков) [2,5]. Другой подход основан на синтезе центрального гетеро- или карбоцикла, заместители которого являются звеньями сопряженной цепи. Такой подход называется подходом замыкания цикла (closure cycle approach) [14,25]. Наиболее распространенным подходом является «подход строительных блоков».

В 1998 г немецкими учеными был осуществлен синтез 2,2'-бителил замещенных производных тиазола и тиадиазола [13,26] (Схема 1.1). Для синтеза этих соединений была использована реакция Стилле дибромзамещенных азолов **1, 2** и оловоорганических производных 2,2'-бителиофена **3** (Схема 1.1). Реакцию проводили в тетрагидрофуране с катализатором хлоридом бис-(трифенилфосфин)палладия. Выходы продуктов **1.1.1** и **1.2.1** после очистки колоночной хроматографией были невысоки - 43 и 28%. Основным побочным продуктом реакции являлось соединение **5**. Низкий выход целевых продуктов авторы объясняли нестабильностью дибромзамещенных гетероциклов **1,2**. Позднее [27] был осуществлен синтез незамещенного 2,5-ди-2,2'-бителиен-5-ил-1,3-тиазола **1.1.2**. Реакцию проводили в толуоле с катализатором тетраakis(трифенилфосфин)палладия. Выход продукта **1.1.2** составил 60%.

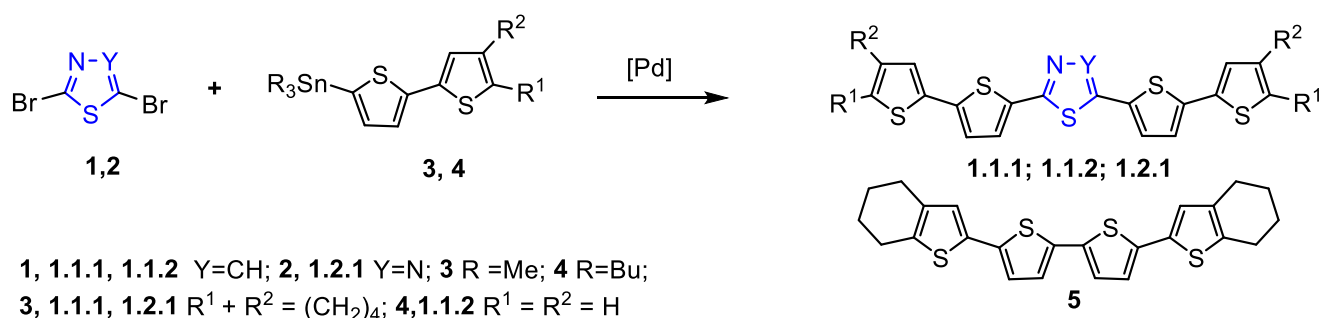
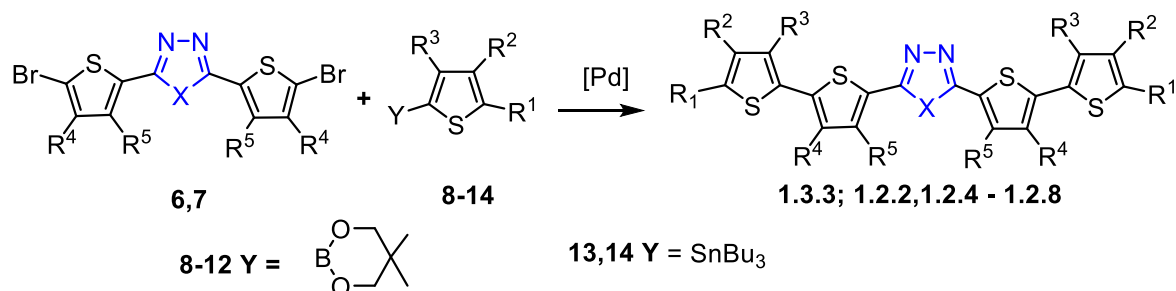


Схема 1.1

В 2005 г была показана возможность другого подхода к синтезу 2,2'-битиенил замещенных производных 1,3,4-оксадиазола, основанного на реакции Сузуки [15] (Схема 1.2). 1,3,4-Оксадиазол **1.3.3** был получен реакцией 2,5-бис(5-бром-2-тиенил)-1,3,4-оксадиазола **6** с борорганическим производным тиофена **8** в ДМФ, в присутствии  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  с низким выходом (10%) (Схема 1.2). Позднее этот подход был использован для синтеза производных 1,3,4-тиадиазола **1.2.2-1.2.6** [9]. В этом случае выходы целевых продуктов находились в пределах 34-86%. Для синтеза производных тиадиазола **1.2.2** и **1.2.8** применили реакцию Стилле [11]. Реакцию проводили с тетракис(трифенилфосфин)палладием в хлорбензоле, в условиях микроволнового облучения (Схема 1.2). Выход продукта **1.2.2** оказался выше (67%), чем при использовании реакции Сузуки (34%).



**1.3.3, 6.** X = O; **1.2.2, 1.2.4 - 1.2.8, 7** X = S; **8**  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ ,  $\text{R}^3 = \text{C}_8\text{H}_{17}$ ; **9,13**  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$ ; **10**  $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{C}_8\text{H}_{17}$ ; **11**  $\text{R}^1 = \text{C}_8\text{H}_{17}$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$ ; **12**  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_8\text{H}_{17}$ ,  $\text{R}^3 = \text{H}$ ; **14**  $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_{13}$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$ ; **1.3.3**  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{H}$ ,  $\text{R}^3 = \text{C}_8\text{H}_{17}$ ,  $\text{R}^5 = \text{CH}_3$ ; **1.2.2**  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{H}$ ; **1.2.4**  $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{C}_8\text{H}_{17}$ ; **1.2.5**  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{H}$ ,  $\text{R}^3 = \text{C}_8\text{H}_{17}$ ; **1.2.6**  $\text{R}^1 = \text{C}_8\text{H}_{17}$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{H}$ ; **1.2.7**  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_8\text{H}_{17}$ ,  $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{H}$ ; **1.2.8**  $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_{13}$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{H}$

Схема 1.2

В работе [16] для синтеза соединения **1.3.9** был использован «обращенный» вариант реакции Сузуки (Схема 1.3).

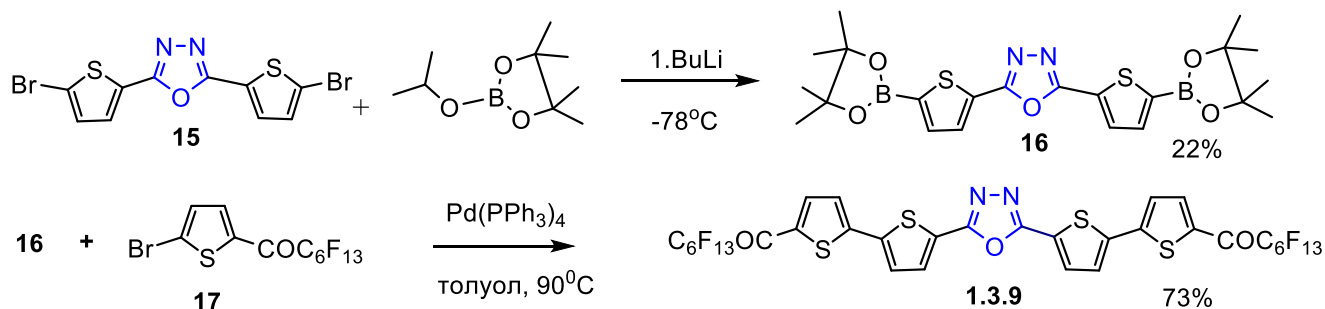


Схема 1.3



Для синтеза 2,5-ди-2,2'-битиофен-5-ил-1,3-оксазола **1.4.1** и -1,3,4-оксадиазола **1.3.1** также был применен подход «замыкания цикла» [13, 26] (Схема 1.4). Стартовым соединением в синтезе обеих гетероциклических систем являлся 2-(2-тиенил)-4,5,6,7-тетрагидро-1-бензотиофен (**18**), на основе которого были приготовлены его функциональные производные **19-22**, а затем соединения **1.4.1** и **1.3.1**.

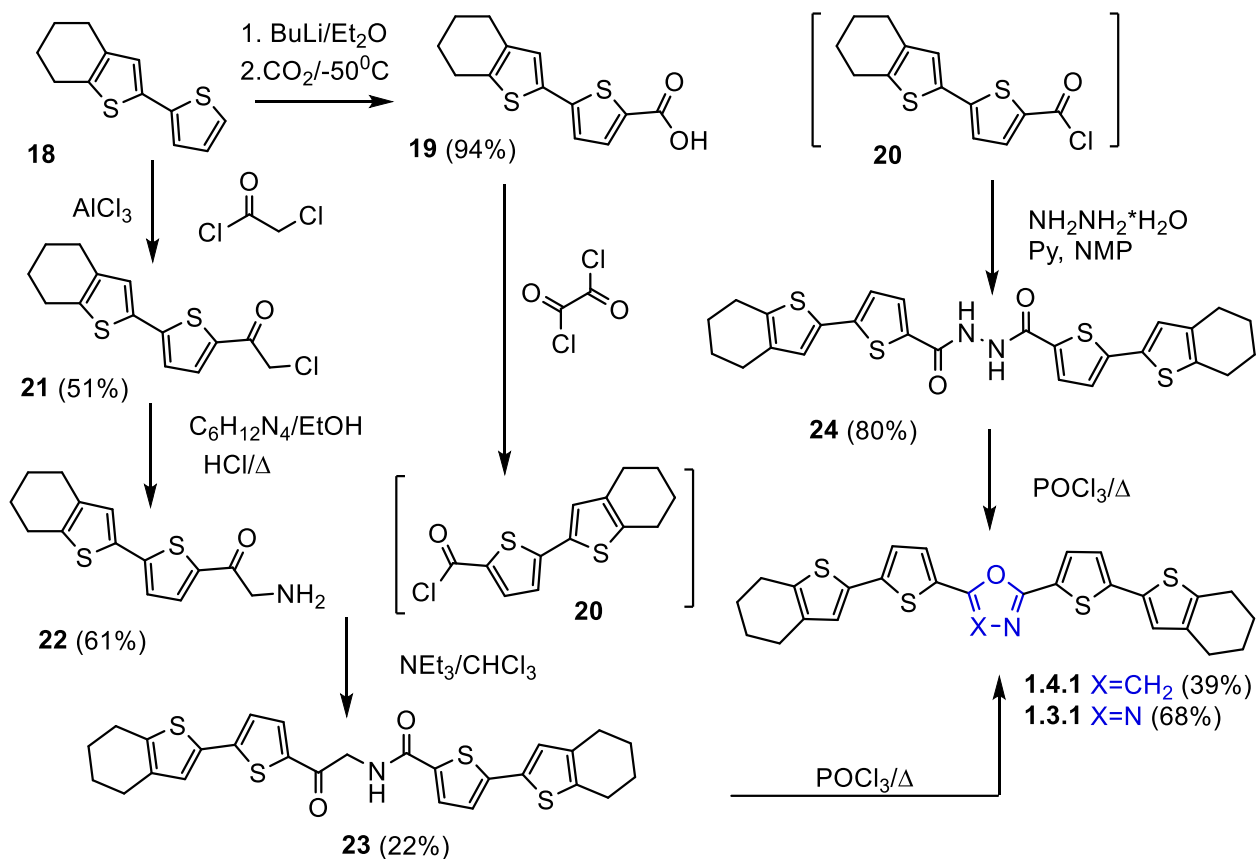


Схема 1.4

В работе российских авторов [28] изучен синтез 2,5-ди-2,2'-битиофен-5-ил-1,3,4-оксадизола **1.3.2**. Он был осуществлен ацилированием 1Н-тетразола **26** галогенангидридом карбоновой кислоты **27** с выходом 70-80% (Схема 1.5).

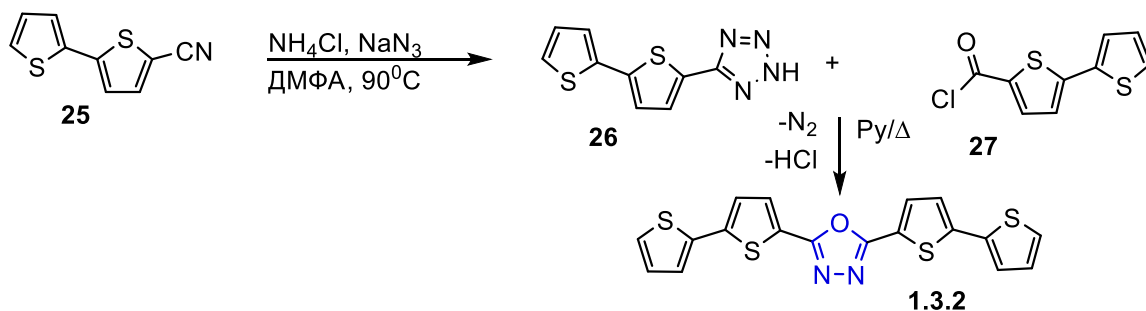


Схема 1.5

Недавно [25], циклоприсоединением 2,2'-бителифен-5-карбонитрил оксида **29** к 5-проп-1-ен-1-ил-2,2'-бителифену **30** осуществлен синтез изоксазолина **31** (Схема 1.6). Поскольку нитрил оксид **29** оказался соединением нестабильным, его генерировали *in situ* из N-гидрокси-2,2'-бителифен-5-карбоксимидоил хлорида **28**. Полученный таким образом изоксазолин дегидрировали при нагревании в толуоле 2,3-дихлор-5,6-дицианобензохиноном (DDQ) с выходом 90%.

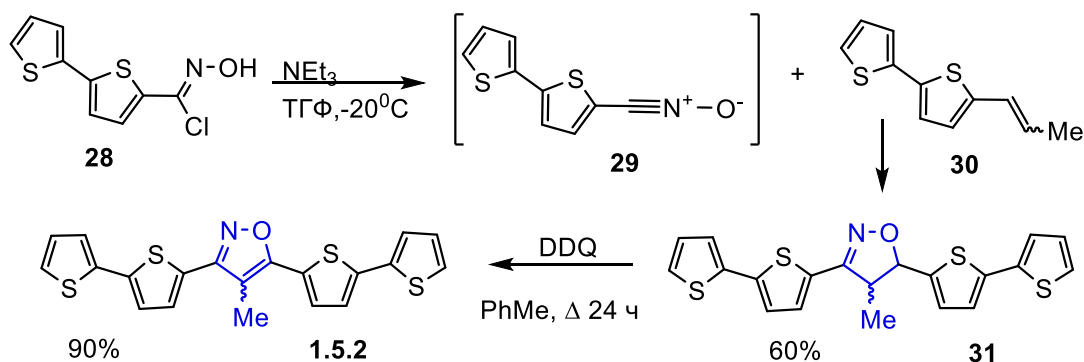


Схема 1.6

В этой же работе [26] изучено циклоприсоединение децилазида к 1,2-бис(2,2'-бителифен-5-ил)ацетилену **32** (Схема 1.7). Реакция приводила к 1-децил-4,5-бис(2,2'-бителифен-5-ил)-1,2,3-тризолу **1.6.2** с выходом 60%

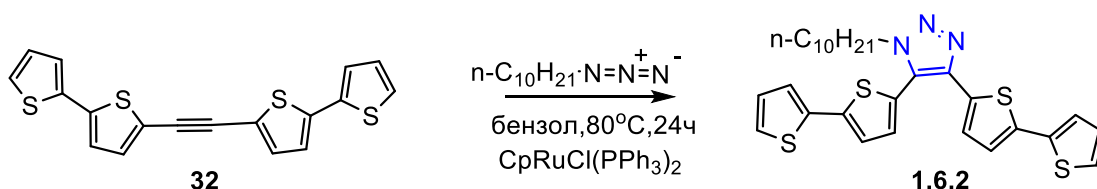


Схема 1.7

Для синтеза 3,5-ди-2,2'-бителифен-5-ил-1-метил-1H-1,2,4-триазола **1.7.2** была использована палладий-катализируемая реакция Стилле [29] 3,5-дибром-1-метил-1H-1,2,4-триазола **33** с 2,2'-бителифен-5-ил(трибутил)оловом **4** (Схема 1.8). Продукт **1.7.2** был получен с выходом 65%.

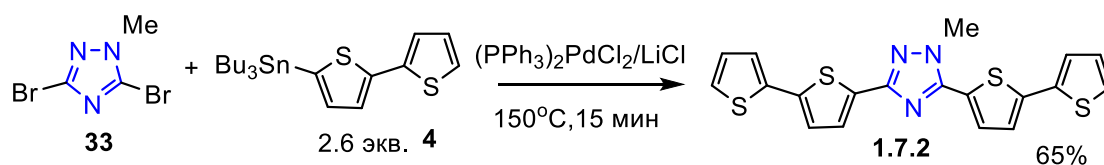


Схема 1.8

## 1.2 Получение 2,2'-битиенил дизамещенных шестичленных карбо- и гетероциклов

В 1998 году японскими учеными был осуществлен синтез 1,4-ди([2,2'-битиофен]-5-ил)бензола **2.1.2** реакцией Сузуки [30] 2,2'-(1,4-фениле)бис(5,5-диметил)-1,3,2-диоксборинана **34** с 5-бром-2,2'-битиофеном **35** в присутствии тетракис(трифенилфосфин)палладия с выходом всего лишь 6% (Схема 1.9).

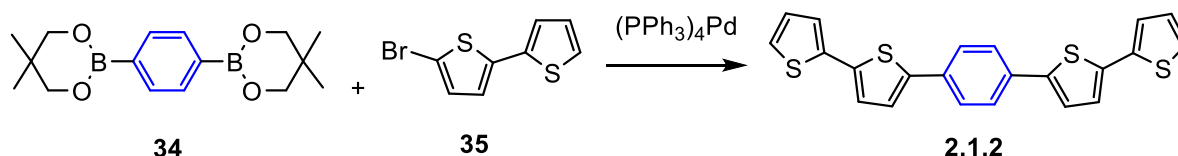
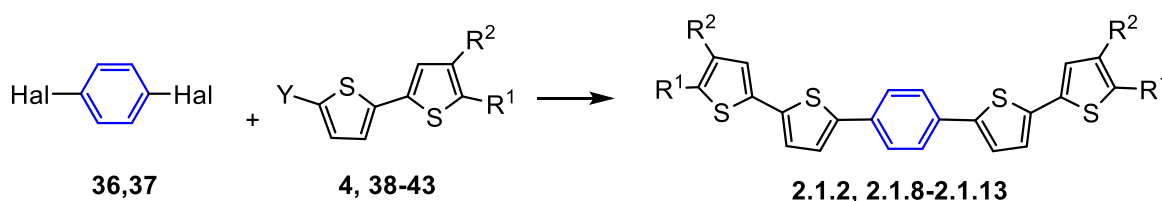


Схема 1.9

Позднее для синтеза 1,4-ди([2,2'-битиофен]-5-ил)бензола **2.1.2** была использована стратегия, основанная на сочетании 1,4-дигалогензамещенного бензола, дающая лучшие результаты. Так, реакцией Сузуки [27] ( $Y = B(OH)_2$ , cat. =  $Pd(PPh_3)_4$ ) и Стилле [31] ( $Y = SnBu_3$ , cat. =  $Pd(P(t-Bu)_3)_4$ ) это же соединение **2.1.2** было получено с количественными выходами, а его замещенные производные **2.1.11-2.1.13** [27,32-35] с выходами 50-99% (Схема 1.10).



**36** X = Br; **37** X = I; **38** Y =  $B(OH)_2$ ; **4,39-42** Y =  $SnBu_3$ ; **43** Y =  $MgBr$ ; **4, 38, 2.1.2**  $R^1 = R^2 = H$ ; **39 2.1.8**  $R^1 = C_6H_{13}$ ,  $R^2 = H$ ; **40, 2.1.10**  $R^1 = H$ ,  $R^2 = C_6H_{13}$ ; **41, 2.1.11**  $R^1 = NPh_2$ ,  $R^2 = H$ ; **43, 2.1.13**  $R^1 = C_{10}H_{21}$ ,  $R^2 = H$ ;

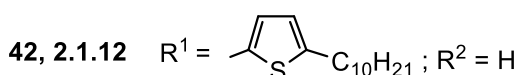
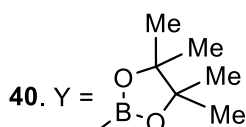


Схема 1.10

Хорошие результаты дала реакция Кумада. Сочетание магнийорганического производного **43** с 1,4-дибромбензолом **36** в присутствии  $Pd(dppf)Cl_2$  привело к образованию соединения **2.1.13** с выходом 99% [36]. В работе [27] сообщалось, что выход 1,4-ди([2,2'-битиофен]-5-ил)бензола **2.1.8** в реакции Стилле 1,4-иодбензола **37** с оловоорганическим соединением **39**, катализируемой  $Pd(PPh_3)_4$ ,

не превышал 10%. В то же время 1,4-иод(бром)замещенные производные гидрохинона **44-48** с успехом были использованы в реакции Стилле [37,38] и Сузуки [39,40] для получения 1,4-ди([2,2'-битиофен]-5-ил)бензолов **2.2.2**, **2.3.2**, **2.4.2**, **2.5.2**, **2.6.2**, **2.7.2**. (Схема 1.11). Выходы в этих случаях составили 60-97%. Гидролизом соединения **2.4.2** в основной среде было получено его производное **2.8.2**.

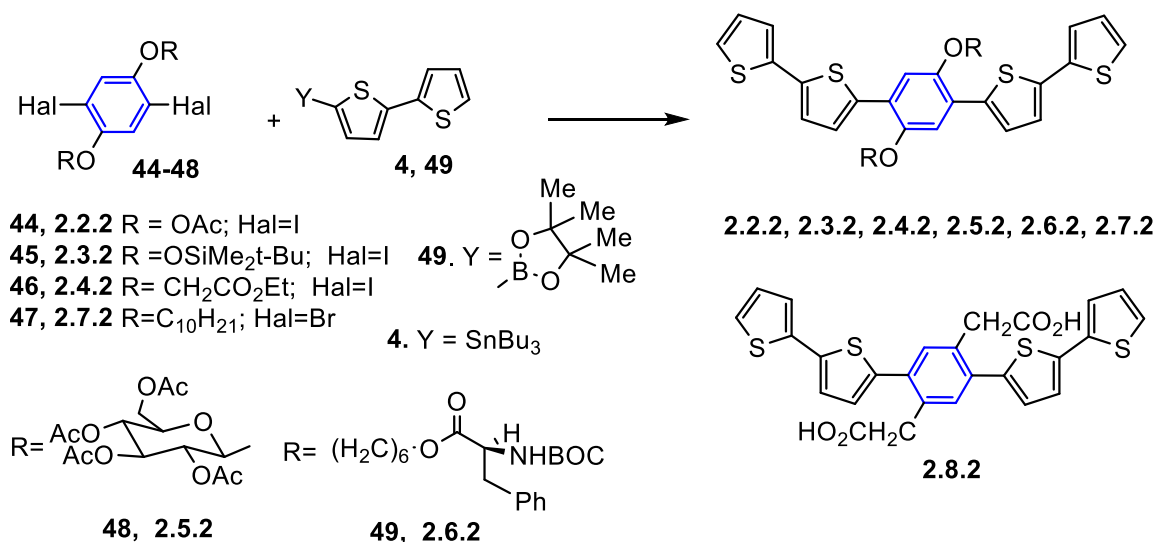


Схема 1.11

Аналогичный подход был использован для синтеза дихлорзамещенного 1,4-ди([2,2'-битиофен]-5-ил)бензола **2.9.2**. Сочетание Стилле [33] 1,4-дибром-2,5-дихлорбензола с трибутилбитиофеном в присутствии Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при нагревании привело к соединению **2.9.2** с выходом 68% (Схема 1.12).

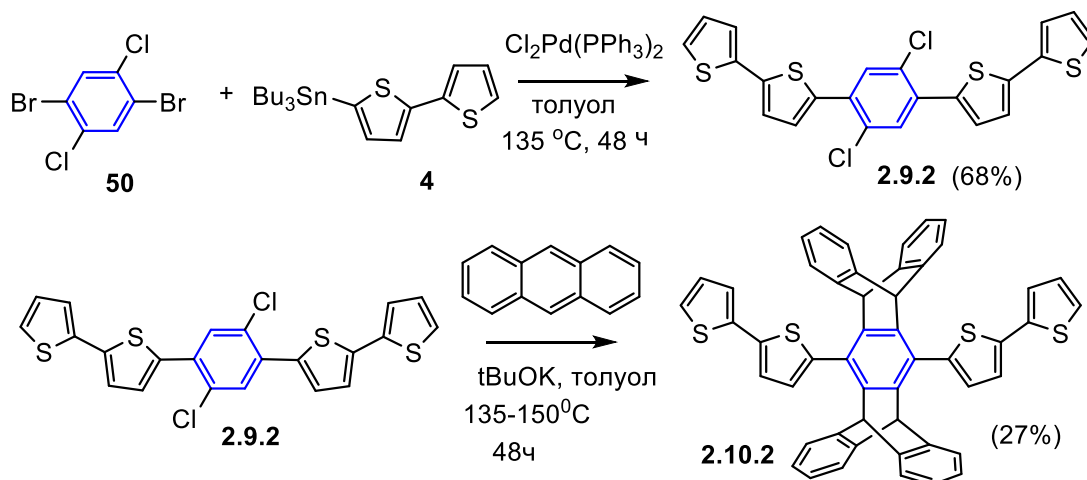
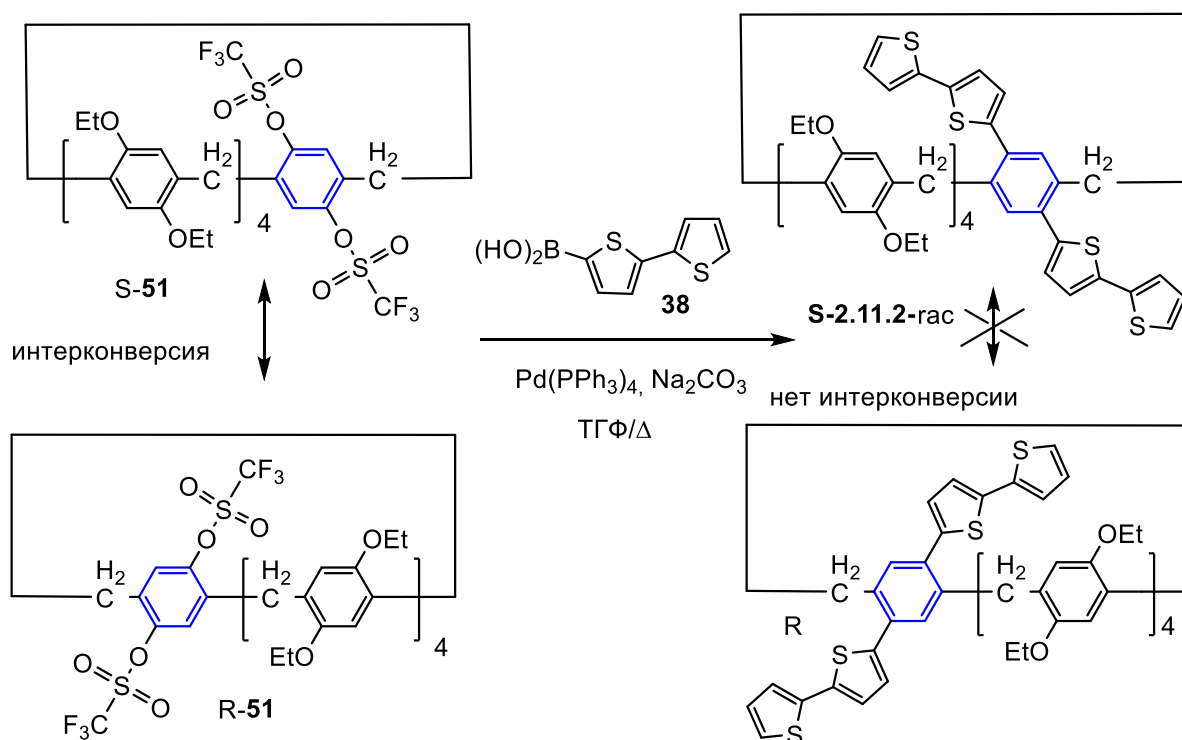


Схема 1.12

В этой же работе было показано, что антрацен вступает в реакцию [4+2] циклоприсоединения с арином, образующимся из соединения **2.9.2** в присутствии трет-бутилата калия. Продуктом этой реакции являлся пентиптицен **2.10.2**. Реакцией Сузуки дибромпилараренов **51** с битиофенборной кислотой **38** в присутствии  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  была получена рацемическая смесь **2.11.2** с выходом 84%. Введение объемных заместителей в бензольное ядро препятствовало его вращению и приводило к образованию стереоизомеров **2.11.2** (Схема 1.13) [41].



Возможность альтернативного подхода к синтезу битиофенпроизводных бензола была продемонстрирована в 1997 г [42]. 5,5'-(1,4-Фенилен)бис-2,2'-битиофен **2.1.2** был получен реакцией Нагиши с невысоким выходом (35%) (Схема 1.14). Сочетание дибром-1,4-битиенилбензола **52** с 2-тиенилцинкхлоридом **54** проходило при действии палладия, полученного восстановлением  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  диизобутиллаюмогидридом (DIBАН) (Схема 1.14). Авторы отмечали, что попытка получить продукт **2.1.2** в присутствии  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  оказалась безуспешной. Позднее для синтеза соединений **2.1.14**, **2.1.15** была использована палладий-катализируемая реакция Стилле [43] (Схема 1.14).

Сочетание дибром-1,4-бистиенилбензола **53** с производными трибутил(тиофен-2-ил)олова **13** и **55** проходило с хорошими выходами под действием  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ .

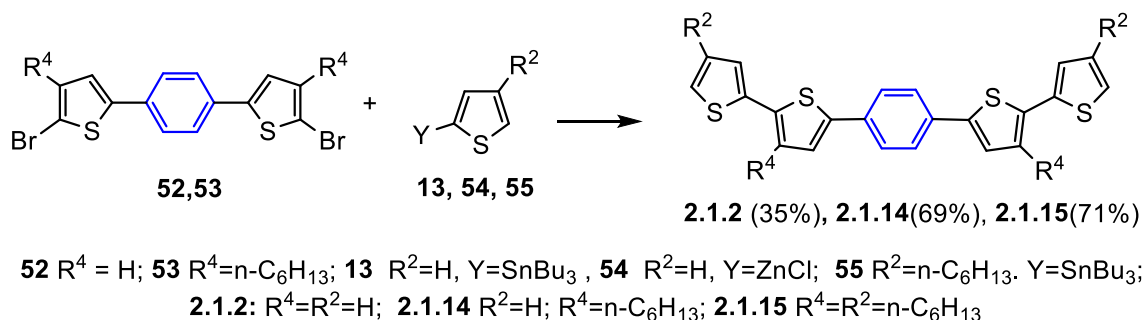


Схема 1.14

В работе [42] был осуществлен синтез бис-2,2'-дитиенилбензолов **2.12.2**, **2.12.16** (Схема 1.15). Сочетание Стилле 1,4-ди-*n*-бутоксид-2,5-ди(2''-иодо-5''-тиенил)бензола **56** с производными трибутил(тиофен-2-ил)олова **13**, **57** катализировали восстановленным палладием. Выходы продуктов **2.12.2**, **2.12.16** после очистки колоночной хроматографией составляли 40 и 48%. В обоих случаях фиксировали образование побочных продуктов **58**, **59**. Также было установлено, что введение алкокси групп в бензольное кольцо значительно повышает растворимость соединения **2.12.2** по сравнению с незамещенным производным бензола **2.1.2**, что способствует успешному протеканию реакции.

В более позднем исследовании [44] замещенный бис-2,2'-дитиенилметоксибензол **2.13.17** получали сочетанием Сузуки строительных блоков **60** и **61** в присутствии  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  и  $\text{K}_3\text{PO}_4$  с выходом 47% (Схема 1.15).

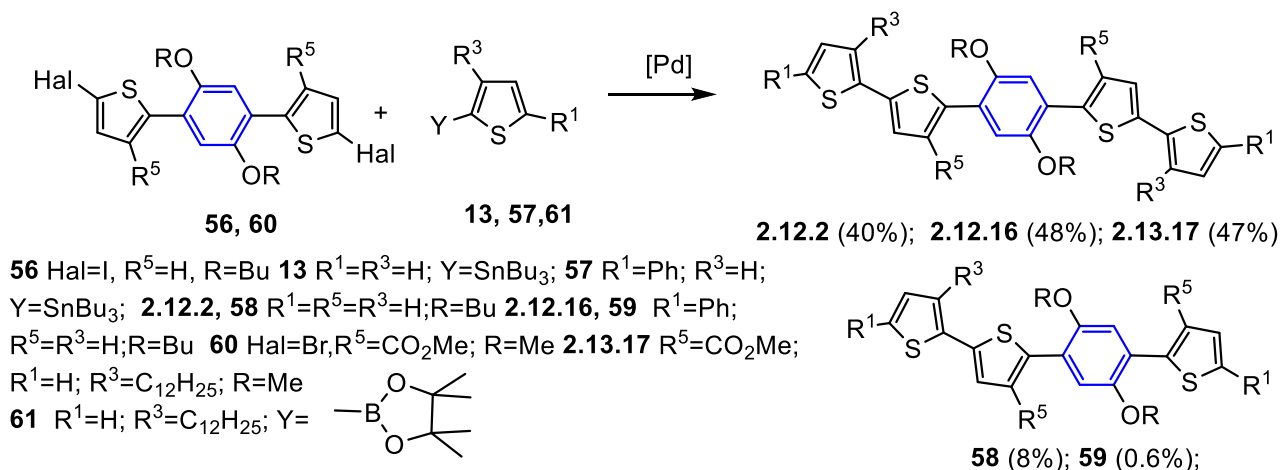


Схема 1.15

В 2005 г был осуществлен синтез производных бис-2,2'-битиенил фторбензолов [43, 45] **2.14.14**, **2.15.14**, **2.15.10**, **2.15.18**, **2.15.19**, **2.15.15**, **2.14.15** (Схема 1.16). Для этого было использовано сочетание Стилле дибромидов **62,63,64** с оловоорганическими соединениями **13**, **55**, **65**, катализируемое  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ . Выходы продуктов находились в пределах 28-71%.

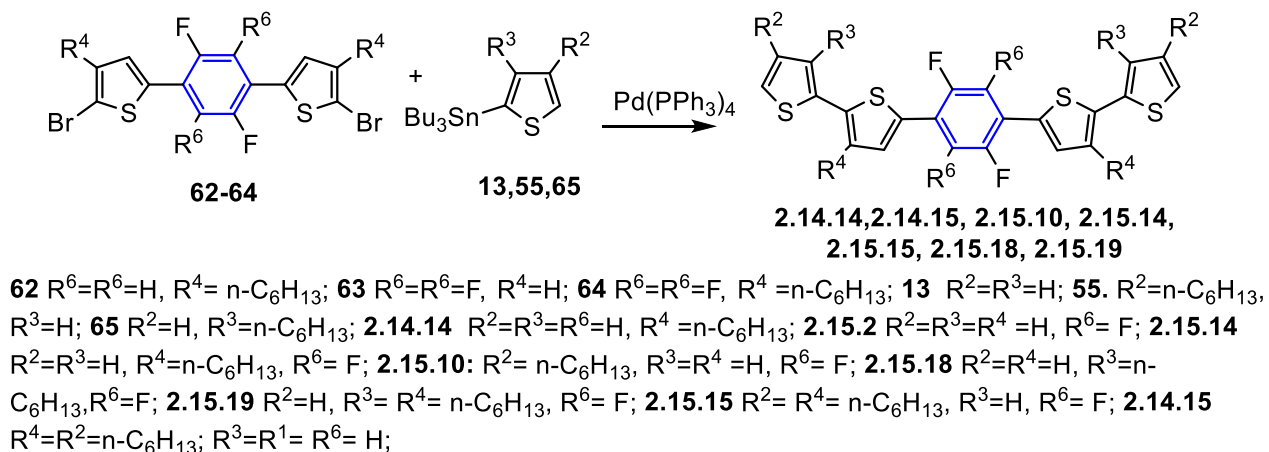


Схема 1.16

В этой же работе действием N-бромсукцинимидом на соединение **2.15.15** был получен продукт **2.15.20**, реакция которого с (3-гексилтиофен-2-ил) трибутилоловом **55** привела к тертиофензамещенному тетрафторбензолу **2.15.21** с выходом 25%. (Схема 1.17).

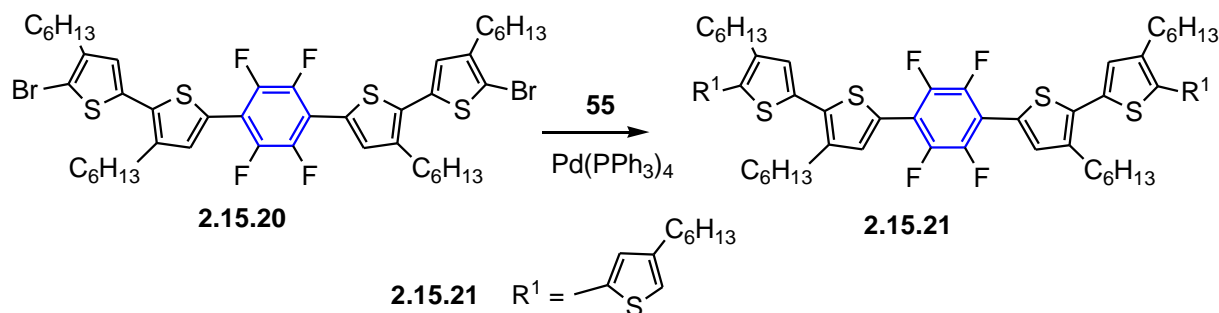
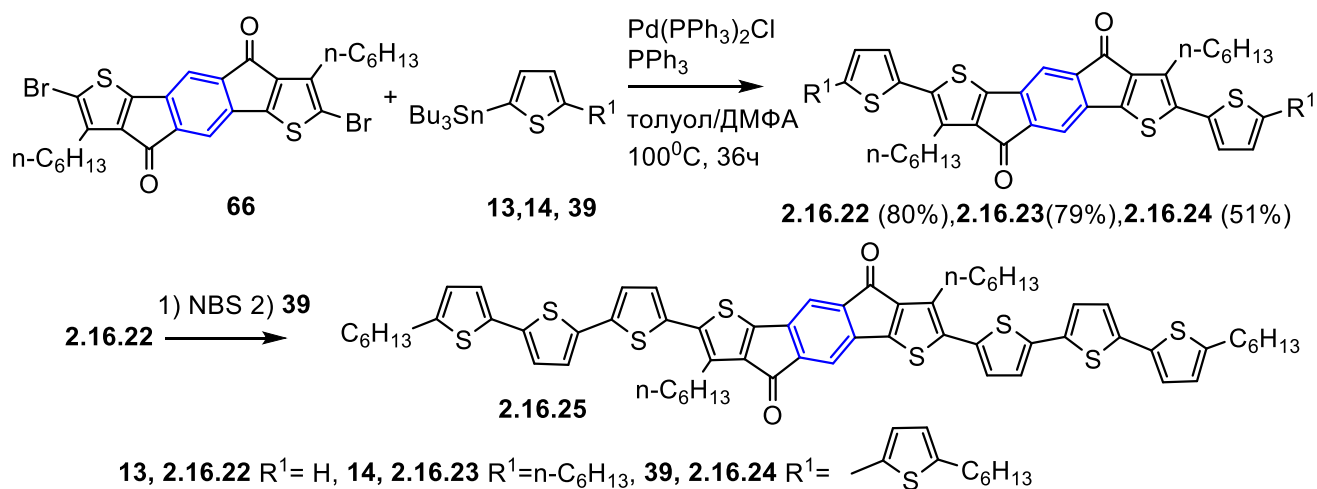


Схема 1.17

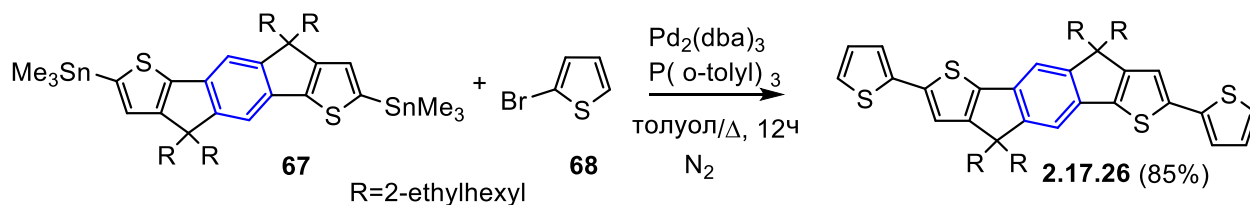
Авторами работы [46] изучен синтез производных 4,9-дигидроиндацено[1,2-b:5,6-b']битиофен-4,9-диона. Сочетанием Стилле дибромидов **66** с оловоорганическими соединениями **13**, **14**, **39** была получена серия продуктов **2.16.22-2.16.24**, различающихся заместителем  $\text{R}^1$  в терминальном положении. Бромирование соединения **2.16.22** и последующее кросс-сочетанием полученного

продукта с трибутилбитиофеном **39** привело к олигомеру **2.16.25** с выходом 50% (Схема 1.18).



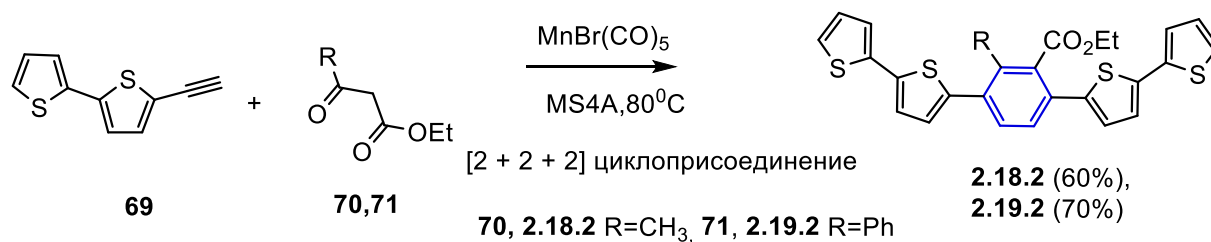
### Схема 1.18

В работе 2015 г для синтеза тиофенсодержащих сопряженных систем использовали «обращенный» вариант реакции Стилле [47]. Оловоорганическое производное **67** реагировало с бромтиофеном в присутствии  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  и три(о-толил)фосфина с хорошим выходом (Схема 1.19).



### Схема 1.19

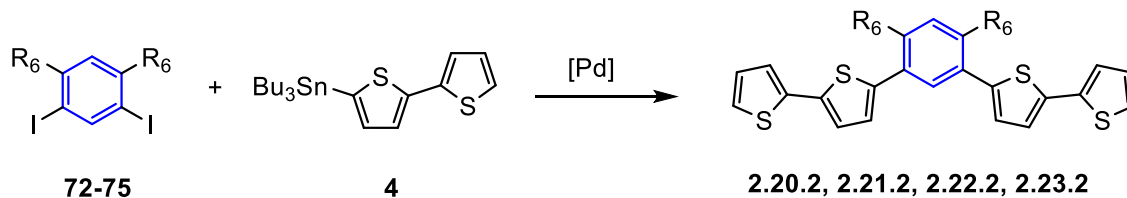
В недавнем исследовании польских ученых была использована модификация синтеза замещенных бензолов [48], основанного на взаимодействии 5-этинил-2,2'-битиофена **69** с кетозфирами **70,71**, для получения 2,2'-битиофен-5-ил производных **2.18.2, 2.19.2** [25] (Схема 1.20).



### Схема 1.20



Для синтеза бензолов, содержащих 2,2'-бителиофеновые заместители в м-положении также была использована реакция Стилле [38] 1,3-дииодбензола **72** и его производных **73-75** с оловоорганическим соединением **4** в присутствии  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  или  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (Схема 1.21). Выходы продуктов **2.20.2**, **2.21.2**, **2.22.2**, **2.23.2** находились в интервале 50-86%.



**72, 2.20.2**  $\text{R}^6 = \text{H}$ ; **73, 2.21.2**  $\text{R}^6 = \text{CH}_3\text{CO}_2$ ; **74, 2.22.2**  $\text{R}^6 = \text{OSiMe}_2\text{t-Bu}$ ; **75, 2.23.2**  $\text{R}^6 = \text{OCH}_3$

Схема 1.21

Для получения 1,3-бис-2,2'-бителиенил бензола **2.20.2** была использована реакция Кумада [30] тиофенмагниибромида (**77**) с 5,5'-дибром-1,3-дитиенилбензолом **76**. Выход продукта **2.20.2** составил 9% (Схема 1.22).

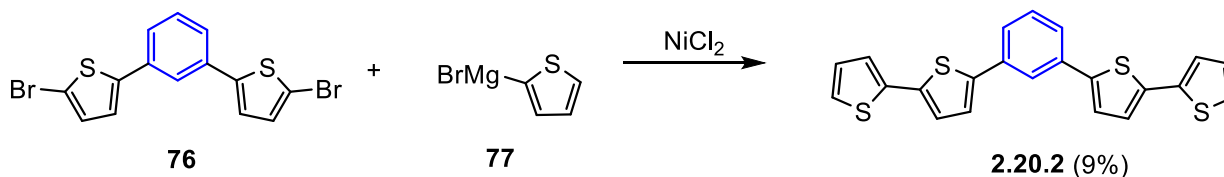


Схема 1.22

В этой же работе [30] осуществлен синтез орто-изомера **2.24.2**, который получали аналогично. К сожалению, его выход не приводится (Схема 1.23).

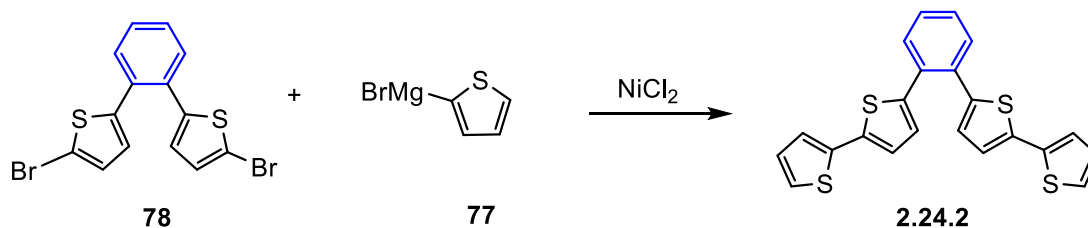


Схема 1.23

Более сложное о-замещенное производное бензола **2.25.2** было получено реакцией [2+2+2] циклоприсоединения [25] 1,8-бис(фенилэтинил)нафталина и 1,2-бис(2,2'-бителиофен-5-ил)этина (**32**) с выходом 60% (Схема 1.24).

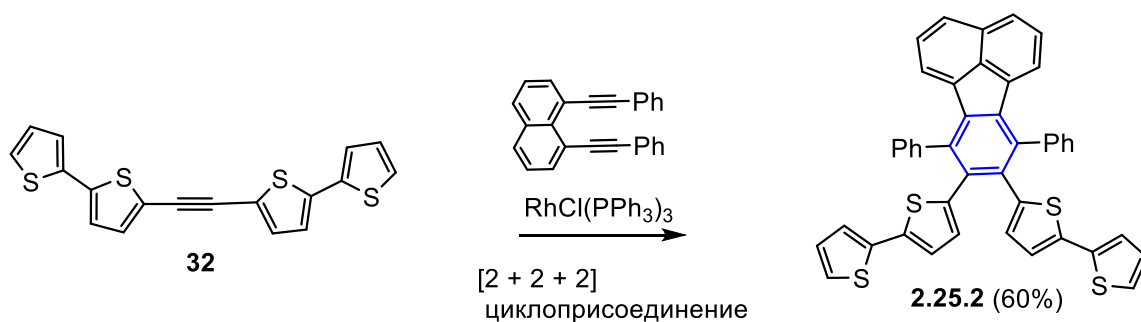


Схема 1.24

Шестичленный мостиковый цикл, разделяющий битиофеновые фрагменты  $\pi$ -сопряженной системы, может содержать гетероатомы. В работе [49] реакцией Сузуки 1,5-дибромпиридина **79** с диоксaborоланом **80** был синтезирован органический полупроводник **2.26.8** с выходом 62% (Схема 1.25). Катализировали реакцию  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ . Полученный люминофор **2.26.8** был использован в качестве электроактивного материала СИД

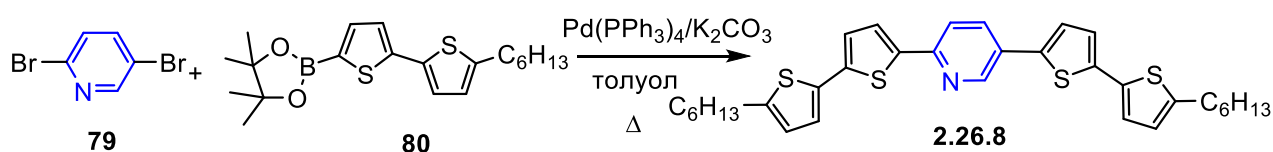


Схема 1.25

Для сочетания 3,5-дибромпиридина (**81**) с 2,2'-битиофен-5-ил трибутилоловом (**4**) [50,51], которое проводили при 140°C в ксилоле, была предложена каталитическая система 1 мол.%  $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$  и 4 мол.%  $\text{P}(o\text{-tol})_3$ . Продукт реакции - 3,5-бис(2,2'-битиофен-5-ил)пиридин (**2.27.2**) был получен с выходом 65%. Его алкилирование метилтрифлатом привело к образованию пиридиниевой соли **2.28.2** с выходом 66% (Схема 1.26).

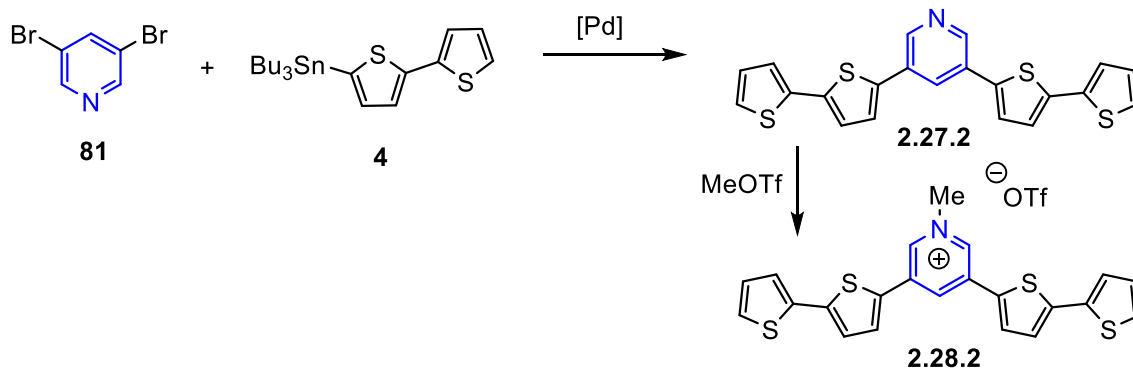


Схема 1.26

Аналогичный подход использовали для синтеза 2,5-бис(2,2'-битиофен-5-ил)пиразина (**2.29.2**) [52] (Схема 1.27). 2-Бром-5-иод пиразин вступал в реакцию с трибутилстаннилбитиофеном (**4**) при нагревании в присутствии  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  с выходом 26%.

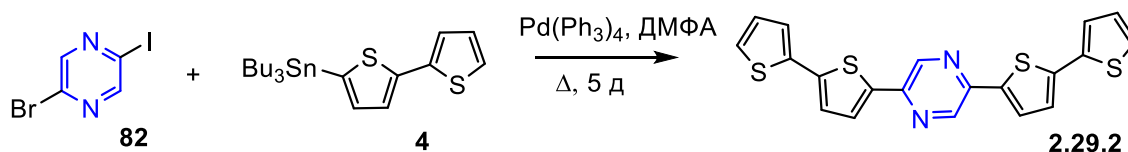


Схема 1.27

Реакциями Негиши (5%  $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ ) и Стилле (5%  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ) 1,4-дихлоро-9,10-дигидро-9,10-[1',2'бензол]-2,3-диазаантрацена (**83**) с соединениями **4** и **84** получено производное пиридазина **2.30.2** с хорошим выходом[53].

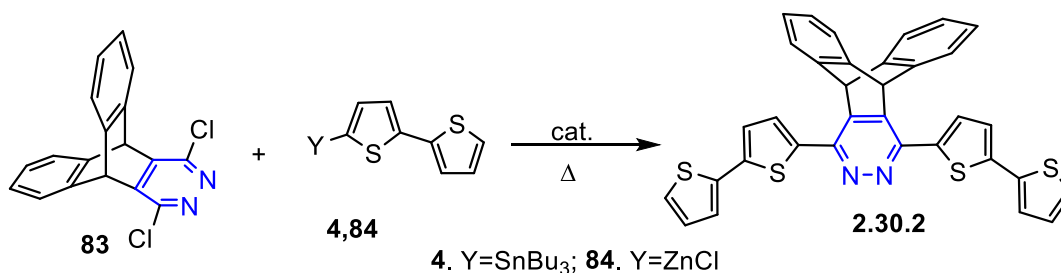


Схема 1.28

2,6-Ди[(2,2'-битиофен)-5-ил]-пиридин **2.31.2** [54] также был получен реакцией Стилле 2,6-бис(5-бромтиофен-2-ил)пиридина **86** с тетрабутилстаннилтиофеном в присутствии  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  с выходом 75% (Схема 1.29).

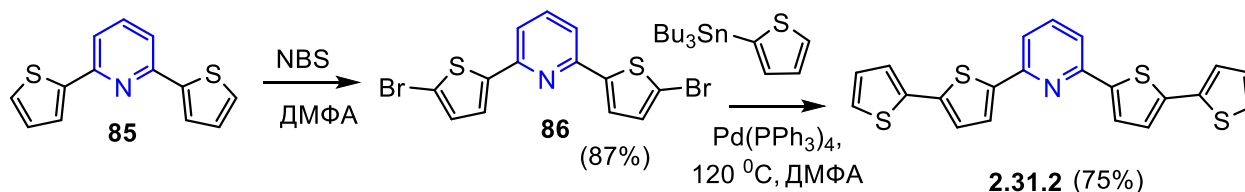


Схема 1.29

Для синтеза бис-2,2'-битиен-5-ил-замещенных тетразинов **2.32.2**, **2.32.4-2.32.8**, **2.32.15** использовали как подход «строительных блоков», так и «замыкания цикла» [55] (Схема 1.30). Сравнение этих стратегий на примере синтеза **2.32.2** и **2.32.8** показало, что реакции Стилле и Сузуки дают лучшие

результаты (выходы на последней стадии достигают 89%)[55] по сравнению с методом [56], где на последней стадии осуществлялся синтез тетразина из битиенилнитрилов **25,91** [12,56,57]. Выход в этом случае не превышал 22%.

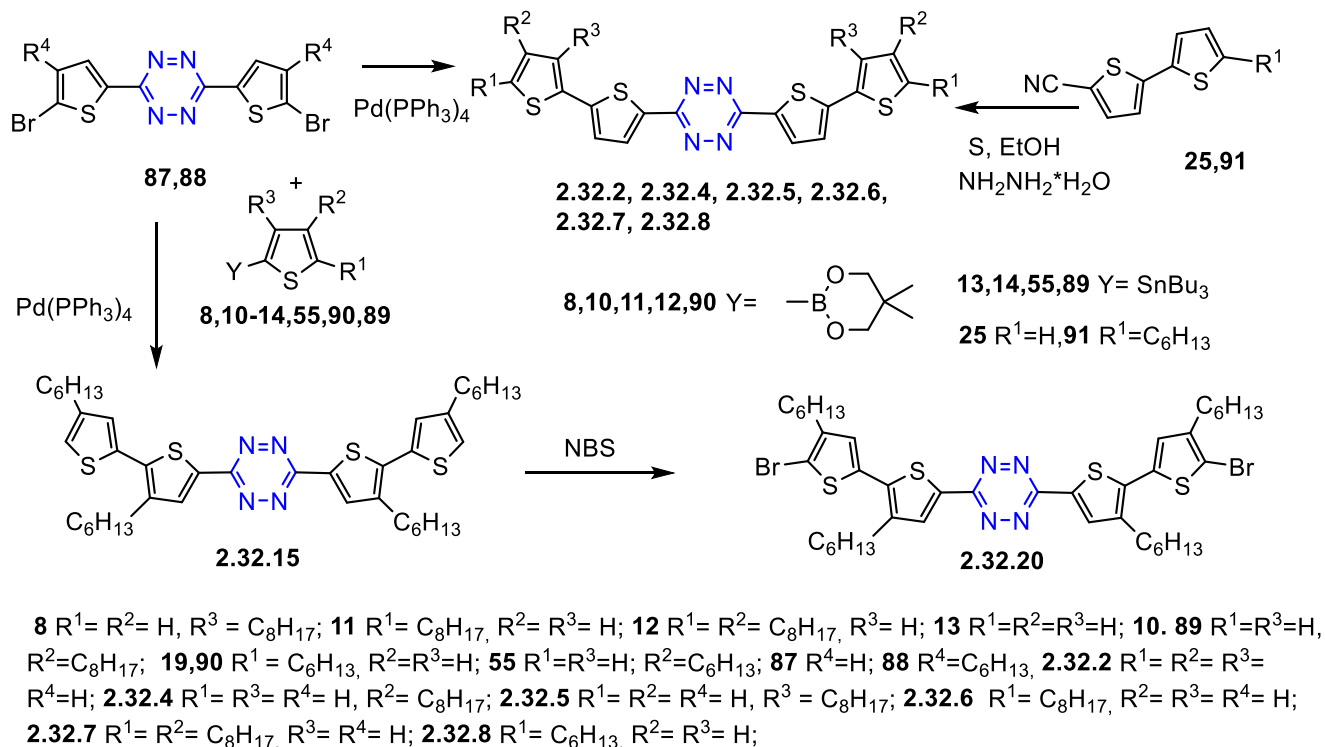


Схема 1.30

### 1.3 Синтез 2,2'-битиенил дизамещенных конденсированных систем

1,4-Бис(2,2'-битиофен -5-ил)нафталин **3.1.2** впервые был получен в 2010 г сочетанием Стилле 1,4-дибромнафталина **92** и (2,2'-битиофен-5-ил)трибутилолова **4** с невысоким выходом [31] (Схема 1.31).

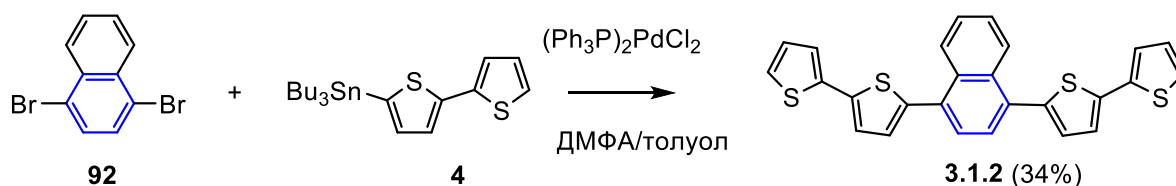


Схема 1.31

В этой же работе осуществлен синтез 9,10-бис(2,2'-битиофен -5-ил)антрацена аналогичным способом из 9,10-дибромантрацена **93** (Схема 1.32). Выход продукта **3.2.2** не превышал 12%.

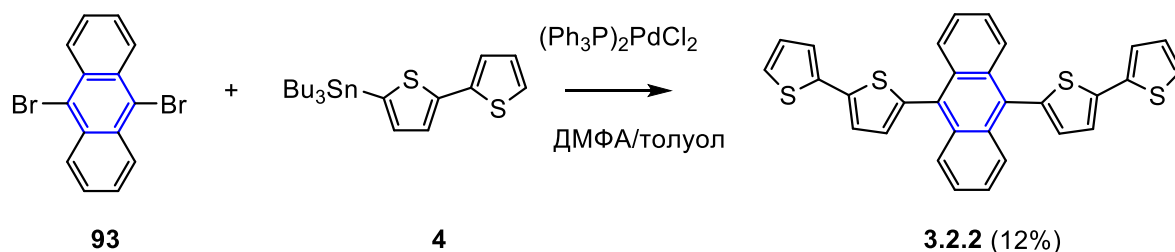


Схема 1.32

Итальянские ученые изучили палладий-катализируемое арилирование 9,10-дибромантрацена (**93**) би- и тертиофенами **94-96** при микроволновом излучении [58]. Выходы продуктов **3.2.2**, **3.2.8**, **3.2.27** оказались выше 60-76%, чем при использовании реакции Стилле (Схема 1.33).

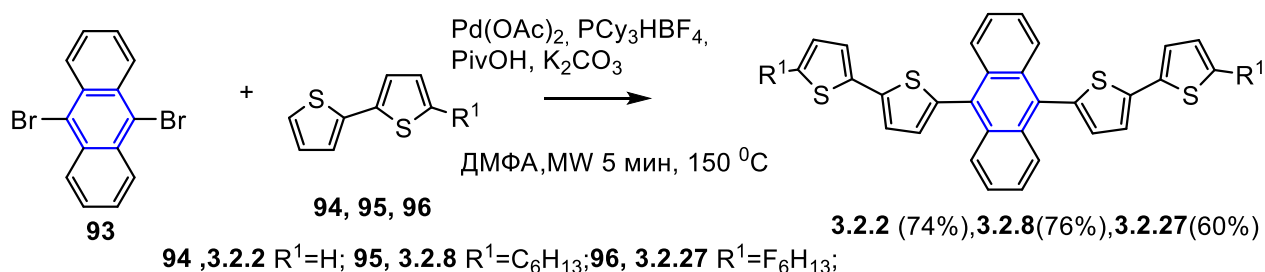


Схема 1.33

В 2012 г был разработан синтез бис-дитиенилзамещенного пентацена [59] **3.4.2**. По причине низкой растворимости дийодпентацена от его применения исследователи отказались. В качестве исходного соединения был использован 6,13-дийод-5,14-дигидропентацен **97**. Его реакцией с битиофенцинкхлоридом (**84**) был получен полупродукт **3.3.2** с выходом 70%, который далее был ароматизован до 6,13-дизамещенного пентацена **3.4.2** (Схема 1.34).

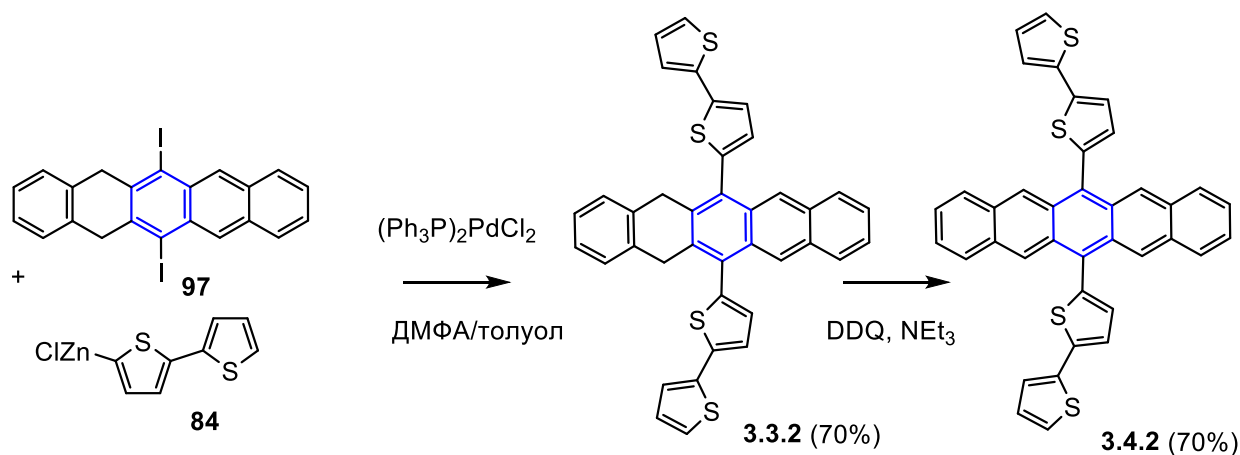


Схема 1.34

Для синтеза бис-(ди- и тертиенил) замещенных пентаценов **3.5.2**, **3.5.8**, **3.5.28**, **3.5.29** использовали альтернативный подход [60], основанный на реакции 6,13-пентаценохинона с литий би- и тертиофенами. В этой же работе аналогичный подход был применен и для синтеза бис-(ди- и тертиенил)5,11-антрадитиофенов **3.6.2**, **3.6.8**, **3.6.28**, **3.6.29** (Схема 1.35).

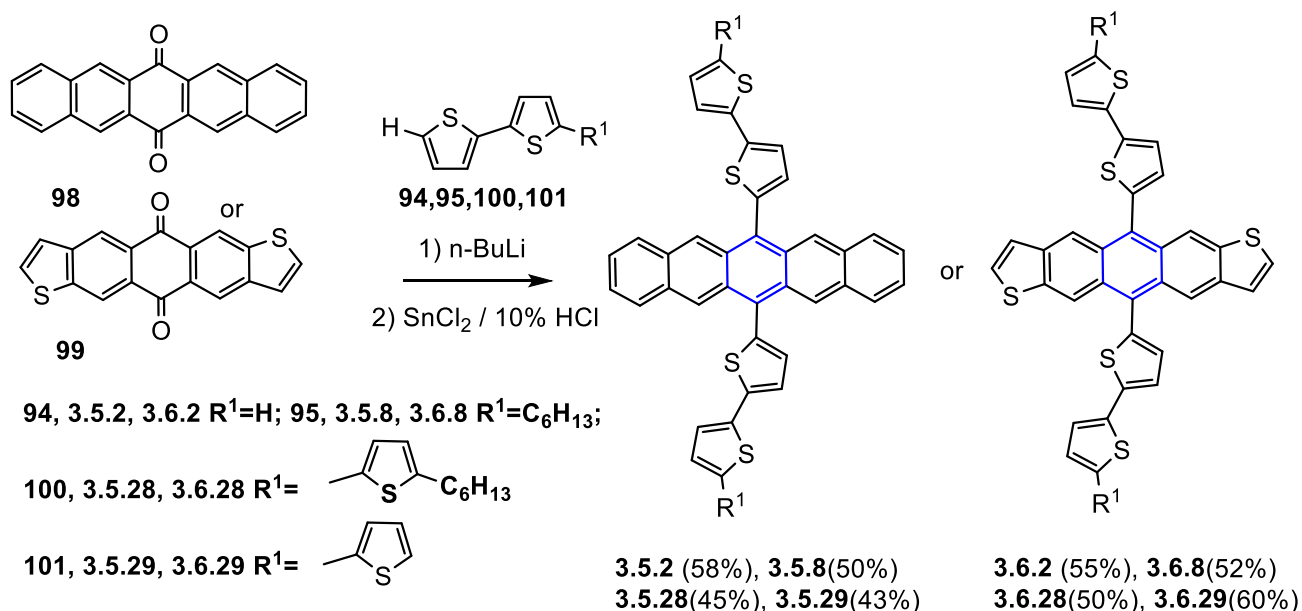


Схема 1.35

В 2014 г осуществлен синтез 4,8-ди(битиенил)-бензо[1,2-b:4,5-b']дитиофена (**3.7.2**) реакцией Сузуки диоксaborолана (**49**) с трифлатным эфиром **104**, полученным из 4,8-дигидро[1,2-b:4,5-b']дитиофендиона (**102**) [61].

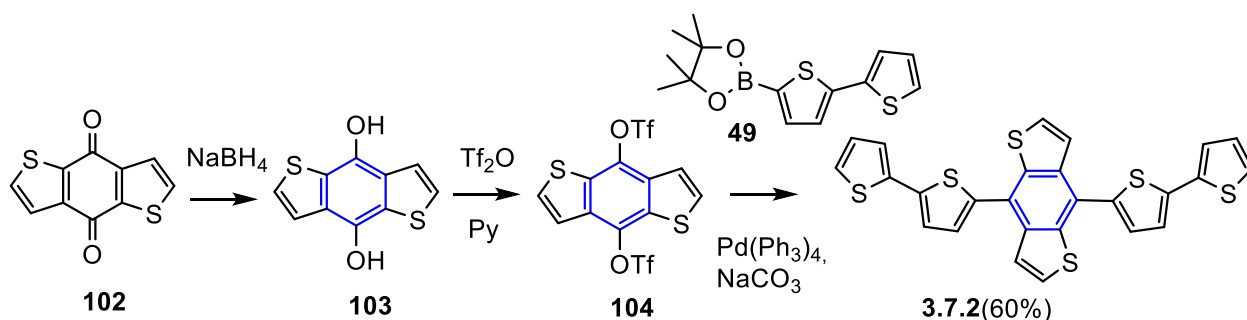


Схема 1.36

Одним из наиболее популярных строительных блоков, получившим широкое распространение при создании узкозонных органических полупроводников, является 2,1,3-бензотиадиазол. Несмотря на то, что известные производные бис-2,2'-битиофен-2,1,3-бензотиазола достаточно разнообразны, их

способы синтеза очень похожи. Для синтеза незамещенного бис-2,2'-битиофен-2,1,3-бензотиазола **3.8.2** применяли реакцию Стилле [62,63] дибромбензотиадиазола **105** с оловоорганическим производным битиофена **4** в присутствии палладиевого катализатора (Схема 1.37). При использовании 2,2'-битиофен-5-ил трибутилолова **4** и  $[Pd(PPh_3)Cl_2]$  выход составил 79% [63], а в случае 2,2'-битиофен-5-илтриметилолова (**106**) и  $Pd(PPh_3)_4$  протекало гомосочетание органометаллического соединения при котором выход целевого продукта **3.8.2** не превышал 14% [62]. Для синтеза 2,2'-битиофенбензотиадиазолов **3.8.30** и **3.8.31** также было использовано сочетание Стилле [64]. Реакция проходила с неплохим выходом 59 и 60%, соответственно. Соединения **3.8.8** [65], **3.8.32** [66], **3.8.33** [67] получали реакцией Сузуки эфиров битиофенборных кислот **80,109,110** с дибромбензотиадиазолом **105** в присутствии тетракистрифенилфосфин палладия(0) и карбоната калия с выходами 52, 32 и 75%.

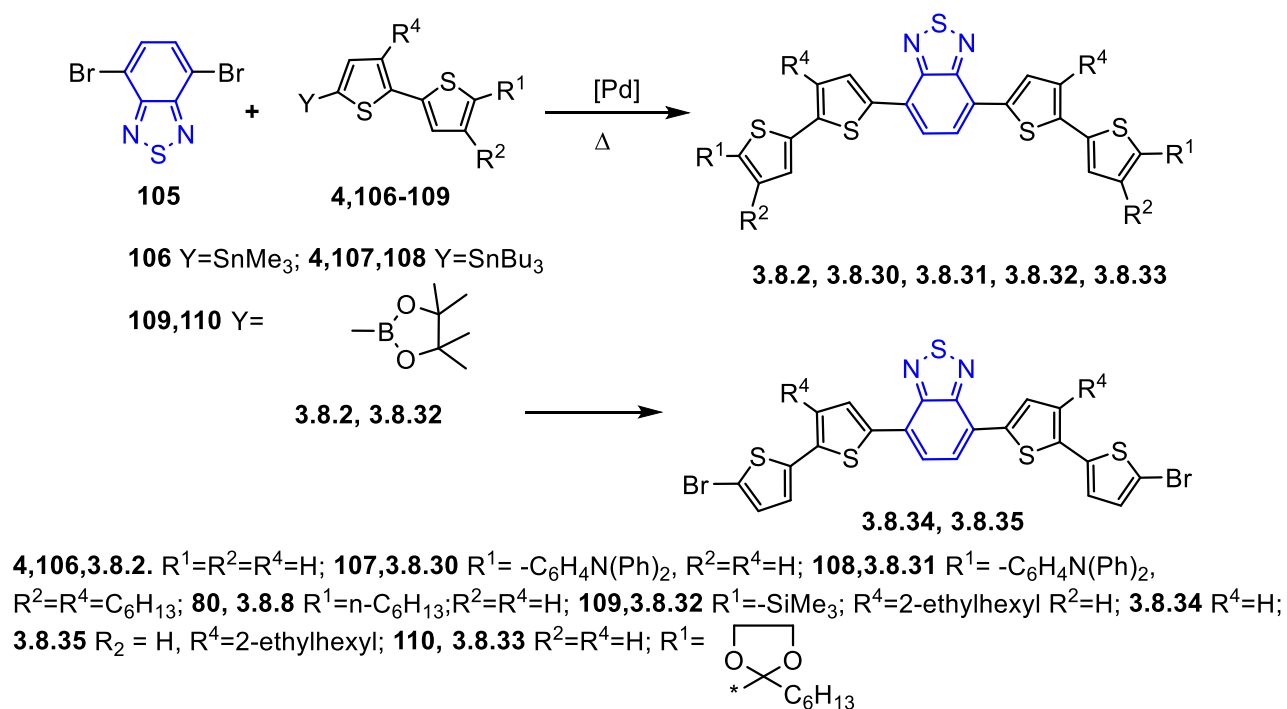
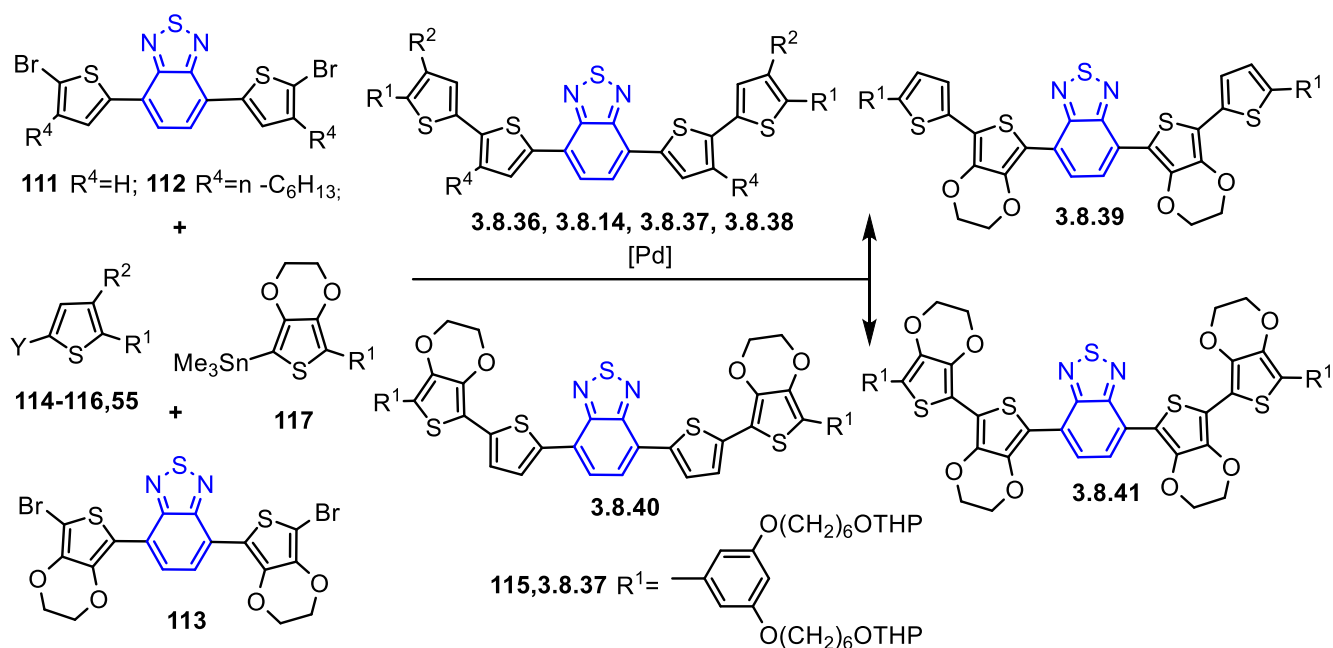


Схема 1.37

Реакцией соединений **3.8.2** и **3.8.32** с N-бромсукцинимидом были получены бромзамещенные производные **3.8.34** [63] и **3.8.35** [66]. В работе [68] реакцией

Стилле оловоорганических производных тиафена **114** или 3,4-этилендиокситиафена **117** с бис-бромалкилтиофенбензотиадиазолами **111** или **112** получена серия бис-2,2'-битиофенбензотиадиазолов **3.8.36**, **3.8.39-3.8.41**. При сочетании соединения **114** с дибромидами **111** и **113** выходы продуктов **3.8.36**, **3.8.39** составляли 66% и 70%, а при его замене на **117** падали до 55% **3.8.40** и 56% **3.8.41**, соответственно (Схема 1.38).

Бензотиадиазол, содержащий при 5'-(С) терминального тиафена диалкоксибензол **3.8.37**, также был получен реакцией Стилле [68] в присутствии  $[(t\text{Bu})_3\text{PH}]\text{BF}_4$ , хлорида палладия и сокатализатора - иодида меди (I). Для увеличения выхода в реакционную смесь добавляли CsF. Несмотря на это, выход бензотиадиазола **3.8.37** не превышал 30%. Аналогичные условия (**116**, ТГФ,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ , кипячение) были использованы при синтезе 4,7-бис(4'-(2-этилгексил)-2,2'-дитиенофенил-5-ил)бензо[1,2,5]-тиадиазола **3.8.38**, полученного с выходом 37% [69].



**55** R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, Y = SnBu<sub>3</sub>; **114** R<sup>1</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>OTHP, R<sup>2</sup> = H, Y = SnMe<sub>3</sub>; **115** Y = SnBu<sub>3</sub>; **116** R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = 2-ethylhexyl, Y = SnBu<sub>3</sub>; **117**, **3.8.36**, **3.8.39-3.8.41** R<sup>1</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>OTHP; **3.8.36**, **3.8.37** R<sup>4</sup> = R<sup>2</sup> = H; **3.8.38** R<sup>1</sup> = R<sup>4</sup> = H, R<sup>2</sup> = 2-ethylhexyl; **3.8.14** R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = R<sub>4</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>

Схема 1.38

Позднее [70], на примере 4,7-бис(3,4'-дигексил-[2,2'-битиофен]-5-ил)бензо[с][1,2,5]тиадиазола **3.8.14**, было показано, что замена  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  на



тетракис(трифенилфосфин)палладия(0) приводит к количественному выходу продукта (Схема 1.38).

Аналогичная стратегия была использована для синтеза 5,8-бис(4'-гексил-2,2'-битиофен-5-ил)хиноксалина [71] **3.9.10**, полученного с выходом 64%. Для сочетания была использована реакция Сузуки дибромида битиофенхиноксалина **118** с бороланом **119**. Действие на соединение **3.9.10** бромсукцинимида привело к дибромиду **3.9.42** (Схема 1.39).

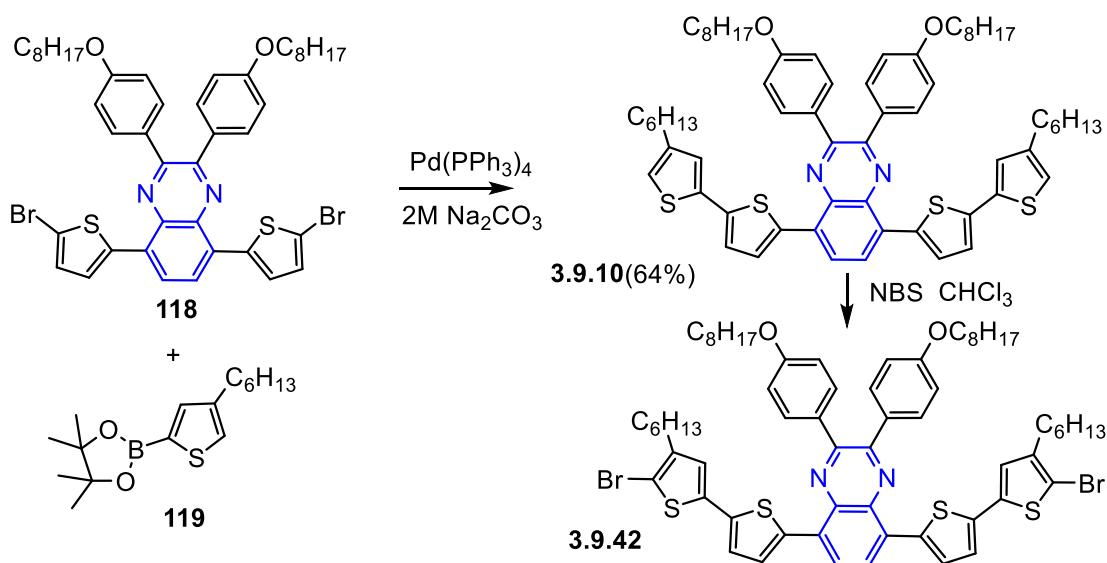


Схема 1.39

Бензопиридазин **3.10.8** [72] получали реакцией Стилле дибромпроизводного **120** с трибутил(5-гексилтиофен-2-ил)оловом **14** с выходом 80% (Схема 1.40).

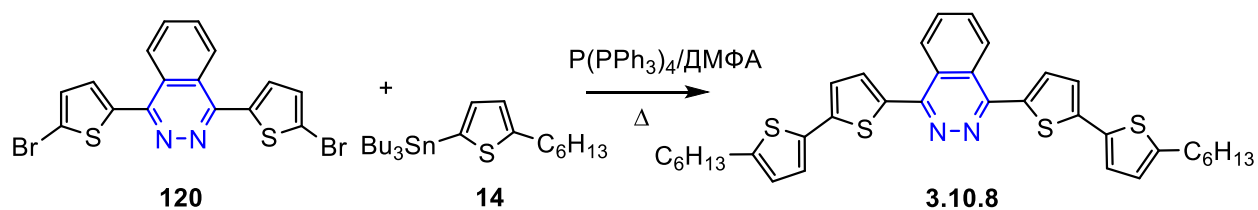
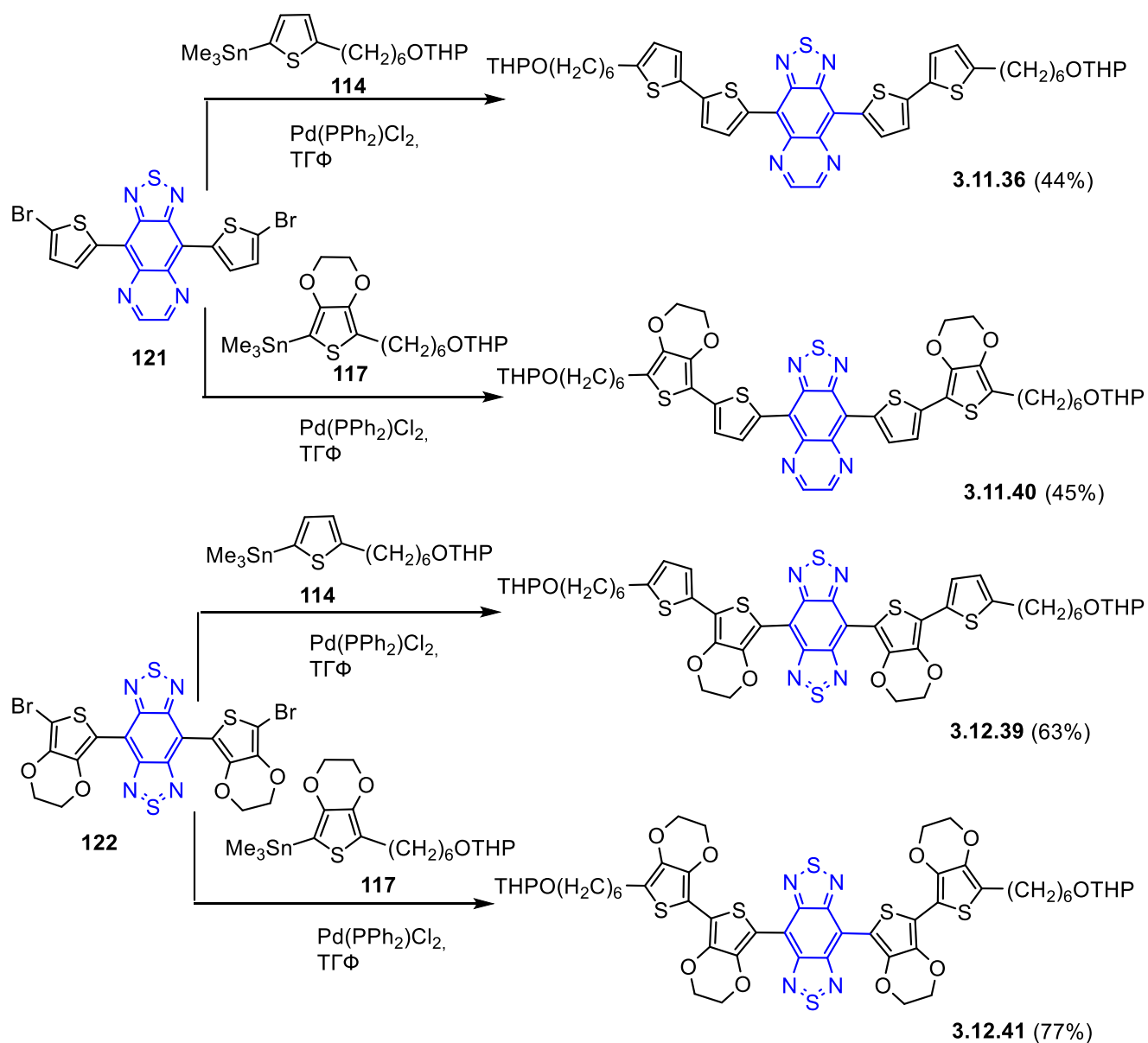


Схема 1.40

Синтез бензопроизводных пиразина и тиадиазола **3.11.36**, **3.11.40** и **3.12.39**, **3.12.41** был осуществлен реакцией Стилле оловоорганических соединений **114,117** с дибромидами **121,122** [68] (Схема 1.41).



### Схема 1.41

В 2007 г реакцией Стилле трибутилстаннил-2,2'-битиофена с дибромидами нафталина **123** и метано[10]аннулена **124** в присутствии тетракис(трифенилфосфин)палладия(0) с выходами 67 и 61% были получены 1,5-ди([2,2'-битиофен]-5-ил)нафталин **3.13.2** и метано[10]аннулен **3.14.2** [73] (Схема 1.42).

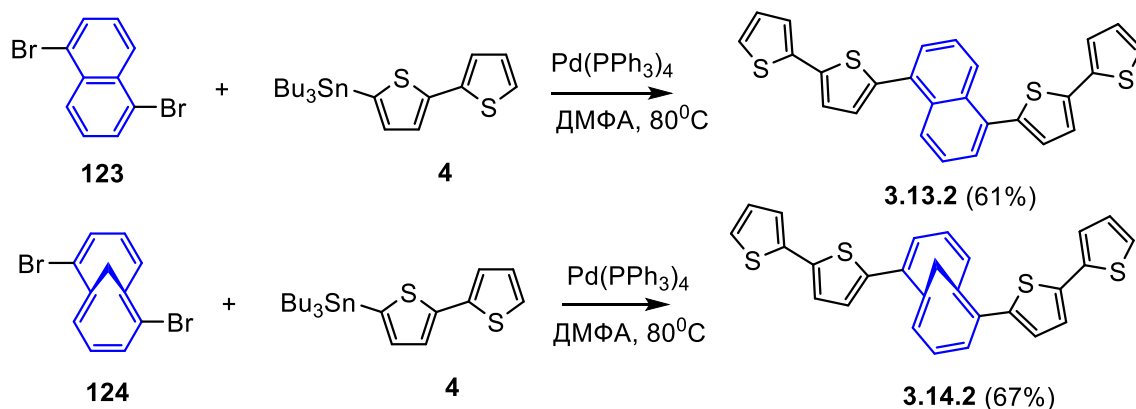


Схема 1.42

Аналогично, из 2,7-дибромфенантрена **125** и 5-(н-гексил)-5'-(трибутилстаннил)-2,2'-битиофена **39**, был осуществлен синтез 2,7-бис(5'-гексил-2,2'-битиен-5-ил)фенантрена **3.15.8** [32] (Схема 1.43).

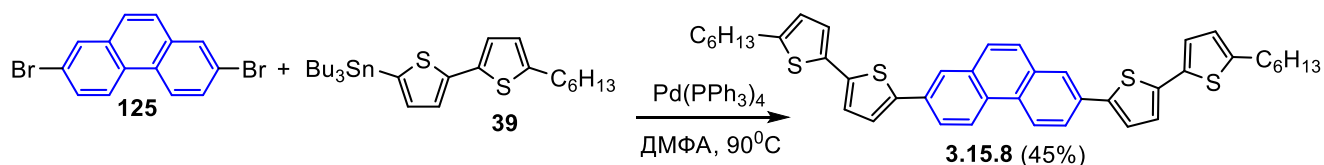


Схема 1.43

В работе [74] получены производные 2,6-нафталина **3.16.13** и 2,6-антрацена **3.17.13**. Для синтеза была использована реакция Сузуки эфира боролана **126** с 1,6-дигбромидами нафталина **127** или антрацена **128** в присутствии  $\text{Pd(PPh}_3)_4$ , карбоната натрия и четвертичной соли аммония. Выходы соединений **3.16.13** и **3.17.13** составили 72 и 79% (Схема 1.44).

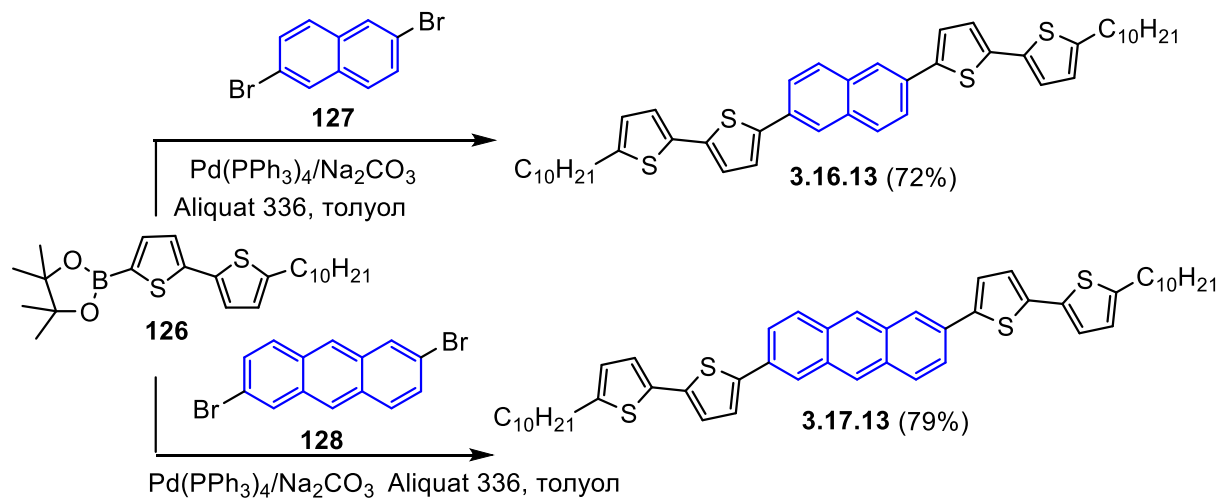


Схема 1.44

Реакция битиофенкарбальдегидов **129**, **130** с дитиоксалиламидом привела к образованию сопряженных систем **3.18.2** и **3.18.8**, содержащих в качестве центрального звена 2,5-дизамещенный [1,3]тиазоло[5,4-d][1,3]тиазол, с выходами 24-46% [75,76] (Схема 1.45).

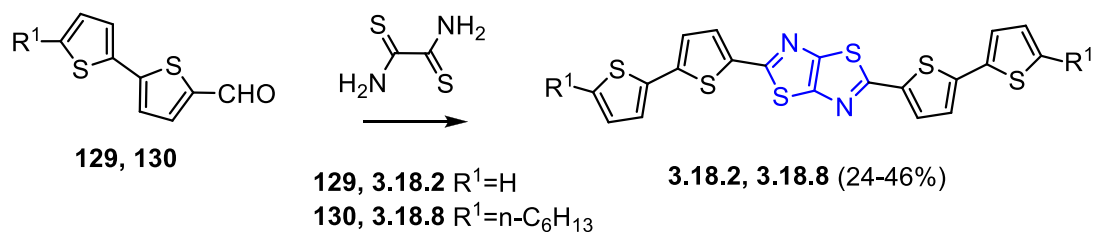


Схема 1.45

#### 1.4 Получение 2,2'-битиенил дизамещенных систем, содержащих в качестве центрального звена несколько сопряженных ароматических циклов

Центральное звено систем Д-А-Д может состоять из нескольких ароматических циклов. В работе [32] реакцией Стилле 5-(н-гексил)-5'-(трибутилстаннил)-2,2'-битиофена (**39**) с дийодбифенилом **131** в ДМФА, в присутствии  $\text{Pd(PPh}_3)_4$  был осуществлен синтез 4,4'-бис(5'-гексил-2,2'-битиен-5-ил)бифенила **4.1.8** с выходом 35%. Этот же подход был использован для получения 2,7-бис(5'-гексил-2,2'-битиен-5-ил)флуорена (**4.2.8**) с более высоким выходом (47%) (Схема 1.46).

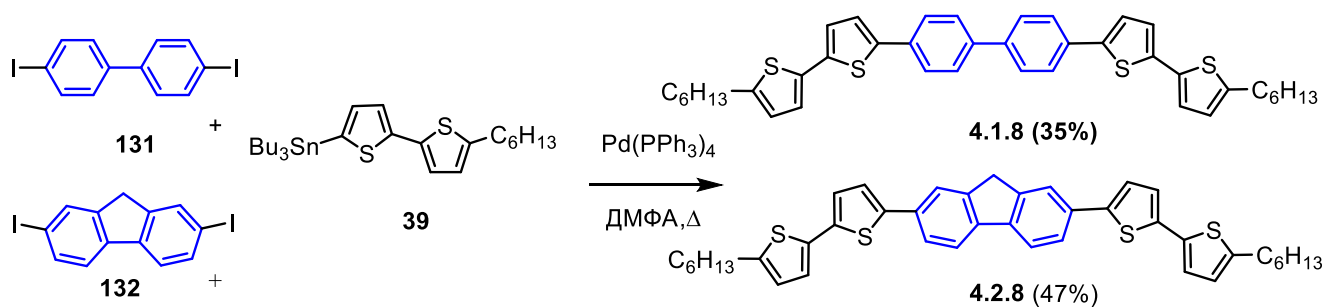


Схема 1.46

В более поздней работе 5'-триметилсилил замещенный 2,2'-битиенил флуоренон **4.3.32** синтезировали в аналогичных условиях из дийодфлуоренона **133** и 5'-триметилсилил-4-(2-этилгексил)-2,2'-битиофена **89** с выходом 63% [66]. Реакцией соединения **4.3.32** с NBS было получено его бромпроизводное **4.3.35** (Схема 1.47).

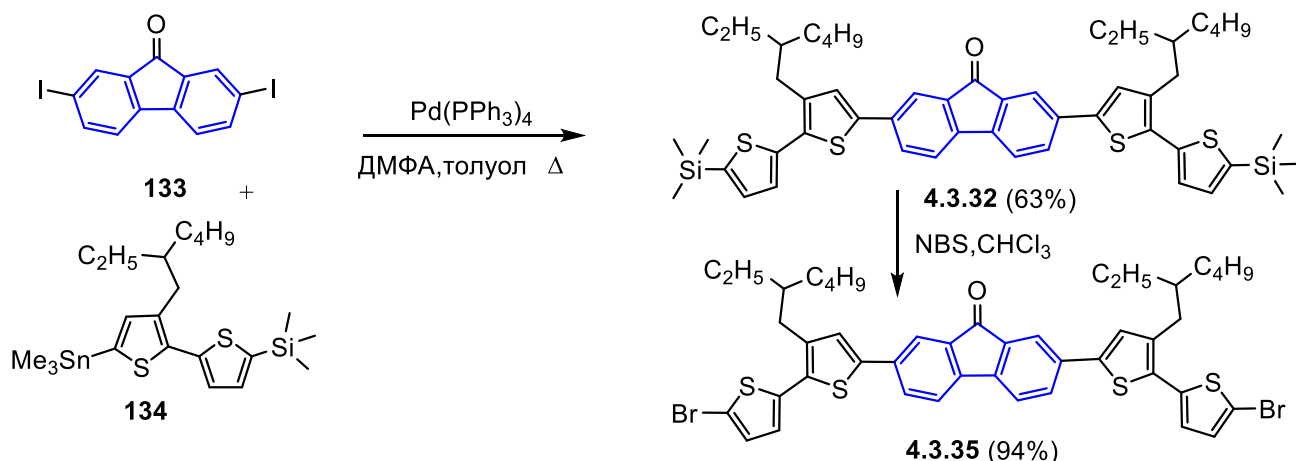


Схема 1.47

В работе [77,78] разработан синтез олигомера **4.4.42**, в котором центральное звено состояло из чередующихся 1,3,4-оксадиазольных и бензольных циклов (Схема 1.48). Исходя из гидразида 4-бром-2,5-бис(октилокси)бензойной кислоты **135** и хлорангидрида терефталевой кислоты, была получена сопряженная система **136**, реакция которой с трибутилстаннилбитиофеном **137** в присутствии  $\text{Pd(PPh}_3)_4$  привела к образованию олигомера **4.4.42** с выходом 35%.

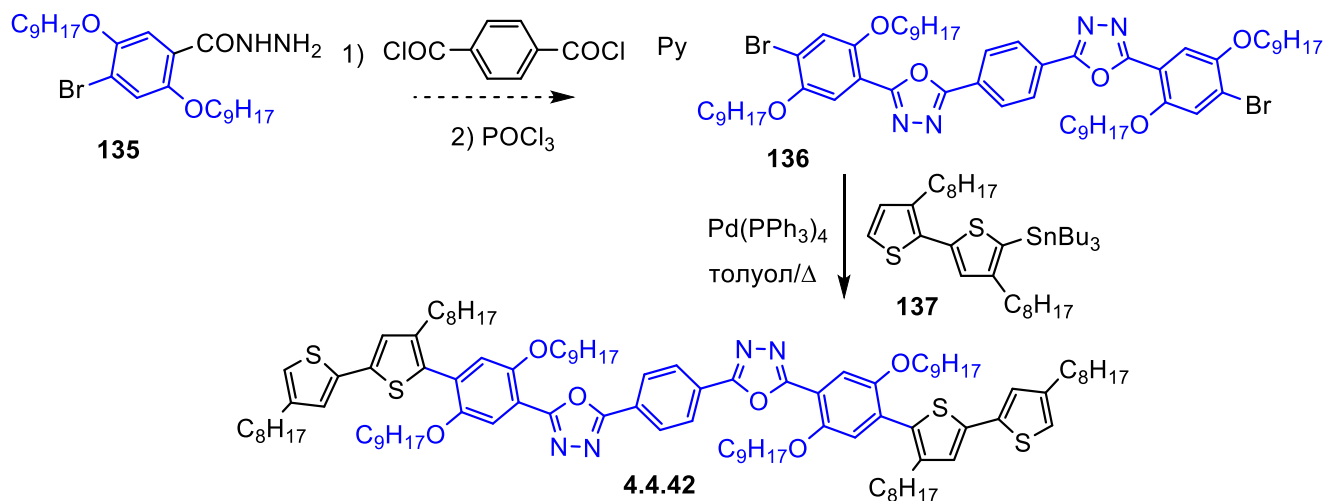


Схема 1.48

5,5'-Бис-(2,2'-битиенил)-битиазолы **4.5.8**, **4.6.8** получали реакцией Стиле[79,80], катализируемой  $\text{Pd(PPh}_3)_4$ , из дигалогенпроизводных битиазолов **138**, **139** и оловоорганического соединения **39**. При использовании дииодпроизводного **138** ( $\text{X=I}$ ,  $\text{R=H}$ ) выход продукта **4.5.8** оказался низким (25%). При замене йода на бром **139** ( $\text{X=Br}$ ,  $\text{R=n-C}_6\text{H}_{13}$ ) и проведении реакции в тех же

условиях, соединение **4.6.8** удалось получить с более высоким выходом 74% (Схема 1.49).

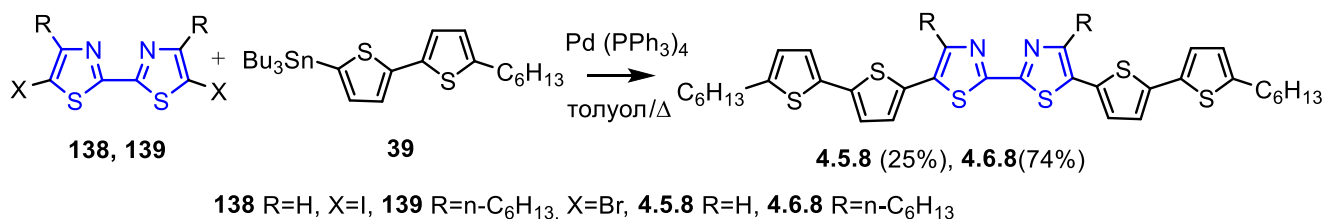


Схема 1.49

Альтернативный подход к синтезу замещенных 5,5'-бис-(2,2'-бителинил)-бителиазолов **4.7.43** был предложен в работе [80]. Он заключался в сочетании Стилле дибромпроизводного **140** с триметилстаннилдиокситиофеном **141**. Реакцию проводили с небольшим избытком оловоорганического соединения, чтобы уменьшить количество монозамещенного продукта. Сочетание проходило с количественным выходом. Авторы отмечали, что попытка синтезировать бистиазол **4.7.43** используя выше описанный подход, основанный на сочетании производного дибромдителиазола **142** с соответствующим производным бителиофена, оказалась неудачной из-за низкой стабильности оловоорганического соединения (Схема 1.50).

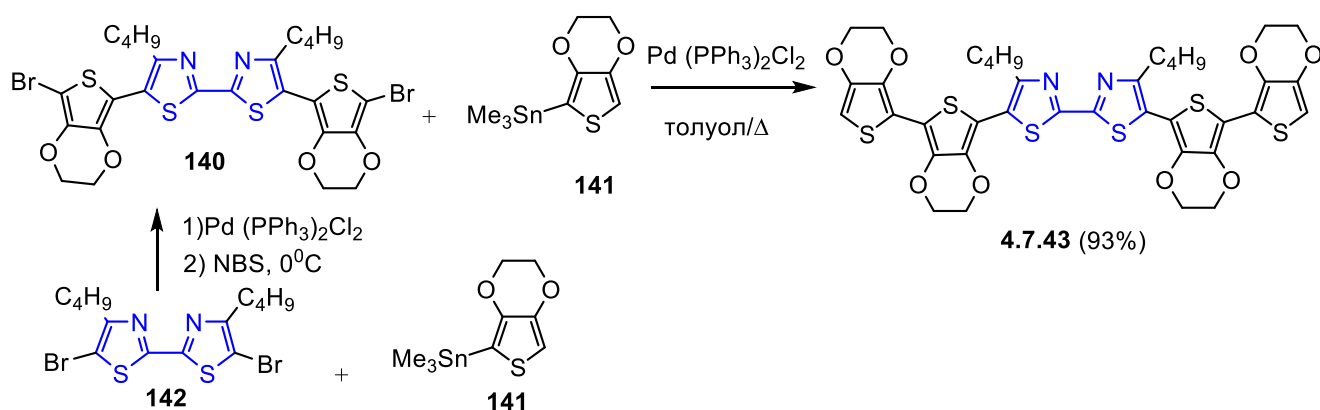


Схема 1.50

2,2'-Бителинил замещенный флуоренон **4.3.44** был получен сочетанием Сузуки 2,7-дииодфлуоренона **143** с 5,5-диметил-2-(2-тиенил)-1,3,2-диоксаборинаном **9** с хорошим выходом [81] (Схема 1.51). Реакция проходила в присутствии Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

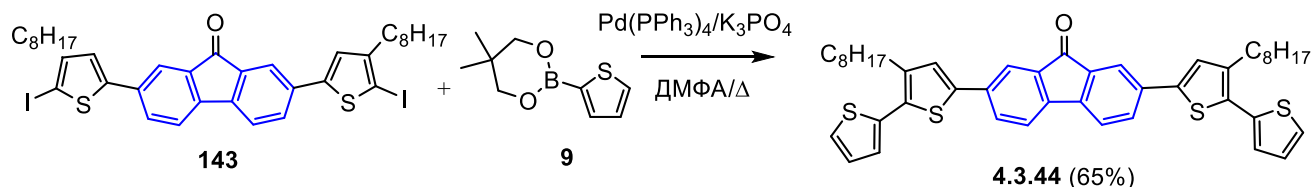


Схема 1.51

В 2006 г был разработан синтез производных бифлуорена **4.8.45**, **4.8.46** [82], основанный на сочетании Сузуки борорганического соединения **144** с бромбитиофенами **145** и **146** в присутствии  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ . Выход соединений **4.8.45** и **4.8.46** составил 50 и 68%, соответственно (Схема 1.52).

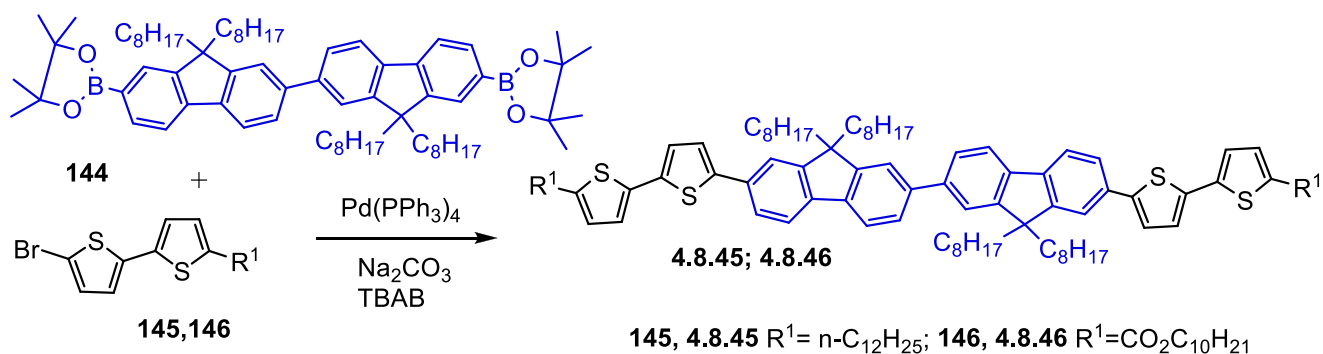


Схема 1.52

Взаимодействием терефталобис(нитрил N-оксида) **69** с 5-этинил-2,2'-битиофеном **147** [25] с выходом 99% получено соединение **4.9.2**, содержащее два цикла изоксазола, разделенных фениленовым звеном (Схема 1.53).

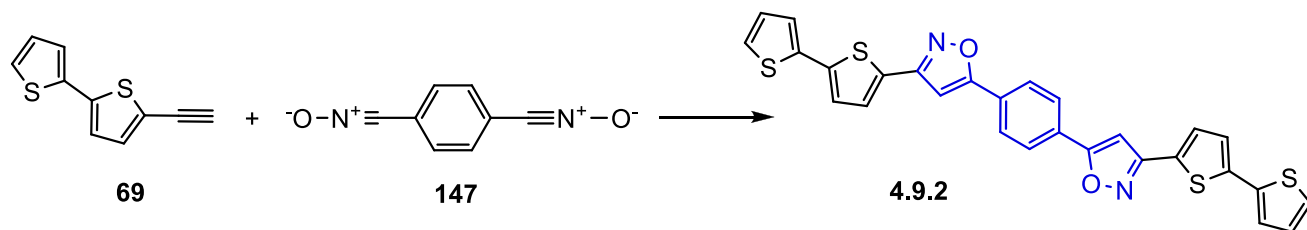


Схема 1.53

Сопряженная гетероциклическая система **4.10.1**, в которой 1,3,4-оксадиазольные циклы разделены тиофеновым ядром **4.10.1**, была получена в 1998 г [26] с выходом 51% нагреванием соединения **149** с хлорокисью фосфора. Промежуточный продукт **149** предварительно получали ацилированием гидразида **148** галогенангидридом кислоты **19** (Схема 1.54).

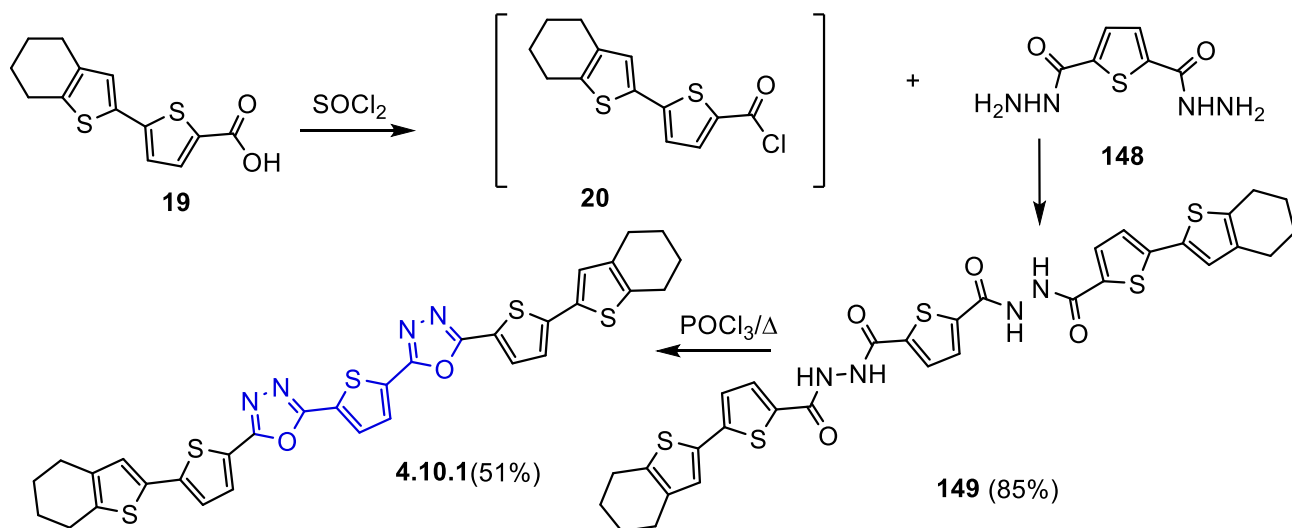


Схема 1.54

### 1.5 Оптические и электрохимические свойства терминально 2,2'-бистиен-5-ил дизамещенных ароматических систем

Возможность использования полупроводникового материала в качестве активного компонента электронного устройства определяется, прежде всего, его электронными и оптическими свойствами. Например, значения потенциалов ионизации (IP) полупроводников р-канальных транзисторов должны лежать в интервале  $5.5 > \text{IP} > 5.1$  эВ. Считается, что этот интервал является оптимальным для того, чтобы сохранялась необходимая подвижность носителей заряда и устойчивость к окислению на воздухе. В случае n-канальных транзисторов сродство к электрону  $|\text{EA}|$  должно быть более 3.9 эВ [2]. Для полупроводниковых материалов, использующихся в органических светодиодах (OLED), важны такие оптические характеристики, как квантовый выход, сдвиг Стокса, положение полос поглощения, испускания и, связанные с ними, цвет и эффективность работы OLED.

Потенциал ионизации (IP) и сродство к электрону (EA) могут быть определены при помощи фотоэлектронной спектроскопии (PES) и обратной электронной спектроскопией (IPES). Однако чаще для этой цели используют наиболее доступные электрохимические методы [83]. Определение IP методом циклической вольтамперометрии основано на том, что формальный потенциал:



$E_{ox}^0$  [ $E_{ox}^0 = (E_{ox(peak)} + E_{red(peak)})/2$ ] окислительно-восстановительной пары, соответствующий окислению нейтральной молекулы до катион-радикала и последующему восстановлению его до нейтрального состояния, связан с потенциалом ионизации. Аналогично, сродство к электрону можно определить из формального потенциала окислительно-восстановительной пары, связанного с переходом нейтральной молекулы в анион-радикал и его последующим окислением до нейтрального состояния:  $E_{red}^0$  [ $E_{red}^0 = (E_{red(peak)} + E_{ox(peak)})/2$ ]. Циклическая вольтамперометрия для низкомолекулярных полупроводников часто обратима или квази-обратима и определение формального потенциала не является проблемой. В некоторых случаях, особенно при осаждении полимеров на поверхности рабочего платинового электрода, циклические вольтамперограммы имеют более сложный вид, что затрудняет определение формальных потенциалов. Когда цикловольтамперограммы необратимы, в расчетах IP и EA вместо формальных потенциалов используют начало пиков окисления и восстановления. При определении значений IP и EA потенциалы необходимо выражать в абсолютной шкале потенциалов, т.е. по отношению к уровню вакуума. Формулы для расчета IP и EA будут зависеть от выбранного стандарта. Наиболее часто измерения проводят относительно окислительно-восстановительной пары ферроцена ( $Fc/Fc^+$ ), внося в вычисления поправку 5.1 В, равную потенциалу полуволны пары  $Fc/Fc^+$  в неводных средах. В этом случае потенциал ионизации и сродство к электрону определяют по уравнениям:  $V_{MO} = IP(эВ) = |e|(E_{ox(onset)} + 5.1)$  (1), а  $NCMO = EA(эВ) = -|e|(E_{red(onset)} + 5.1)$  (2), где  $E_{ox(onset)}$  это начало пика окисления, а  $E_{red(onset)}$  - начало пика восстановления. Необходимо отметить, что эта поправка 5,1В была найдена в работе [84], ранее при проведении измерений относительно пары ферроцена ( $Fc/Fc^+$ ) использовалось значение 4.8 В [85]. Поэтому при анализе работ, посвященных исследованию влияния структуры органического полупроводника на его электрохимические свойства, во избежание расхождений, нужно учитывать не только условия записи вольтамперограмм, но и используемые для расчётов потенциалов формулы. В работах для вычисления ширины запрещенной зоны применяется как электрохимический метод, в

соответствии с которым ширина запрещенной зоны ( $E_g^{ec}$ ) определяется как разница  $IP - |EA|$ , так и оптический метод, по которому  $E_g^{opt}$  определяется по УФ спектру полупроводника. Однако значения  $E_g^{ec}$ , как правило, хорошо коррелируют с оптической шириной щели  $E_g^{opt}$ .

В 1998 г [13,14] немецкими учеными была получена серия бис-2,2'-битиенил замещенных пятичленных гетероциклов, различающихся мостиковым центральным звеном и изучены их электрохимические и оптические свойства (Таблица 1.1). В зависимости от структуры центрально мостикового звена исследованные соединения разделили на две группы (Таблица 1.1). Первую группу соединений можно рассматривать как производные тиафена **1.7.1**, **1.1.1**, **1.2.1**, образованные последовательной заменой метинового звена тиафенового цикла на электроотрицательный атом азота, а вторая группа **1.8.1**, **1.3.1**, **1.4.1** - заменой метиновых звеньев фуранового цикла. Было показано, что увеличение акцепторных свойств центрального гетероцикла приводит к уменьшению потенциала восстановления  $|E_{red1}^0|$  и возрастанию потенциала окисления  $E_{ox1}^0$  (потенциалы были измерены относительно Fc/Fc<sup>+</sup> при 100 мВ/с). Таким образом, при переходе от тиазола **1.1.1** к 1,3,4-тиадиазолу **1.2.1** и от оксазола **1.4.1** к 1,3,4-оксадиазолу **1.3.1** наблюдается снижение способности олигомера к окислению и увеличение склонности к восстановлению. Увеличение электроотрицательности центрального гетероцикла приводит к снижению  $\pi$ -электронной плотности в соседних кольцах тиафена, что затрудняет окисление олигомера. Позднее было показано [15], что 2,5-бис(3-метилтиофен-2-ил)-1,3,4-оксадиазол **150** не способен образовывать стабильные катион-радикалы и при электрохимическом окислении подвергается деструкции (Схема 1.55).

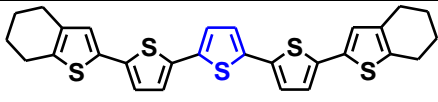
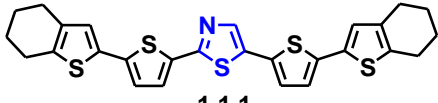
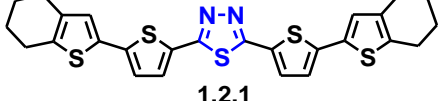
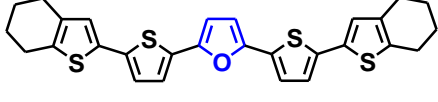
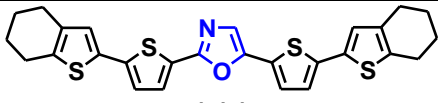
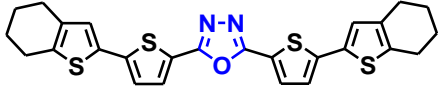
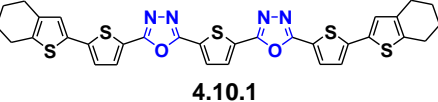


Схема 1.55

Полимер, полученный из 2,5-бис(4-метил-3'-октил-2,2'-битиофен-5-ил)-1,3,4-оксадиазола **1.3.3**, показал рекордные значения (около 4 В) ширины

электрохимического окна для известных тиофенсодержащих полимеров, в котором он обратимо окисляется и восстанавливается [17].

Таблица 1.1– Электрохимические и оптические свойства бис-2,2'-битиенил замещенных пятичленных гетероциклов

Олигомер	$E_{ox1}^0$ <sup>a</sup> [В]	$E_{red1}^0$ <sup>b</sup> [В]	$\Delta E_{opt}^c$ [эВ]	$\lambda_{max}^{abs}$ <sup>d</sup> [нм]	$\lambda_{max}^{em}$ <sup>d</sup> [нм]	$\Phi_{fl}^e$ [%]	$\Delta E_{ec}^f$ [эВ]
 1.7.1	0.25	-2.33	2.56	431	497, 525	19	2.56
 1.1.1	0.48	-2.20	2.53	435	511, 530	12	2.62
 1.2.1	0.84 <sup>*</sup>	-2.00	2.61	428	494, 520	20	2.56
 1.8.1	0.20	-2.50	2.64	427	481, 513	32	2.61
 1.4.1	0.48	-2.39	2.76	414	479, 500	30	2.77
 1.3.1	0.81 <sup>*</sup>	-2.32	2.81	402	453, 477	62	2.99
 4.10.1	0.90 <sup>j*</sup>	-1.94 <sup>j</sup>	2.76	407	497, 511	53	2.65

<sup>a</sup> - THF/ТВАНРФ (0.1М) относ. Fc/Fc<sup>+</sup> при 100 мВ/с. Коррекция растворителя  $50 \pm 100$  мВ относительно дихлорметана; <sup>b</sup> - потенциалы окисления были измерены в растворе CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ТВАНРФ(0.1М) относ. Fc/Fc<sup>+</sup> при 100 мВ/с; <sup>c</sup> - энергетическая щель была определена по спектру абсорбции; <sup>d</sup> - раствор  $5 \cdot 10^{-6}$  М в дихлорметане; <sup>e</sup> - растворитель дихлорметан, внешний стандарт 9,10-дифенилантрацен; <sup>f</sup> - не указана формула расчета  $E_{ec}$ ; <sup>j</sup> - в бензонитриле /nBu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> (0.1 М) относ. Fc/Fc<sup>+</sup> при 100 мВ/с; \* - необратимость ОВР процесса

Сравнение тиофеновой и фурановой серии показало, что 1,3,4-тиадиазол **1.2.1** в отличие от 1,3,4-оксадиазола **1.3.1** легче восстанавливается и имеет меньшее значение  $|E_{red1}^0|$ . Окисляются 1,3,4-оксадиазол **1.3.1** и 1,3,4-тиадиазол **1.2.1** практически при одинаковых значениях потенциалов  $E_{ox1}^0$ .

Экспериментальные данные свидетельствуют, что ширина запрещенной зоны  $\Delta E_{\text{opt,ec}}$  в ряду производных тиафена сужается при переходе от соединения **1.7.1** к **1.2.1** и увеличивается в серии производных фурана в ряду **1.8.1** < **1.4.1** < **1.3.1**. Авторы объясняют это явление эффектом сорльватохромизма, в результате которого происходит неодинаковая стабилизация НСМО соединений **1.7.1**, **1.1.1** и **1.8.1**, **1.4.1**. При введении в цепь сопряжения двух электроноакцепторных 1,3,4-оксадиазольных циклов, разделенных тиафеновым кольцом **4.10.1**, происходит закономерное увеличение потенциала окисления  $E_{\text{ox1}}^0$  и уменьшение потенциала восстановления  $|E_{\text{red1}}^0|$  по сравнению с **1.3.1**. Таким образом, для **4.10.1** наблюдается сужение ширины запрещенной зоны до значения оксазола, а его способность восстанавливаться близка к 1,3,4-тиадиазолу. Потенциалы окисления и восстановления определяют положение граничных МО, следовательно, самые низкие значения ВЗМО характерны для соединений **1.2.1** и **4.10.1**, а самое высокое значение НСМО из азотистых производных серии тиафена и фурана имеют **1.1.1** и **1.4.1**.

Авторы изучили оптические свойства всех соединений. Были определены максимумы абсорбции ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ ) и флуоресценции ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ ), квантовый выход ( $\Phi_{\text{fl}}$ ) и оптическая ширина запрещенной зоны ( $\Delta E_{\text{opt}}$ ), соответствующая разнице энергии между основным и возбужденным состоянием, коррелирующая с разницей между значениями ВЗМО и НСМО олигомеров (Таблица 1.1).

В серии производных тиафена при замене метиновой групп на атомы азота наблюдалось небольшое смещение максимума поглощения  $\Delta \lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 3-4$  нм в коротковолновую область. В ряду производных фурана аналогичная замена приводила к более значительному гипсохромному сдвигу максимума абсорбции  $\Delta \lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}(\text{1.4.1-1.3.1}) = 12$  нм.

Колебательная структура эмиссионных спектров всех соединений свидетельствует о планаризации возбужденного состояния. В серии фурана голубой сдвиг максимума испускания увеличивается с каждым введенным атомом азота. Т.о, 1,3,4-оксадиазол **1.3.1** обладает явной зелено-голубой люминесценцией  $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}} = 453$  нм. Анализ полученных эмиссионных спектров свидетельствует о том,

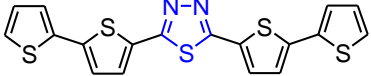
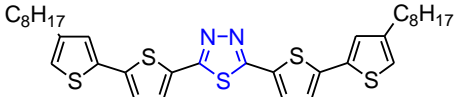
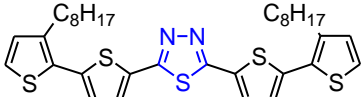
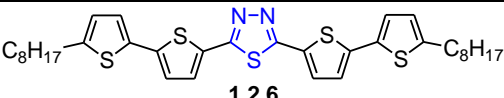
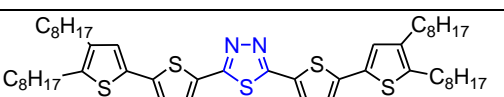
что замена серы на более электроотрицательный атом кислорода приводит к значительному голубому сдвигу  $\Delta\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}=16\text{-}41$  нм.

Было показано, что полученные олигомеры обладают флуоресценцией и являются перспективными материалами для органических светодиодов (OLED). Квантовые выходы флуоресценции были определены относительно 9,10-дифенилантрацена. Максимальным квантовым выходом  $\Phi_{\text{fl}}=64\%$  обладал 1,3,4-оксадиазол **1.3.1**.

В более поздних работах [9,12,86] было исследовано влияние алкильных заместителей на оптические, электрохимические и структурные свойства бис(2,2'-битиофен) производных 1,3,4-тиадиазола и тетразина. Цикловольтамперометрические исследования бис(2,2'-битиофен) 1,3,4-тиадиазолов показали, что соединения с терминальными алкильными заместителями в  $\alpha$ -положении **1.2.6** и **1.2.7** подвергаются необратимому электроокислению без дальнейшей полимеризации. В то же время, соединения **1.2.2**, **1.2.4** и **1.2.5** полимеризуются. С введением слабых электронодонорных алкильных заместителей наблюдается незначительное снижение окислительного потенциала с 0.72 (**1.2.2**) до 0.67 В (**1.2.7**) относительно Fc/Fc<sup>+</sup>. Было показано, что начало восстановления при отрицательных потенциалах практически не зависит от числа и позиции алкильных заместителей, следовательно, введение октильных цепей больше влияет на положение ВЗМО уровня. Были рассчитаны значения IP и EA. Первый восстановительный пик  $E_{\text{red(onset)}}$  соответствует введению электрона на НСМО, а окислительный пик ( $E_{\text{ox(onset)}}$ ) отвечает за удаление электрона с ВЗМО. Из данных абсорбции и люминесценции для производных 1,3,4-тиадиазолов (Таблица 1.2) можно сделать вывод, что введение электронодонорных алкильных заместителей в случае **1.2.4**, **1.2.6** и **1.2.7** приводит к батохромному сдвигу спектров абсорбции по сравнению с незамещенным производным 1,3,4-тиадиазола **1.2.2**, аналогично серии тетразина (Таблица 1.3). Для олигомера **1.2.5** наблюдается противоположный эффект заместителя (присутствие алкильной группы в 3'(C) позиции сдвигает максимум поглощения в более голубую область спектра), это означает, что существует большой угол

поворота между терминальным и внутренним кольцами тиафена. Все полученные производные 1,3,4-тиадиазолов сильно флуоресцируют. Сдвиг Стокса для соединений **1.2.4**, **1.2.6** и **1.2.7** составляет 61-66 нм. Эта закономерность нарушается в случае **1.2.5**, сдвиг Стокса которого 75 нм.

Таблица 1.2 – Электрохимические и оптические свойства алкилзамещенных производных бис(2,2'-битиен-5-ил) 1,3,4-тиадиазола (**1.2**)

Олигомер	$E_{ox}^a$ (onset) [В]	$E_{red}^a$ (onset) [В]	$IP^b$ [эВ]	$EA^b$ [эВ]	$\Delta E_{ec}^b$ [эВ]	$\lambda_{max}^{abs\ d}$ [нм]	$\lambda_{max}^{em\ d}$ [нм]
 <b>1.2.2</b>	0.72	-1.92	5.82	-3.18	2.64	412	473, 497
 <b>1.2.4</b>	0.70	-1.94	5.80	-3.16	2.64	419	481, 505
 <b>1.2.5</b>	0.70	-1.93	5.80	-3.17	2.63	405	481, 501
 <b>1.2.6</b>	0.68	-1.93	5.78	-3.17	2.61	425	488, 512
 <b>1.2.7</b>	0.67	-1.94	5.77	-3.16	2.61	432	498, 520

<sup>a</sup> – все измерения были проведены в  $CH_2Cl_2$ /  $Bu_4NBF_4$  (0.1M) относительно Fc/Fc<sup>+</sup> при 50 мВ/с; <sup>b</sup> –  $VZMO=IP(эВ) = (E_{1/2ox} + 5.1)$  (1), а  $НСМО=EA(эВ) = -(E_{1/2red} + 5.1)$ .  $\Delta E_{ec} = VZMO-НСМО$ ; <sup>c</sup> – раствор  $CH_2Cl_2$

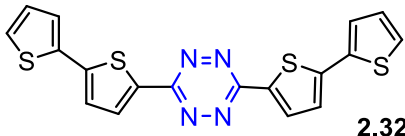
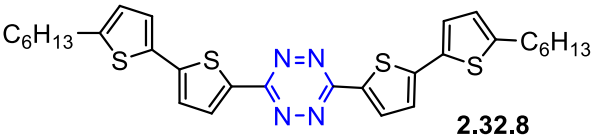
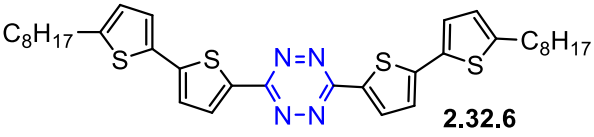
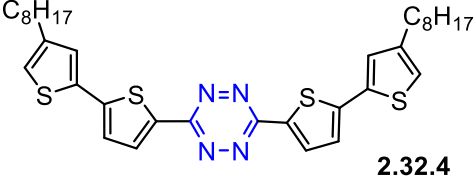
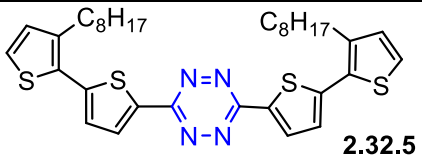
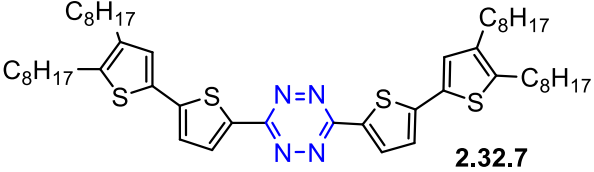
Квантовохимические исследования молекулярной геометрии (B3LYP/6-31G\*) и электронных переходов (TD CAM-B3LYP/6-31G\*) полученных соединений полностью подтвердили предположение о том, что молекула **1.2.5** наименее планарна. Также расчеты показали, что алкильные заместители терминального тиафенового кольца увеличивают планарность молекулы и ее ароматичность, поднимая ВЗМО и опуская НСМО посредством электронно-донорных эффектов, что соответствует экспериментальным данным (Таблица 1.2).

На основе бис(2,2'-битиофен)1,3,4-тиадиазолов были получены органические светоизлучающие диоды по типу «гость-хозяин» с максимальной эффективностью люминесценции 0.4 кд/А (**1.2.6/** PVK + PBD и **1.2.5/** PVK + PBD).

Сравнивая производные 1,3,4-тиадиазолов с аналогичными производными тетразинов (Таблица 1.3) [12], можно сделать вывод, что основные закономерности повторяются. Однако существуют отличия, связанные с более сильным электроноакцепторным характером мостикового звена бис(2,2'-битиофен) производных тетразинов. Все соединения **1.32** (Таблица 1.3) электрохимически активны, обратимо окисляются и показывают необратимое восстановление без признаков полимеризации при последовательном сканировании. Производные тетразинов показывают более высокие значения энергии сродства к электрону  $|EA|$  эВ по отношению к аналогам серии 1,3,4-тиадиазолов. Такое различие объясняется тем, что тетразин является более сильным акцептором.

Помимо природы центрального мостикового звена, заместителей на положение МО, значение ОВ потенциалов, оптические свойства и возможность полимеризации олигомера влияет количество тиофеновых фрагментов в цепи. Известно, что использование лишь одного терминального тиофенового ядра и  $\pi$ -дефицитного гетероцикла такого, как 1,3,4-оксадиазол [15,22], делает окислительную (химическую и электрохимическую) полимеризацию 2,5-ди-2-тиенил-1,3,4-оксадиазола или 3,6-ди-2-тиенил-1,2,4,5-тетразина невозможной вследствие нестабильности промежуточно образующегося катион-радикала. Увеличение системы сопряжения путем введения дополнительных тиофеновых ядер (замены тиофена на битиофен) приводит к увеличению устойчивости делокализованного катион-радикала, позволяя проводить полимеризацию.

Таблица 1.3 – Электрохимические и оптические свойства алкилзамещенных производных бис-2,2'-битиен-5-ил тетразинов (**2.32**)

Олигомер	$E_{\text{ox}}$ (onset) [В]	$E_{\text{red}}$ (onset) [В]	$EA^b$ [эВ]	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}^c}$ [нм]
 <b>2.32.2</b>	0.83	-1.15	-3.65	421,274
 <b>2.32.8</b>	0.80	-1.17	-3.63	445,276
 <b>2.32.6</b>	0.79	-1.22	нет данных	443,278
 <b>2.32.4</b>	0.81	-1.15	-3.65	433,279
 <b>2.32.5</b>	-	-	-	-
 <b>2.32.7</b>	0.74	-1.18	-3.62	455,286

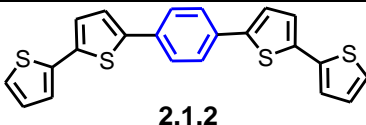
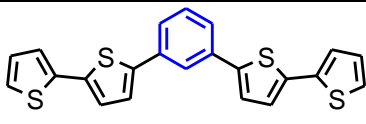
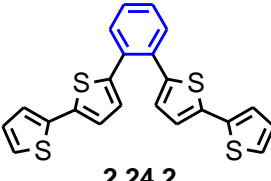
<sup>a</sup> – все измерения были проведены в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  (0.1M) относительно  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  при 50 мВ/с; <sup>b</sup> -  $\text{HOMO} = EA(\text{эВ}) = -(E_{1/2\text{red}} + 4.8)$ .  $\Delta E_{\text{ec}} = \text{ВЗМО} - \text{HOMO}$ ; <sup>c</sup> - раствор  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

В работе [30] были получены и исследованы 1,4-, 1,3- и 1,2-бис(2,2'-битиофен-5-ил)бензолы **2.1.2**, **2.20.2** и **2.24.2**. Авторами показано, что соединения имеют различные максимумы поглощения и испускания. Максимумы абсорбции смещаются в коротковолновую область в следующем порядке **2.24.2** > **2.20.2** > **2.1.2**. Для пара-замещенного соединения **2.1.2** длина волны максимальна ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 391$  нм), а для орто- **2.24.2** - имеет минимальное значение ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 325$  нм). В отличие от спектров поглощения, эмиссионные спектры соединений **2.1.2** и **2.20.2** имеют колебательную структуру. Квантовые выходы для бис(2,2'-битиофен-5-ил)бензолов приведены в таблице 1.4. Из полученных



данных видно, что наибольшим квантовым выходом ( $\Phi_{\text{fl}}=0.69$ ) обладает пара-производное бензола **2.1.2**. Это значение квантового выхода **2.1.2** выше, чем для квинтетиофена и для секстиофена (0.28-0.44) [87,88]. Кроме того, квантовохимические расчеты проведенные авторами показали, что  $\pi$ -электронная плотность в пара-изомере равномерно распределена по всей молекуле, т.е. структура **2.1.2** является полностью сопряженной, в то время как в мета-производном  $\pi$ -электроны делокализованы в битиофеновом и фениленовом фрагментах, то есть в этом случае имеет место кросс-сопряжение.

Таблица 1.4 – Оптические свойства 1,4-, 1,3- и 1,2-бис(2,2'-битиофен-5-ил) бензолов **2.1.2**, **2.20.2**, **2.24.2**

Соединение	Абсорбция <sup>a</sup>		Флуоресценция <sup>a</sup>		$\Delta E_{\text{opt}}$ [эВ]
	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ , нм	$\epsilon$ , l* моль <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ , нм	$\Phi_{\text{fl}}$	
 <b>2.1.2</b>	391	$5.06 \cdot 10^4$	448, 474	0.69	2.93
 <b>2.20.2</b>	351	$5.02 \cdot 10^4$	402, 422	0.13	3.22
 <b>2.24.2</b>	324	$3.27 \cdot 10^4$	482	0.14	3.04

<sup>a</sup> – фотофизические данные были получены для разбавленных растворов олигомеров в дихлорметане

Особенностью орто-производного бензола **2.24.2** объясняются стерические взаимодействия между близко расположенными битиофеновыми фрагментами молекулы. Результатом такого взаимодействия является перекрывание  $\pi$ -орбиталей соседних атомов серы двух битиофеновых звеньев цепи. Оптическая ширина запрещенных зон соединений **2.1.2**, **2.24.2**, **2.20.2** была определена из

точек пересечения спектров абсорбции и флуоресценции и составила 2.93, 3.04 и 3.22 эВ.

Таблица 1.5 – Электрохимические и оптические свойства незамещенных и фторзамещенных 1,4-бис(2,2'-битиофен-5-ил)бензолов

Олигомер	$E_{ox1}^{max}$ <sup>a</sup> [В]	$E_{ox2}^{max}$ <sup>a</sup> [В]	$\epsilon^b$ [1*моль <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup> ]	$\lambda_{max}^{abs}$ <sup>b</sup> [нм]	$\lambda_{max}^{abs}$ solid [нм]
 <b>2.1.14</b>	1.09	1.88	$2.1 \cdot 10^4$	389	409
 <b>2.14.14</b>	1.08	1.16	$4.2 \cdot 10^4$	394	416
 <b>2.15.14</b>	1.33	1.61	$5.6 \cdot 10^4$	378	416
 <b>2.1.15</b>	1.04	1.22	$2.0 \cdot 10^4$	388	401
 <b>2.14.15</b>	1.12	1.43	$4.5 \cdot 10^4$	374	390
 <b>2.15.15</b>	1.25	1.43	$5.6 \cdot 10^4$	380	392

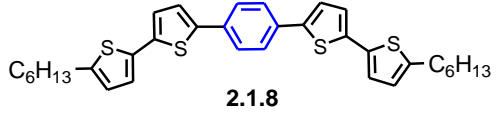
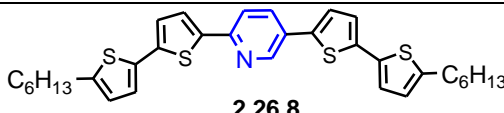
<sup>a</sup> – потенциалы были измерены в растворе CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> /ацетонитрил (1:1), Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> (0.1 М) относительно Ag/AgCl. n-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> (0.1 М); <sup>b</sup> - раствор в гексане.

В 2005 г [43] было показано, что при введении атомов фтора в центральное бензольное кольцо происходит возрастание потенциала окисления ( $E_{ox1}^{max}$ ) и,

следовательно, снижается способность к окислению олигомеров и уровень ВЗМО (Таблица 1.5). При этом видно, что положения максимумов поглощения ( $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ ) олигомеров **2.1.14-2.15.14** и **2.1.15-2.15.15** в растворе и твердом состоянии изменяются незначительно (Таблица 1.5). На основе полимеров полученных из соединений **2.1.15-2.15.15** были изготовлены тонкопленочные полевые транзисторы (OTFTs).

Для определения оптических и электрохимических характеристик 1,4-бис-(5'-гексил-2,2'-битиофен-5-ил) бензола [32] и 2,5-бис-(5'-гексил-2,2'-битиофен-5-ил) пиридина [49] были использованы схожие условия эксперимента. Так же, как и в случае пятичленных гетероциклов, введение гетероатома уменьшает способность к окислению вследствие снижения значения ВЗМО молекулы (Таблица 1.6). Кроме того, замена бензола на пиридин приводит к сужению оптической ширины запрещенной зоны на 0.11 эВ и красному смещению максимума длины волны поглощения.

Таблица 1.6 – Оптические и электрохимические характеристики производных бензола **2.1.8** и пиридина **2.26.8**

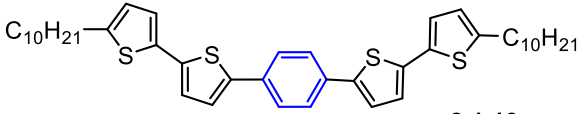
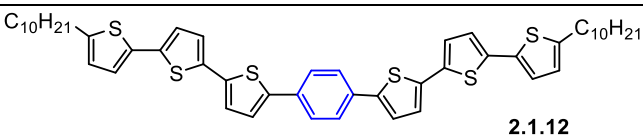
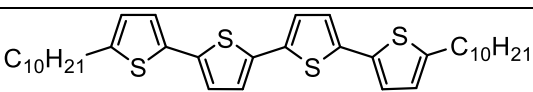
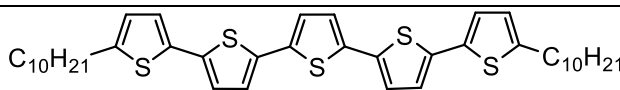
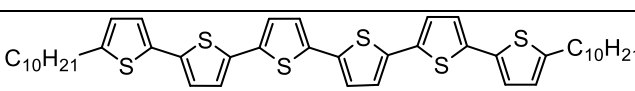
Олигомер	$E_{\text{ox}}^0$ <sup>a</sup> [В]	ВЗМО <sup>b</sup> [эВ]	НСМО <sup>b</sup> [эВ]	$\Delta E_{\text{opt}}$ <sup>c</sup> [эВ]	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ <sup>d</sup> [нм]	$\lambda_{\max}^{\text{em}}$ <sup>d</sup> [нм]
 <b>2.1.8</b>	0.97	-5.18	-	2.72	401	474, 494
 <b>2.26.8</b>	-	-5.20	-2.59	2.61	412	467, 496

<sup>a</sup> - ТВАНPF<sub>6</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.1M) относ. Ag/Ag<sup>+</sup> при 80 мВ/с (**2.1.8**) и 100 мВ/с (**2.19.8**); <sup>b</sup> - IP(**2.1.8**) = ВЗМО(**2.1.8**) = |e|(E<sub>onset</sub><sup>ox</sup>+4.36), IP(**2.19.8**) = ВЗМО(**2.26.8**) = |e|(E<sub>onset</sub><sup>ox</sup>+4.4), НСМО(**2.26.8**) =  $\Delta E_{\text{opt}}$ -ВЗМО; <sup>c</sup> - энергетическая щель была определена по спектру абсорбции в CHCl<sub>3</sub>; <sup>d</sup> - раствор 5\*10<sup>-6</sup> М в дихлорметане.

На основе 1,4-бис-(5'-гексил-2,2'-битиофен-5-ил) бензола **2.1.8** авторами был изготовлен тонкопленочный полевой транзистор р-типа. 2,5-Бис-(5'-гексил-2,2'-битиофен-5-ил) пиридин **2.26.8** был использован в качестве активного компонента многослойных эффективных голубых светодиодов (OLEDs).

В более поздних работах [34,46] авторы изучили изменение свойств 1,4-бис(2,2'-битиофен) производных бензола и 4,9-дигидро-s-индацено[1,2-b:5,6-b']битиофен-4,9-диона при введении третьего и четвертого тиюфенового цикла. Как и в случае олиготиофенов, увеличение длины сопряженной цепи производных бензола приводит к сужению оптической ширины запрещенной зоны на 0.21 нм и батохромному сдвигу максимума поглощения и флуоресценции (Таблица 1.7).

Таблица 1.7 – Оптические и электронные свойства 1,4-бис(2,2'-битиофен) производных бензола (2.1)

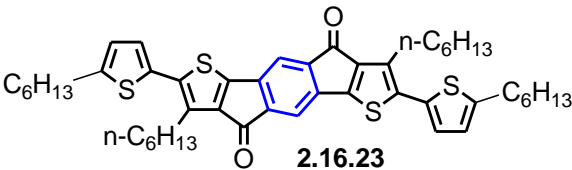
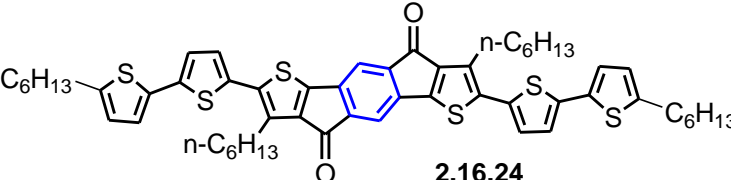
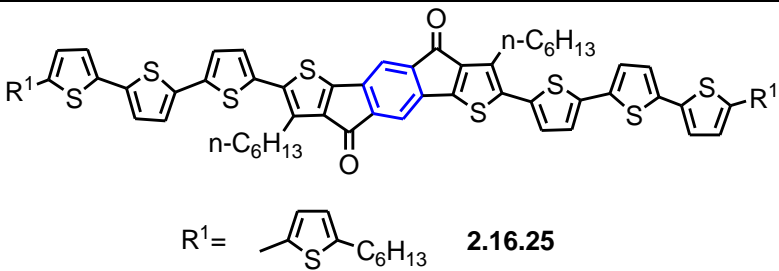
Олигомер	$E_{ox}^{0, film}$ [В] <sup>a</sup>	ВЗМО [эВ] <sup>b</sup>	$\lambda_{max}^{abs}$ [нм] <sup>b</sup>	$\lambda_{max}^{em}$ [нм] <sup>c</sup>	$\Delta E_{opt}$ [эВ] <sup>c</sup>
 <b>2.1.13</b>	1.15	-5.55	401	456, 484	2.81
 <b>2.1.12</b>	1.18, 1.34	-5.58	434	496, 532	2.60
 <b>Dec-4Th-Dec</b>	1.01, 1.07	-5.41	400	464,4 92	2.77
 <b>Dec-5Th-Dec</b>	0.99	-5.39	421	494,5 28	2.61
 <b>Dec-6Th-Dec</b>	1.02, 1.18	-5.42	444	517,5 54	2.50

<sup>a</sup> – все измерения пленок были проведены на Pt электроде (0.03 см<sup>2</sup>). CH<sub>3</sub>CN/ Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> (0.1M) относительно SCE при 25-200 мВ/с; <sup>b</sup> - ВЗМО=IP(эВ)= -(E<sup>0</sup><sub>ox</sub> + 4.4); <sup>c</sup> - раствор CHCl<sub>3</sub>

Для тонких пленок олигомеров были измерен формальный потенциал окисления и рассчитан уровень ВЗМО. Было показано, что введение третьего тиюфенового кольца немного повышает потенциал окисления с 1.15 до 1.18 В и понижает ВЗМО. Причем, аналогичная тенденция наблюдалась и в случае

олиготиофенов при переходе от тонких пленок  $\alpha,\alpha$ -дидецилквинкетиофена к  $\alpha,\alpha$ -дидецилсекстиофену. Авторами было показано, что для разбавленных растворов производных 4,9-дигидро-s-индацено[1,2-b:5,6-b']битиофен-4,9-диона (Таблица 1.8) добавление тиофенового цикла приводит к закономерному падению потенциала окисления [46]. Такая тенденция более характерна для олиготиофенов [89]. Нужно учитывать, что в случае разбавленных растворов данные отражают лишь электронную структуру, в то время как на потенциалы окисления пленок влияет еще и упорядоченность молекул в тонком слое. Очевидно, что чем выше  $\pi$ -стекинг между цепями, тем лучше передача зарядов.

Таблица 1.8 – Оптические и электронные свойства производных 4,9-дигидро-s-индацено[1,2-b:5,6-b']битиофен-4,9-диона (**1.16**)

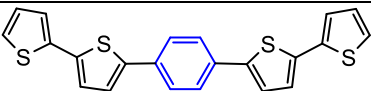
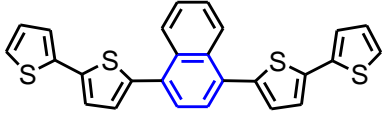
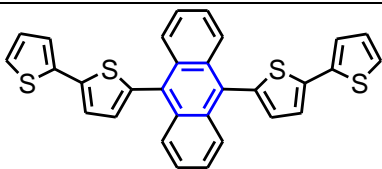
Олигомер	$E_{ox}^{1/2}$ <sup>a</sup> [В]	$\lambda_{max}^{abs}$ <sup>b</sup> [нм]	$\lambda_{max}^{em}$ <sup>c</sup> [нм]
 <p style="text-align: center;"><b>2.16.23</b></p>	0.63	332,385	644
 <p style="text-align: center;"><b>2.16.24</b></p>	0.45	352,412	654
 <p style="text-align: center;"><b>2.16.25</b></p>	0.36	423	653

<sup>a</sup> – все измерения были проведены в  $CH_2Cl_2$ /  $Bu_4NBF_4$  (0.1M) относительно  $Fc/Fc^+$  при 100 мВ/с; <sup>b</sup> - раствор  $CH_2Cl_2$

В работе [31] были изучены бис(2,2'-битиофен-5-ил) замещенные арены, содержащие в качестве центрального звена замещенный бензол **2.1.2**, нафталин **3.1.2** и антрацен **3.2.2** (Таблица 1.9). Авторы показали, что склонность к

окислению незначительно уменьшается в ряду **3.2.2** > **2.1.2** > **3.1.2** (электрохимические потенциалы окисления всех соединений были измерены относительно Ag/Ag<sup>+</sup>). В отличие от производных бензола и нафталина, цикловольтамограмма 9,10-бис(2,2'-битиофен-5-ил)антрацена оказалась обратима. По-видимому, сопряжение центрального звена с битиофеновой системой способствует увеличению стабильности образующегося в результате окисления катион-радикала и тем самым препятствует полимеризации **3.2.2** на поверхности платинового электрода или ИТО. По мнению авторов,  $\pi$ -электронная система антрацена при окислении приводит к образованию двух локализованных центров ароматичности (Таблица 1.9).

Таблица 1.9 – Электрохимические и оптические свойства производных антрацена **3.2.2**, бензола **2.1.2**, нафталина **3.1.2**

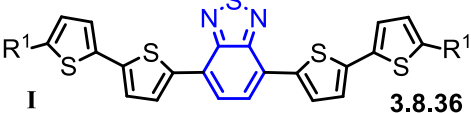
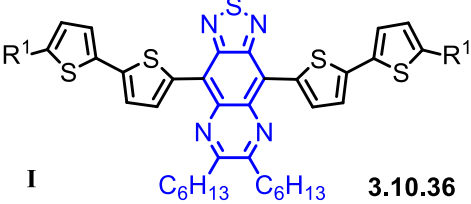
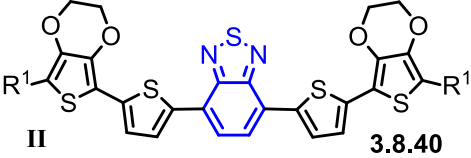
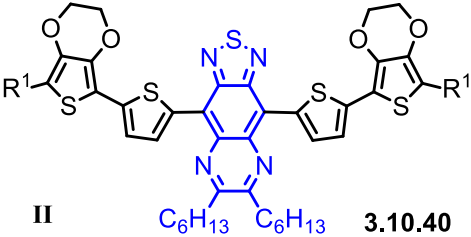
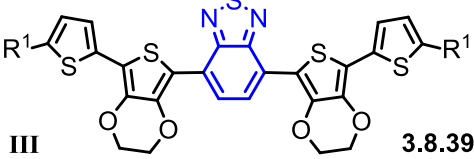
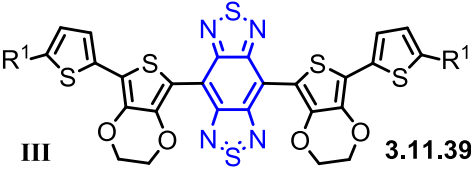
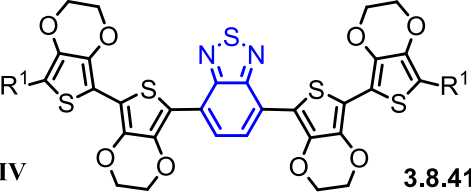
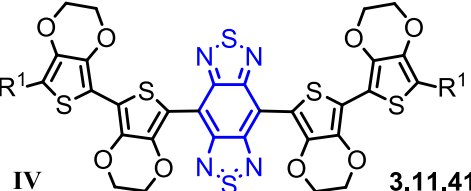
Олигомер	$E_{ox}^{onset a}$ [В]	$E_{ox}^{max a}$ [В]	$E_{anod(poly)}^{onset}$ [В]	$\lambda_{max}^{abs d}$ [нм]
 <b>2.1.2</b>	0.74	0.93	0.40	397
 <b>3.1.2</b>	0.82	1.00	0.44	373
 <b>3.2.2</b>	0.70	0.90	Н/П	262, 322, 373, 397, 407

<sup>a</sup> – раствор мономера в 1 мл о-дихлорбензол с добавлением 2 мл 0.1 М ТВАР/ДСМ относительно Ag/Ag<sup>+</sup>; <sup>b</sup> – спектры полимеров записаны в 0.1 М ТВАР/ДСМ при скорости сканирования 5 мВ/с; <sup>c</sup> – спектры поглощения записаны в растворе дихлорметана

Для абсорбции и эмиссии в ближней ИК области [68] было получено семейство полупроводников бис(2,2'-битиофен-5-ил) дизамещенные 2,1,3-бензотиадиазолов **3.8.36**, **3.8.39**, **3.8.41**, дигексил-4,9-ди[1,2,5]тиадиазоло[3,4-g]хинаксолинов **3.10.36**, **3.10.40** и бензо[1,2-с;4,5-с']бис[1,2,5]тиадиазолов **3.11.39**,

**3.11.41.** В ряду этих соединений была исследована зависимость между спектральными, структурными и электрохимическими свойствами. Все эти соединения в присутствии кислорода воздуха обратимо окислялись и восстанавливались в интервале 0.6 и -1.9 В. Было показано, что для четырех пар I, II, III, IV (Таблица 1.10) энергетический уровень ВЗМО регулировался, в основном, с помощью заместителей 2,2'-битиофенового фрагмента, а на значение НСМО в большей степени оказывал влияние центральный блок. Например, замена 2,1,3-бензотиадиазола **3.8.36**, **3.8.39**, **3.8.41** на дигексил-4,9-ди[1,2,5]тиадиазоло[3,4-g]хинаксолин **3.10.36**, **3.10.40** или бензо[1,2-с;4,5-с']бис[1,2,5]тиадиазол **3.11.39**, **3.11.41** приводила во всех случаях к снижению НСМО и уменьшению  $|E_{\text{red}}^{1/2}|$ . При увеличении количества алкокси групп в 2,2'-битиофеновом фрагменте происходило значительное снижение  $|E_{\text{ox}}^{1/2}|$  (**3.8.36** < **3.8.40** = **3.8.39** < **3.8.41**, **3.11.39** < **3.11.41**) и повышение уровня ВЗМО. Исключением были производные дигексил-4,9-ди[1,2,5]тиадиазоло[3,4-g]хинаксолина **3.10.36**, **3.10.40**, в которых введение алкокси заместителя не оказывало заметного влияния на ВЗМО и  $|E_{\text{ox}}^{1/2}|$ . Замена 2,1,3-бензотиадиазола на дигексил-4,9-ди[1,2,5]тиадиазоло[3,4-g]хинаксолин или бензо[1,2-с;4,5-с']бис[1,2,5]тиадиазол, так же как и введение алкокси групп в 1-е и 2-е тиофеновое кольцо, сужало оптическую и электрохимическую запрещенную зону. Необходимо отметить, что природа гетероцикла сильно влияет на фотофизические свойства олигомеров. Замена бензотиадиазола на тиадиазолохинаксолин смещает максимум абсорбции  $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$  на 708 нм (**3.10.36**) и 755 нм (**3.10.40**). Такой батохромный сдвиг в область низких энергий обуславливает зеленый цвет раствора производных тиадиазоло-хинаксолина. Максимум спектра флуоресценции для тиадиазо-хинаксолина смещается в область ближнего ИК до 900 нм (**3.10.36**) и 974 нм (**3.10.40**).

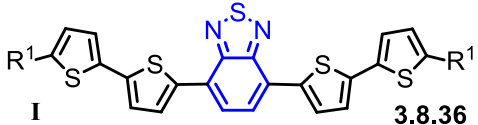
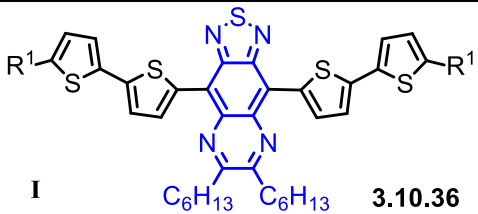
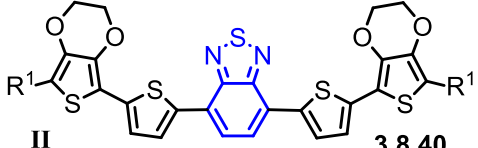
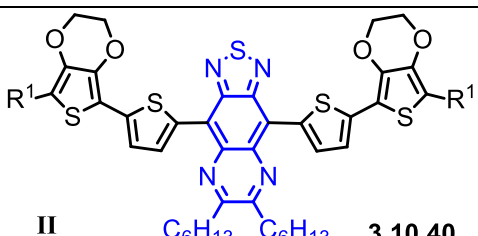
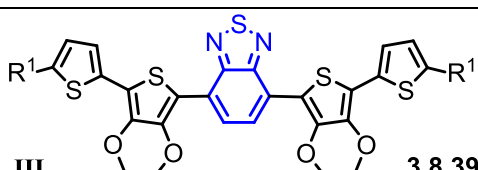
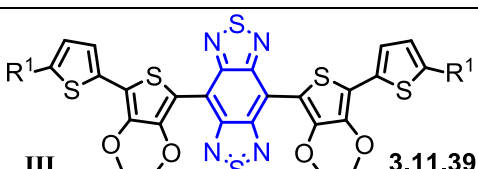
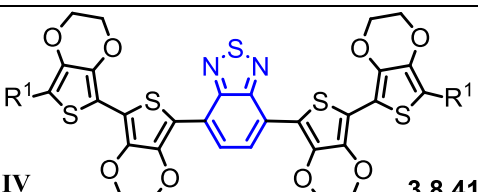
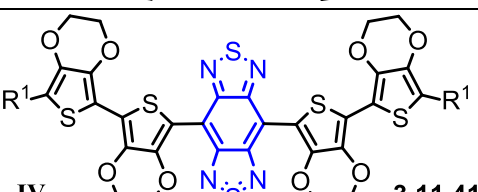
Таблица 1.10 – Электрохимические и оптические свойства соединений **3.8**, **3.10**, **3.11**

Олигомер	$E_{ox}^{1/2}$ <sup>a</sup> [В]	$E_{red}^{1/2}$ <sup>a</sup> [В]	ВЗМО <sup>b</sup> [нм]	НСМО <sup>b</sup> [нм]	$\Delta E_{ec}$ <sup>b</sup> [эВ]	$\Delta E_{opt}$ <sup>b</sup> [эВ]
 <b>I</b> <b>3.8.36</b>	0.49	-1.46	-5.5	-3.64	1.95	2.13
 <b>I</b> <b>3.10.36</b>	0.23	-1.19, -1.69	-5.33	-3.91	1.42	1.52
 <b>II</b> <b>3.8.40</b>	0.14	-1.68	-5.24	-3.42	1.82	2.00
 <b>II</b> <b>3.10.40</b>	0.27	-0.94, -1.45	-5.37	-4.16	1.21	1.43
 <b>III</b> <b>3.8.39</b>	0.14	-1.61	-5.24	-3.49	1.75	1.98
 <b>III</b> <b>3.11.39</b>	0.29	-0.93, -1.59	-5.39	-4.17	1.22	1.37
 <b>IV</b> <b>3.8.41</b>	-0.08	-1.68	-5.02	-3.42	1.60	1.89
 <b>IV</b> <b>3.11.41</b>	0.09	-0.96, -1.63	-5.19	-4.14	1.05	1.28

<sup>a</sup> – все измерения были проведены в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ ТВАР относительно Fc/Fc<sup>+</sup> при 50 мВ/с. <sup>b</sup> – IP(эВ) = |e|(E<sub>ox(onset)</sub> + 5.1) (1), а EA(эВ) = -|e|(E<sub>red(onset)</sub> + 5.1),  $\Delta E_{ec}$ ,  $\Delta E_{opt}$  измерены в CHCl<sub>3</sub>



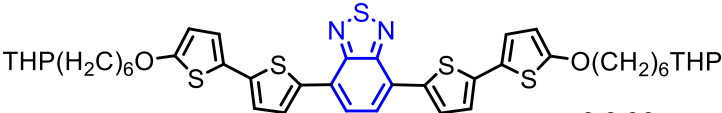
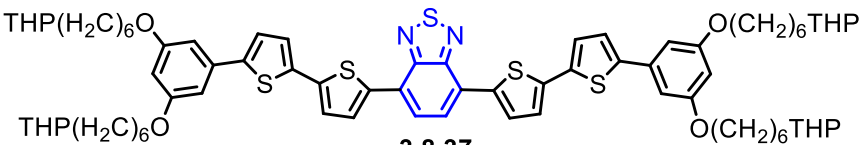
Таблица 1.11 – Оптические свойства **3.8, 3.10, 3.11**

Олигомер	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ <sup>a</sup> [нм]	$\lambda_{\max}^{\text{em}}$ <sup>a</sup> [нм]	$\varepsilon^{\text{a,b}}$ [M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ] X10 <sup>4</sup>	$\Phi_{\text{fl}}$ <sup>b</sup>
 I <b>3.8.36</b>	364, 517	651	3.0	0.85 <sup>c</sup>
 I <b>3.10.36</b>	389, 708	900	2.1	0.03 <sup>d</sup>
 II <b>3.8.40</b>	377, 546	686	2.7	0.33 <sup>c</sup>
 II <b>3.10.40</b>	404, 755	974	2.4	0.01 <sup>d</sup>
 III <b>3.8.39</b>	388, 564	692	3.0	0.24 <sup>c</sup>
 III <b>3.11.39</b>	391, 786	1020	2.1	0.01 <sup>d</sup>
 IV <b>3.8.41</b>	396, 585	725	2.2	0.07 <sup>c</sup>
 IV <b>3.11.41</b>	359, 404, 846	1088	2.7	0.005 <sub>d</sub>

<sup>a</sup> – измерения проведены в CHCl<sub>3</sub>; <sup>b</sup> -  $\Phi_{\text{fl}}$  измерен в толуоле или CHCl<sub>3</sub>; <sup>c</sup> - стандарт Родамин В в этаноле;  $\lambda_{\text{ex}}$ =510 нм, измерения в CHCl<sub>3</sub>; <sup>d</sup> - стандарт Н2ТРТВР в толуоле,  $\lambda_{\text{ex}}$ =430 нм, измерения в толуоле

Замена тиадиазо-хинаксолина на бис-бензотиадиазол увеличивает батохромный сдвиг в ближнюю ИК область. При замене терминального тиафена **3.11.39** на 3,4-этилендиокситиофен (EDOT) **3.11.41** также происходит смещение максимума абсорбции с 786 нм до 847 нм. Квантовый выход флуоресценции уменьшается с возрастанием батохромного сдвига (Таблица 1.11). Эта общая тенденция, скорее всего, является результатом увеличения безызлучательных переходов с уменьшением энергии (сужением запрещенной зоны). Максимальный квантовый выход 85% был получен для соединения **3.8.36**. Полимерные светоизлучающие устройства для ближней ИК области (Near-IR PLEDs) были изготовлены распределением растворимого олигомера **3.8.41** в полимерной зарядопроводящей матрице поли[2-метокси-5-(2'-этилгексилокси)-1,4-фениленвинилена] (МЕН-PPV) или смеси поли(N-винилкарбазола) (PVK) с 2-(4-бифенил)-5-(4-трет-бутилфенил)-1,3,4-оксадиазолом (PDB).

Таблица 1.12 – Оптические и электронные свойства производных 2,1,3-бензотиадиазола (**3.8**)

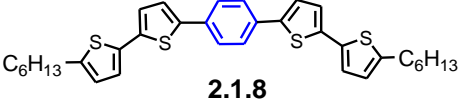
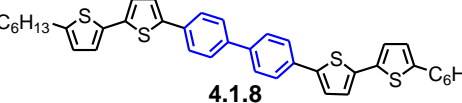
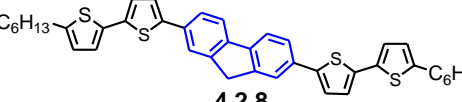
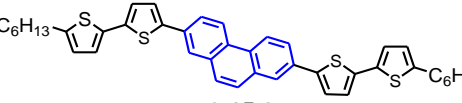
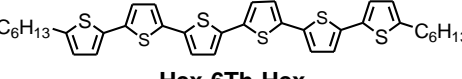
 <b>3.8.36</b>									
$\lambda_{\max}^{\text{abs } a}$ [нм]	$\lambda_{\max}^{\text{em } a}$ [нм]	$\epsilon^{a,b}$ [M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ] X10 <sup>4</sup>	$\Phi_{\text{fl}}^b$	$E_{\text{ox}}^{1/2 c}$ [В]	$E_{\text{red}}^{1/2 c}$ [В]	ВЗМО <sup>d</sup> [нм]	НСМО <sup>d</sup> [нм]	$\Delta E_{\text{ec}}^d$ [эВ]	$\Delta E_{\text{opt}}^b$ [эВ]
364,517	651	3.0	0.85 <sup>c</sup>	0.49	-1.46	-5.5	-3.64	1.95	2.13
 <b>3.8.37</b>									
$\lambda_{\max}^{\text{abs } a}$ [нм]	$\lambda_{\max}^{\text{em } a}$ [нм]	$\epsilon^{a,b}$ [M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ] X10 <sup>4</sup>	$\Phi_{\text{fl}}^b$	$E_{\text{ox}}^{1/2 c}$ [В]	$E_{\text{red}}^{1/2 c}$ [В]	ВЗМО <sup>d</sup> [нм]	НСМО <sup>d</sup> [нм]	$\Delta E_{\text{ec}}^d$ [эВ]	$\Delta E_{\text{opt}}^b$ [эВ]
390, 528	676	4.2	0.44	0.33	-1.51	-5.43	-3.59	1.84	2.04

<sup>a</sup> – измерения проведены в CHCl<sub>3</sub>; <sup>b</sup> -  $\Phi_{\text{fl}}$  измерен в CHCl<sub>3</sub>. Стандарт  $\Phi_{\text{fl}}$  Родамин В в этаноле;  $\lambda_{\text{ex}}$ =510 нм; <sup>c</sup> – все измерения были проведены в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ТВАР относительно Fc/Fc<sup>+</sup> при 50 мВ/с; <sup>d</sup> -  $\text{IP(эВ)} = |e|(E_{\text{ox}}^{1/2} + 5.1)$  (1), а  $\text{EA(эВ)} = -|e|(E_{\text{red}}^{1/2} + 5.1)$ ,  $\Delta E_{\text{ec}}$ ,  $\Delta E_{\text{opt}}$  измерены в CHCl<sub>3</sub>

В работе [68] было показано, что введение в  $\alpha$ -положение терминального тиюфена замещенного бензола приводит к снижению потенциала окисления на 0.16 В и к небольшому повышению восстановительного потенциала на  $\Delta|E_{\text{red}}^{1/2}|=0.05$  В (Таблица 1.12). Это соответствует повышению уровней ВЗМО-НСМО и сужению ширины запрещенной зоны. Оптические свойства также изменяются с увеличением длины  $\pi$ -сопряжения. Бензол в терминальном  $\alpha$ -положении сдвигает спектр абсорбции и флуоресценции в красную область. В то же время такое изменение структуры значительно уменьшает квантовый выход флуоресценции с 0.85 до 0.44

Влияние природы центрального звена, состоящего из нескольких сопряженных карбоциклов, на оптические и электрохимические свойства было изучено на примере 4,4'-бифенила (**4.1.8**), 2,7-флуорена (**4.2.8**) и 2,7-фенантрена (**4.15.8**) [32]. Все представленные в таблице 1.13 системы обратимо или квазиобратимо окислялись. Замена бензольного цикла **2.1.8** на бифенил **4.1.8** и фенантрен **3.15.8** приводит к снижению ВЗМО или возрастанию  $E_{\text{ox1}}^{1/2}$ . В то же время замена бензола на флуорен **4.2.8** и битиюфен **Hex-6Th-Hex** приводит к повышению ВЗМО олигомера. Необходимо отметить, что олигомеры **2.1.8**, **4.1.8**, **4.2.8**, **4.15.8** имеют более широкую запрещенную зону, чем 5,5''''-дигексилгексатюфен **Hex-6Th-Hex**. Максимумы абсорбции в спектрах олигомеров **2.1.8**, **4.1.8**, **4.2.8**, **4.15.8** по сравнению с **Hex-6Th-Hex** сдвинуты в голубую область спектра. Закрепление фениленовых ядер **4.1.8** в одной плоскости приводит к большему сопряжению системы, уменьшению ширины запрещенной зоны и сдвигу Стокса (45 нм). На основе этих олигомеров были получены органические тонкопленочные транзисторы *p*-типа. Мобильность зарядов сильно зависела от центрального карбоцикла  $\pi$ -сопряженных структур. Введение плоского и жесткого разделительного цикла фенантрена способствовало увеличению мобильности заряда до значений, сопоставимых с 5,5''''-дигексилгексатюфеном, при более широкой ширине запрещенной зоны и более низком уровне ВЗМО.

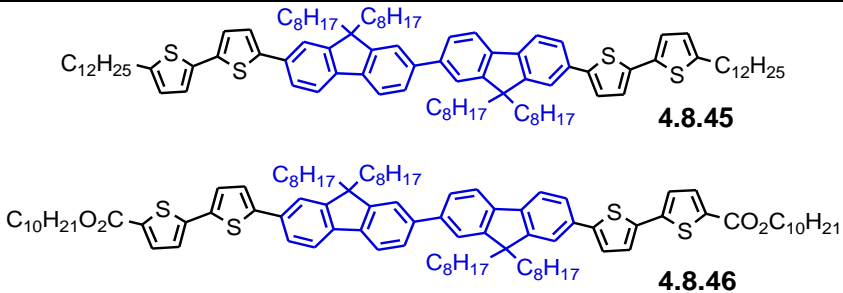
Таблица 1.13 – Электрохимические и оптические свойства производных 4,4'-бифенила (**4.1.8**), 2,7-флуорена (**4.2.8**) и 2,7-фенантрена (**4.15.8**)

Олигомер	$E_{ox1}^{1/2}$ [В] <sup>a</sup>	$E_{ox2}^{1/2}$ [В] <sup>a</sup>	ВЗМО [эВ] <sup>b</sup>	$\Delta E_{opt}$ film [эВ] <sup>e</sup>	$\Delta E_{opt}$ sol [эВ] <sup>c</sup>	$\lambda_{max}^{abs}$ [нм] <sup>d</sup>	$\lambda_{max}^{em}$ [нм] <sup>d</sup>
 <b>2.1.8</b>	0.94	1.18	-5.18	2.53	2.72	401	474, 494*
 <b>4.1.8</b>	1.04	-	-5.28	2.63	2.84	388	460*, 484, 520
 <b>4.2.8</b>	0.90	-	-5.17	2.49	2.77	402	452*, 476, 508
 <b>3.15.8</b>	0.99	-	-5.28	2.68	2.82	398	443*, 468, 504
 <b>Hex-6Th-Hex</b>	0.80	1.01	-5.02	2.43	2.45	440	516*, 548, 600

<sup>a</sup> –  $E_{ox1,2}^{1/2}$  – полусумма потенциалов прямого и обратного сканирования. ТВАНPF<sub>6</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.1M) относ. Ag/Ag<sup>+</sup> при 80 мВ/с; <sup>b</sup> –  $IP=VZMO=|e|(E_{onset}^{ox}+4.36)$ ; <sup>c,d</sup> – все измерения были определены по спектру абсорбции 10<sup>-5</sup> в CHCl<sub>3</sub>. <sup>e</sup> – абсорбция 100 нм пленки, осажденной на кварцевом стекле.

Влияние функциональных групп в тиофеновой части молекулы Д-А-Д на положение граничных МО, потенциалы окисления, оптические свойства было изучено в работе [82]. На примере бис(2,2'-битиенил) производных бифлуорена **4.8.45, 4.8.46** показано, что природа заместителя в терминальном положении оказывает влияние на полупотенциал окисления и значения граничных МО. Электроноакцепторный заместитель (сложноэфирная группа) при 5'-(С) (**4.8.46**) снижает полупотенциал окисления и уровень ВЗМО на 0.18 эВ (ВЗМО= -5.74 эВ) по сравнению с 5'-алкил замещенным производным бифлуореном **4.8.45**. (Таблица 1.14).

Таблица 1.14 - Электрохимические и оптические свойства производных бифлуорена **4.8.45, 4.8.46**

							
Олигомер	$E_{ox}^{1/2}$ [В] <sup>a</sup>	ВЗМО <sup>b</sup> [эВ] <sup>b</sup>	НСМО [эВ] <sup>c</sup>	$\Delta E_{opt}$ [эВ]	$\lambda_{max}^{abs}$ [нм]	$\lambda_{max}^{em}$ [нм]	$\Phi_{fl}^d$
<b>4.8.45</b>	1.06	-5.56	-2.78	2.78	397	441, 468	0.73
<b>4.8.46</b>	1.24	-5.74	-3.07	2.67	408	467, 485	0.74

<sup>a</sup> – все измерения были проведены в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ n-Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> (0.1M) относительно Ag/Ag<sup>+</sup> при 50 мВ/с; <sup>b</sup> - не указаны формулы расчета для ВЗМО; <sup>c</sup> - НСМО рассчитывали по формуле: НСМО=ΔE<sub>opt</sub>-ВЗМО ; <sup>d</sup>- квантовый выход Φ<sub>fl</sub> определяли относительно стандарта 9,10-дифенилантрацена.

Оптические свойства двух соединений также различались. Сложноэфирная группа сдвигает спектр абсорбции в красную область с  $\lambda_{max}^{abs}=397$  нм до  $\lambda_{max}^{abs}=408$  нм и сужает ширину запрещенной зоны. Батохромный сдвиг, по всей видимости, обусловлен увеличением длины сопряженной цепи и изменением уровней ВЗМО и НСМО. Заместители в терминальном положении также оказывают влияние на спектр излучения. 5'-Алкилзамещенный бифлуорен **4.8.45** флуоресцирует голубым цветом ( $\lambda_{max}^{em}=441, 468$  нм), в то время как соединение **4.8.46** излучает свет в зеленой области спектра ( $\lambda_{max}^{em}=467, 485$  нм). В то же время квантовый выход у этих соединений приблизительно одинаков.

Таким образом, анализ литературного материала показывает, что наиболее популярным подходом к синтезу 2,2'-битиен-5-ил дизамещенных ароматических систем является «подход строительных блоков», основанный на реакциях кросс-сочетания производного центральной ароматической системы и 2,2'-битиофена (путь А и В) или производных дитениларенов(гетаренов) и тиофена (путь С и D) (Схема 1.56). Как правило, этот подход дает неплохие результаты, однако имеет

ряд ограничений. К ним относятся высокая стоимость и токсичность реагентов и катализаторов, а в ряде случаев необходимость использования низких температур и инертной атмосферы. Однако, основным недостатком, существенно ограничивающим достоинства этого подхода, является доступность используемых строительных блоков, которые предварительно приходится получать. Продажные строительные блоки зачастую очень дороги, а ассортимент их ограничен.

Подход «замыкания цикла» (путь E) также предполагает предварительный синтез 2,2'-бителиофена, содержащего функциональную группу, на основе которой может быть построено центральное акцепторное звено. В то же время замещенные 2,2'-бителиофены труднодоступны.

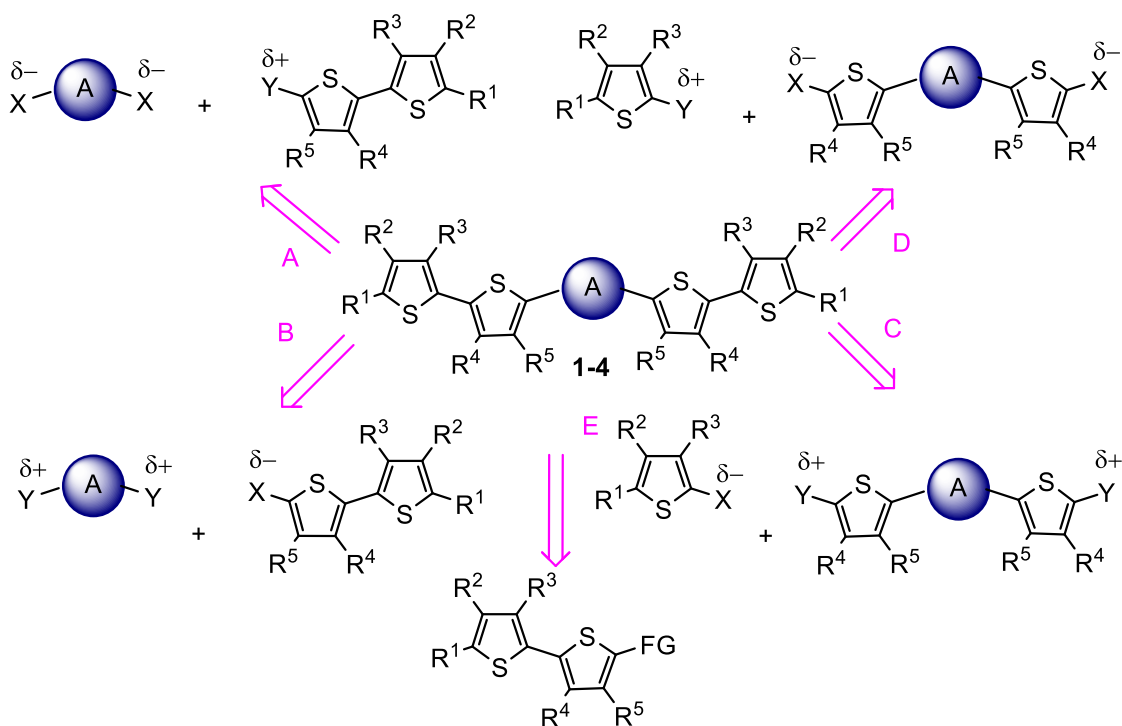


Схема 1.56

Меняя природу включенных в сопряжение звеньев и их заместители, можно влиять на ширину запрещенной зоны полупроводника, на положение граничных орбиталей по отношению к вакууму (ВЗМО и НСМО), а также на оптические свойства (длину волны поглощения, испускания и квантовый выход) 2,2'-бителиен-5-ил дизамещенной ароматической системы. Увеличение донорных или акцепторных свойств структурных фрагментов молекулы будет приводить к понижению или повышению уровней граничных орбиталей. Увеличение числа

сопряженных связей ведет к сужению ширины запрещенной зоны и батохромному сдвигу. На положение граничных орбиталей также оказывает действие двугранный угол между звеньями. Эффективным подходом к регулированию положения ВЗМО и НСМО является объединение в сопряженной молекуле донорных и акцепторных звеньев, которое ведет к регибридизации орбиталей донора и акцептора.

Таким образом, изменяя структуру сопряженной молекулы можно настраивать ее электронные и оптические свойства. Основной проблемой затрудняющей широкое использование 2,2'-битиен-5-ил дизамещенных ароматических систем, по-видимому, является отсутствие простых методов их получения.

## ГЛАВА 2 Синтез и свойства новых органических полупроводников - производных 1,3,4-оксадиазола, 1,3,4-тиадиазола и 1,2,4-триазола<sup>\*</sup> (Обсуждение результатов)

### 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 [9-14], 1,3,4-оксадиазольный [13-16] или тетразиновый циклы [12,56,90,91] (Схема 2.1).

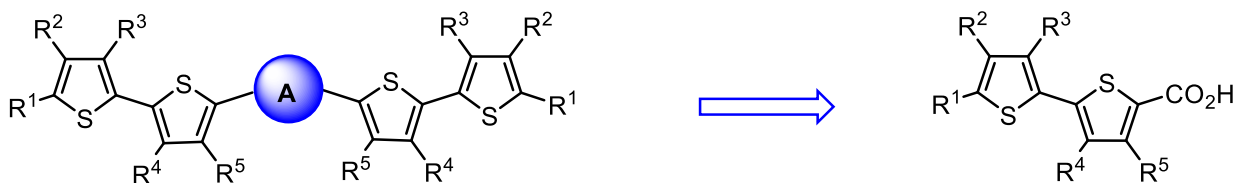


Схема 2.1

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. Например, полимер, полученный путем электрохимической окислительной полимеризации 2,5-ди-2,2'-битиен-5-ил-1,3,4-оксадиазола обнаруживает чрезвычайно высокую стабильность при электрохимическом окислении и восстановлении. Ширина электрохимического окна, при котором эти молекулы обратимо окислялись-восстанавливались, была рекордной для

<sup>\*</sup> нумерация соединений в главах 1 и 2, 3 независимая



тиофенсодержащих полимеров и составляла более 4 В [15,17,18]. Необходимо отметить, что люминесцентные свойства этих производных превосходят соответствующие олиготиофены [13]. Такие соединения вследствие сильных межмолекулярных взаимодействий оказываются трудно растворимы. Для придания им растворимости в их молекулы необходимо вводить алкильные или алкоксильные заместители. Введение заместителей в эти соединения открывает дополнительные возможности к модификации их окислительно-восстановительного потенциала, электронных и оптических свойств [10].

Наиболее важным преимуществом органических полупроводников является возможность точной настройки электронных и оптических свойств с помощью молекулярной инженерии. Это относится не только к ширине запрещенной зоны, но и к положению электронных уровней по отношению к вакууму. Для полупроводниковых материалов, используемых в органических светодиодах, фотоячейках, фотохромных устройствах важны также оптические характеристики, как квантовый выход, сдвиг Стокса, положение полос поглощения, испускания. Многие из этих характеристик определяются положением граничных орбиталей в полупроводнике. В ряде случаев положения ВЗМО и НСМО, а, следовательно, сродство к электрону (ЕА) и потенциал ионизации (IP) не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к функциональным материалам [2]. Поскольку эти два параметра определяют окислительно-восстановительный потенциал, спектральные и электронные свойства, то их настройка имеет решающее значение при дизайне любого нового органического полупроводника. Эти свойства могут быть настроены путем удлинения цепи сопряжения, изменения центрального звена, алкильных заместителей в битиофеновых фрагментах в олигомере (Схема.2.1). Основной проблемой препятствующей широкому использованию таких соединений является отсутствие простых, гибких методов их получения. Анализ литературного материала показывает, что известные методы синтеза таких соединений не всегда рациональны, проходят с низкими выходами [16] либо многостадийны [78]. Удобными строительными блоками, на основе которых могли бы быть получены различные 2,2'-битиофен дизамещенные

гетероциклы, являются 2,2'-бителифен-5-карбоновые кислоты [14,26] (Схема 2.1). Однако известные методы синтеза алкилзамещенных 2,2'-бителифен-5-карбоновых кислот малоэффективны. Поэтому первым этапом наших исследований являлась разработка метода получения 2,2'-бителифен-5-карбоновых кислот и их производных, содержащих солюбилизующие заместители (длинные алкильные или алкоксильные цепи).

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

Большинство известных методов синтеза функционально замещенных 2,2'-бителифенов, содержащих солюбилизующие 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 [92-95]. Например, эфир 3-гексил-2,2'-бителифен-5-карбоновой кислоты был получен пятистадийным синтезом исходя из 3-гексилтиофена [92]. В свою очередь, 3-алкилтиофены получают из тийофена в три стадии [94,95] (Схема 2.2).

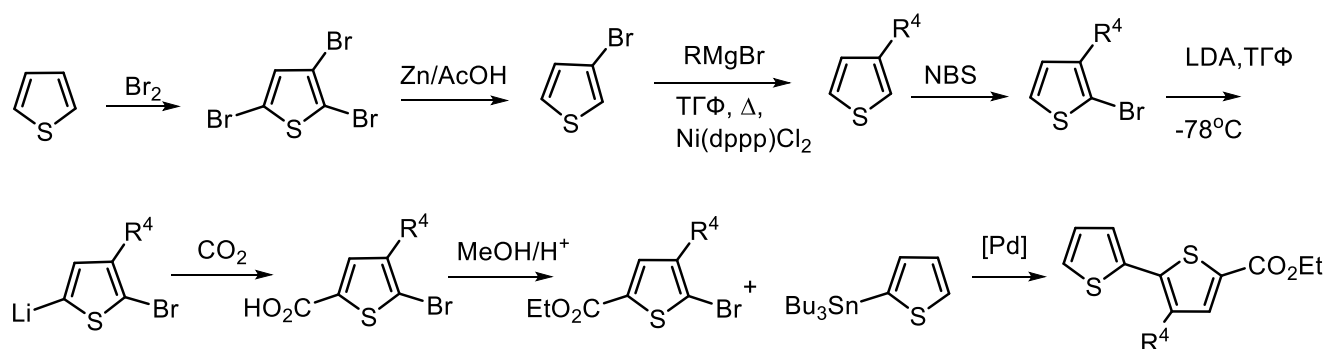


Схема 2.2

Для получения производных 2,2'-бителифен-5-карбоновых кислот и родственных им соединений в настоящей работе была использована альтернативная стратегия, основанная на формировании тийофенового цикла реакцией Фиссельмана [96,97].

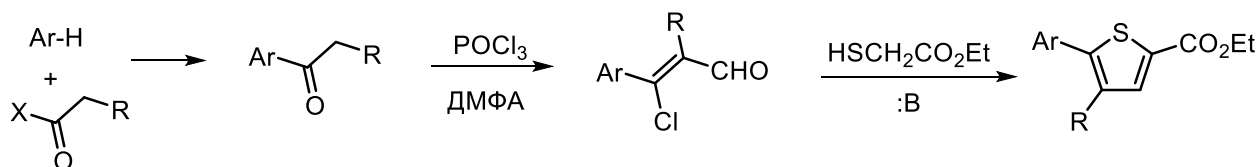
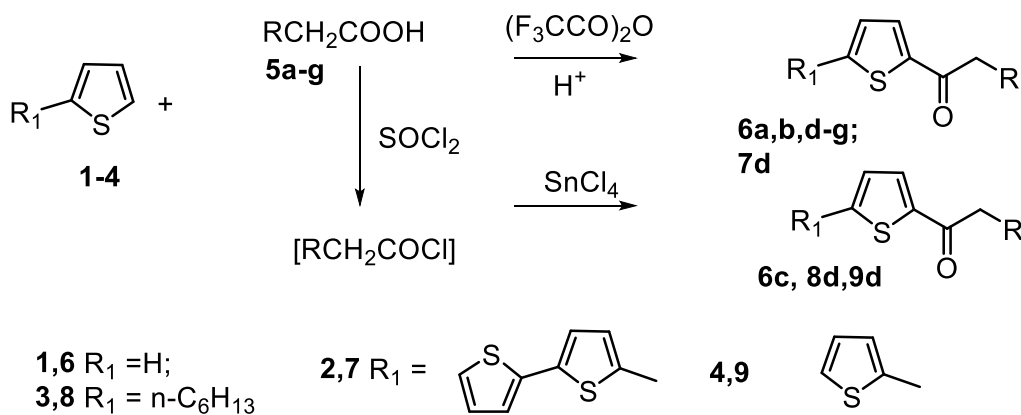


Схема 2.3

Преимущества такого подхода заключались в возможности получать 2,2'-бифтиофен-5-карбоновые кислоты с различными заместителями в три стадии, исходя из доступных исходных соединений. Такой подход ранее был показан в нашей лаборатории на примере тиффена на нескольких объектах и подробно не изучался [98].

Для получения кетонов **6-9** мы использовали тиффен (**1**), тертиофен (**2**), 2-гексилтиофен (**3**), 2,2-бифтиофен (**4**). Ацилирование тиффена **1** и тертиофена **2** осуществляли взаимодействием с карбоновыми кислотами **5a,b,d-g** в присутствии трифторуксусного ангидрида [99]. Выход соединений **6a,b,d-g** и **7d** составил 69-88% (Схема 2.4, Таблица 2.1). Для синтеза кетонов **6c, 8d, 9d** использовали тиффен (**1**), 2-гексилтиофен (**3**) и бифтиофен (**4**), а также хлорангидриды карбоновых кислот **5c,d** в присутствии четыреххлористого олова. Хлорангидриды получали действием на кислоты **5c,d** хлористого тионил и использовали без очистки (Схема 2.4). Необходимо отметить, что метод «сложных ангидридов» в случае ацилирования  $\pi$ -избыточных систем приводил к более высоким выходам алкилтиенилкетон.



a.  $R = Me$ ; b.  $R = n-C_6H_{13}$ ; c.  $n-C_8H_{17}$ ; d.  $n-C_{10}H_{21}$ ; e.  $R = Ph$ ;  
f.  $R = C_6H_3-3,4(OMe)_2$ ; g.  $R = (CH_2)_4NHCOPh$ ;

Схема 2.4

Бифенилундецилкетон **10** получали из хлорангидрида лауриновой кислоты **5d** и бифенила в присутствии хлористого алюминия по методике [100]. Выход продукта **10** составил 60% (Схема 2.5).

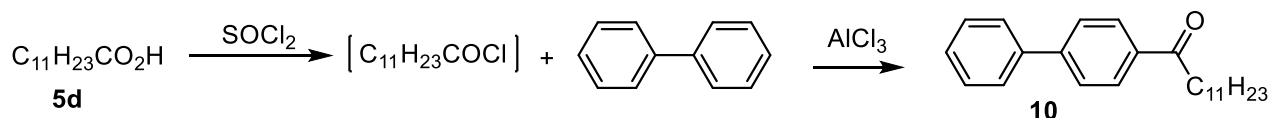


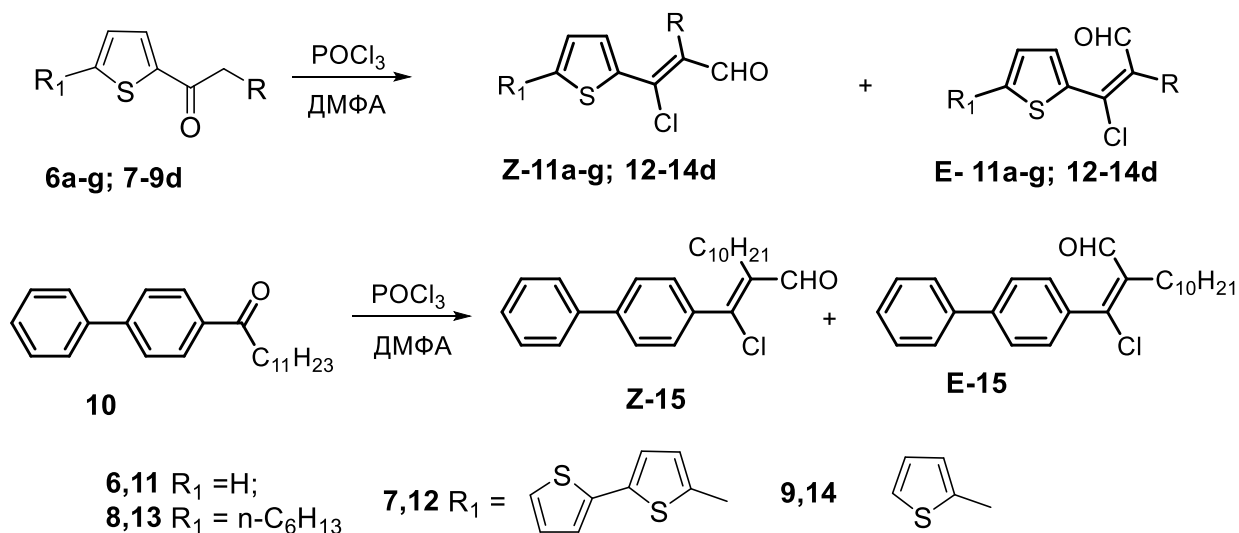
Схема 2.5

Таблица 2.1 – Условия реакции и выходы кетонов **6-10**

№	Кетон	R	R <sup>1</sup>	Условия реакции	Выход, %
1	<b>6a</b>	Me	H	CH <sub>3</sub> CN, (F <sub>3</sub> CCO) <sub>2</sub> O, H <sup>+</sup> , 50 <sup>0</sup> C, 3ч	84
2	<b>6b</b>	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	CH <sub>3</sub> CN, (F <sub>3</sub> CCO) <sub>2</sub> O, H <sup>+</sup> , 50 <sup>0</sup> C, 3ч	87
3	<b>6c</b>	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	H	SnCl <sub>4</sub> , CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	77
4	<b>6d</b>	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	CH <sub>3</sub> CN, (F <sub>3</sub> CCO) <sub>2</sub> O, H <sup>+</sup> , 50 <sup>0</sup> C, 3ч	82
5	<b>6e</b>	Ph	H	CH <sub>3</sub> CN, (F <sub>3</sub> CCO) <sub>2</sub> O, H <sup>+</sup> , 50 <sup>0</sup> C, 3ч	88
6	<b>6f</b>	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (OMe) <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub> CN, (F <sub>3</sub> CCO) <sub>2</sub> O, H <sup>+</sup> , 50 <sup>0</sup> C, 3ч	45
7	<b>6g</b>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NHCOPh	H	CH <sub>3</sub> CN, (F <sub>3</sub> CCO) <sub>2</sub> O, H <sup>+</sup> , 50 <sup>0</sup> C, 3ч	69
8	<b>7d</b>	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	битиенил	CH <sub>3</sub> CN, (F <sub>3</sub> CCO) <sub>2</sub> O, H <sup>+</sup> ,	85
9	<b>8d</b>	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	SnCl <sub>4</sub> , CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	67
10	<b>9d</b>	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	тиенил	SnCl <sub>4</sub> , CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	71
11	<b>10</b>	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	-	AlCl <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	60

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 2.6), которые были

очищены от примесей колоночной хроматографией. Суммарные выходы и соотношение *Z*- и *E*- изомеров **11a-g, 12-14d, 15** представлены в таблице 2.2. Низкий выход акриальдегида **12d** (15%), по-видимому, обусловлен плохой растворимостью исходного кетона **7d** в диметилформамиде. Строение продуктов установлено совокупностью данных элементного анализа, ИКС, спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  (Таблица 2.2, Приложение А, Таблица А.1–А.2).



a. R = Me; b. R = n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>; c. R = n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>; d. R = n-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>; e. R = Ph;  
 f. R = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-3,4(OMe)<sub>2</sub>; g. R = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>NHCOPh;

Схема 2.6

Содержание изомеров в смеси было установлено по отношению интегральных интенсивностей сигналов атома водорода при карбонильной группе в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  для каждого соединения. В качестве примера на рисунке 2.1 представлен спектр ЯМР  $^1\text{H}$  *Z*, *E* изомеров соединения **11d**. В спектре сигнал атома водорода карбонильной группы *E*-изомера попадает в область экранирования тиофенового ядра и фиксируется в сильнополюсной области спектра 9.66 м. д. по сравнению с *Z*-изомером 10.33 м. д. (Приложение А, Таблица А.1, А.2). Так как интегральная интенсивность сигнала атома водорода карбонильной группы в сильнополюсной области выше, чем в слабополюсной, можно сделать вывод, что в большей степени образуется *E* изомер. Во всех случаях изомер *E* доминирует ( $\geq 68\%$ ) над изомером *Z* (таблица 2.2), что соответствует литературным данным [101].

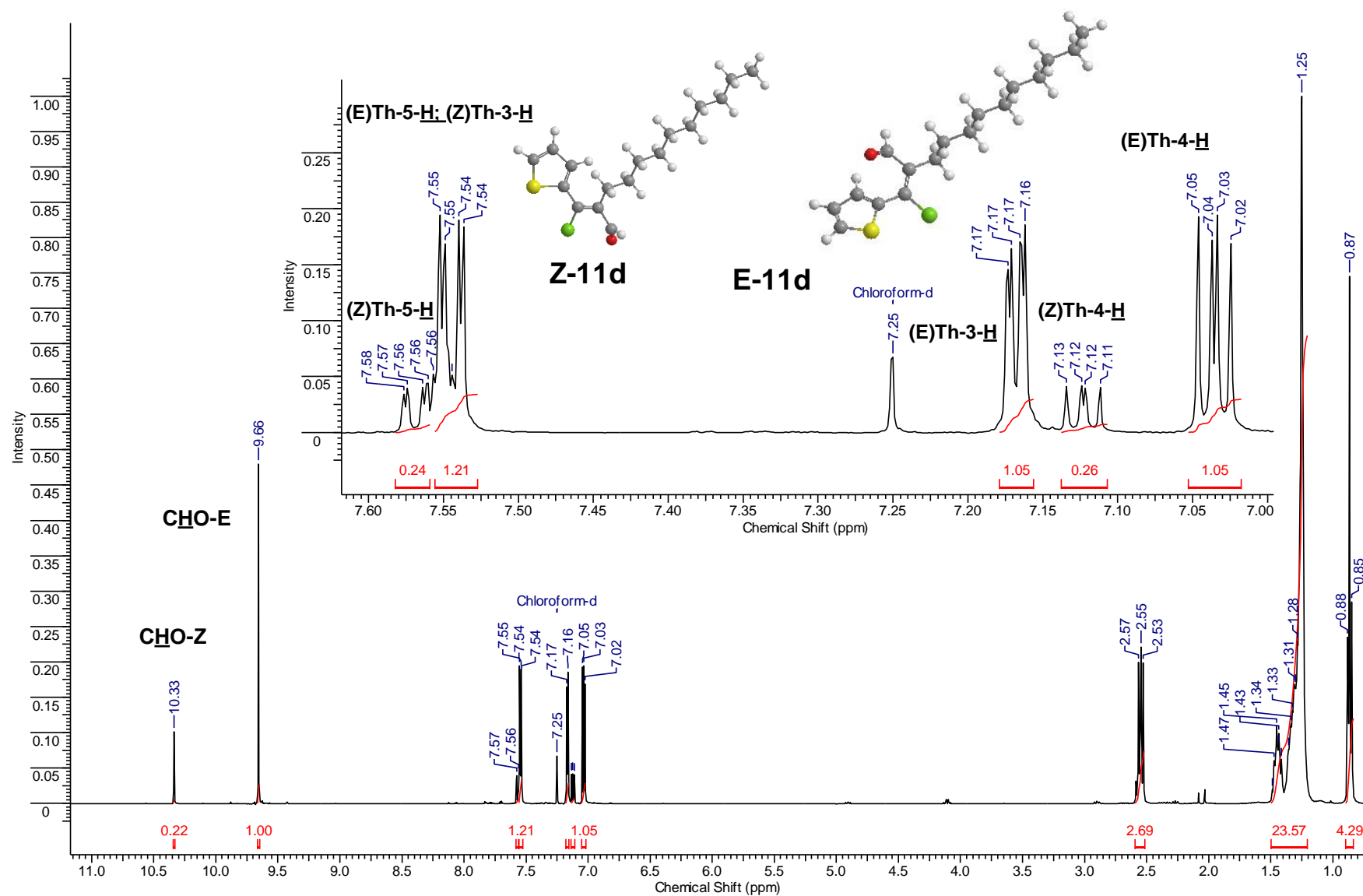
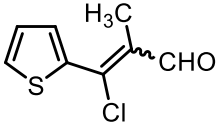

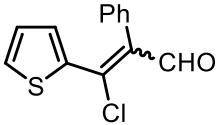
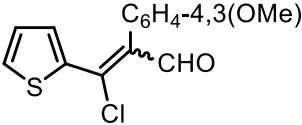
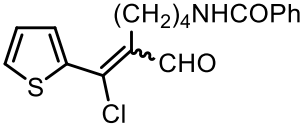
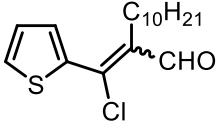
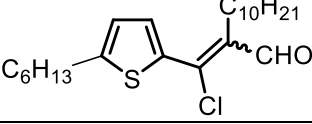
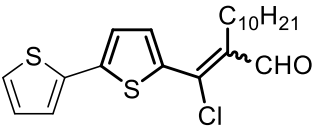
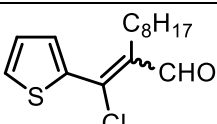
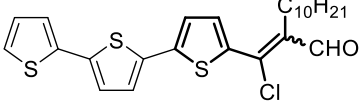
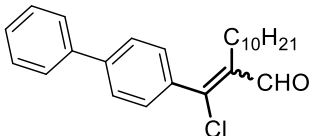
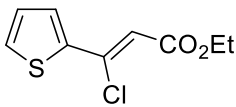


Рисунок 2.1 – ЯМР  $^1\text{H}$  спектр смеси Z,E изомеров (2-Z,E)- 3-Хлор-2- децил-3-(2-тиенил)акриальдегида (**11d**)

Таблица 2.2 – Свойства и выходы Z- и E-изомеров 3-хлор-2-замещенных-3-(2-арил)акриальдегидов (**11a-g,12-14d,15**) и этил 3-хлор-3-(2-тиенил)акрилата (**22**)

№	Соединение	Тпл.С° (p-ритель) <sup>1</sup> R <sub>f</sub>	Выход %	Z/E
1	2	3	4	5
<b>11a</b>		R <sub>f</sub> =0.52,0.55 (бензол), масло	67	16/84
<b>11b</b>		R <sub>f</sub> =0.55,0.57 (бензол), масло	75	20/80
<b>11e</b>		R <sub>f</sub> =0.69 (бензол), масло	87	27/73
<b>11f</b>		Тпл.=106-107°С, R <sub>f</sub> =0.52 (гексан/EtOAc, 9/1), порошок	78	32/68
<b>11g</b>		Тпл.= 73-74°С, R <sub>f</sub> = 0.69 (CHCl <sub>3</sub> /EtOAc, 2/1), порошок	70	17/83
<b>11d</b>		R <sub>f</sub> =0.61, 0.67 (бензол), масло	81	17/83
<b>13d</b>		R <sub>f</sub> =0.38 (гексан/EtOAc, 20/1), масло	71	17/83
<b>14d</b>		Тпл=41-42°С, R <sub>f</sub> =0.42, 0.30 (гексан/EtOAc, 20/1), порошок	67	14/86
<b>11c</b>		R <sub>f</sub> =0.49 (гексан/EtOAc, 20/1), масло	82	19/81
<b>12d</b>		Тпл=90-93°С, R <sub>f</sub> =0.49,0.51 (гексан/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 4/1), порошок	15	10/90

(Продолжение Таблицы 2.2)				
<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
<b>15</b>		R <sub>f</sub> =0.44 (гексан/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 1/1), порошок	77	22/78
<b>22</b>		R <sub>f</sub> =0.35(гексан/этилацетат, 9/1). масло	76	-
<sup>1)</sup> Для жидких продуктов, выделенных колоночной хроматографией, приведено: R <sub>f</sub> (элюент, Silufol UV-254).				

Конденсацией смесей изомеров акриальдегидов **11a-g**, **12-14d** с этилмеркаптоацетатом в присутствии этилата натрия при кипячении в спирте были получены соединения **16a-g**, **17-19d** с выходом 50-93% (Схема 2.7). Необходимо отметить, что данный подход позволяет получать не только эфиры 2,2'-битиофен-5-карбоновых кислот **16a-g** и 5'-гексил-2,2'-битиофен-5-карбоновой кислоты **18d**, но также эфиры (2,2':5',2''-тертиофен)-, (2,2':5',2'':5'',2'''-кватертиофен)-5-карбоновых кислот **19d,17d**. В положении С(3) этих строительных блоков могут находиться арильные заместители **16e**, **16f**, длинные алкильные цепи **16b-d**, **17-19d** или функционально замещенный алкил **16g**. По-видимому, в реакции Фиссельмана, при образовании тиофенового цикла участвуют оба изомера, о чем свидетельствует выход продуктов **16e,16f,18d,19d** превышающий количество доминирующего Е-изомера в исходной смеси. Вероятный механизм реакции Фиссельмана [102] представлен на схеме 2.7.



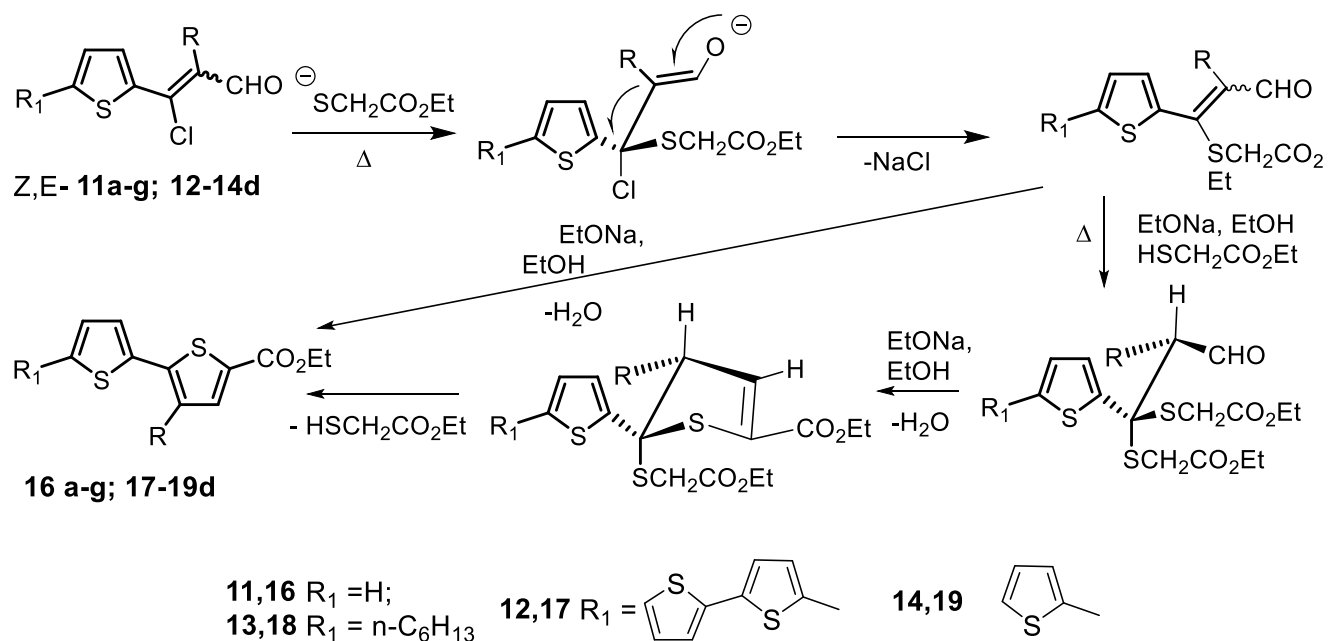
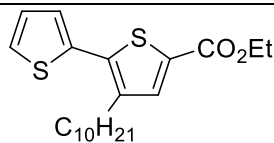
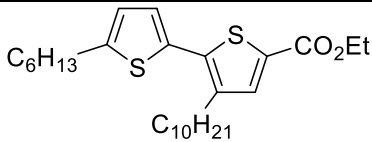
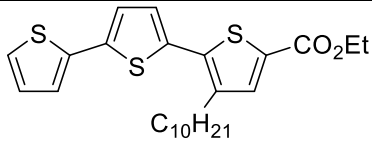
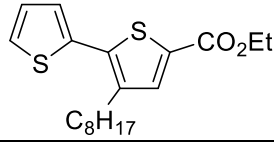
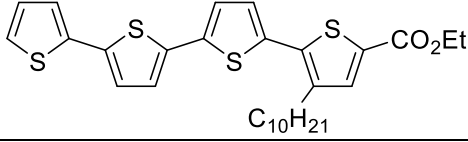
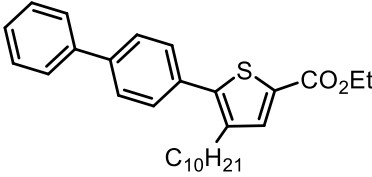
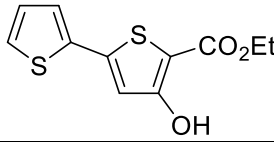
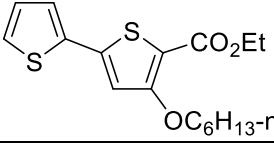


Схема 2.7

Таблица 2.3 – Свойства и выходы эфиров 2,2'-бителифен-5-карбоновых кислот (**16a-g,18d,23,24**), эфиров (2,2':5',2"-тертифен)-, (2,2':5',2":5",2"-кватертифен)-5-карбоновых кислот (**19d,17d**)

№	Эфир	Тпл.С° (р-ритель) <sup>1)</sup>	Выход
		R <sub>f</sub>	%
1	2	3	4
<b>16a</b>		Тпл= 47-49 °С, R <sub>f</sub> =0.49 (бензол), порошок	84
<b>16b</b>		R <sub>f</sub> =0.54 (гексан/EtOAc, 20/1), масло	80
<b>16e</b>		Тпл=55-57 °С, R <sub>f</sub> = 0.60 (бензол), порошок	83
<b>16f</b>		Тпл=73-74°С, R <sub>f</sub> =0.54 (гексан/EtOAc, 9/1), порошок	76
<b>16g</b>		Тпл=106-107°С, R <sub>f</sub> =0.61(CHCl <sub>3</sub> /EtOAc, 2/1), порошок	55

(Продолжение Таблицы 2.3)			
1	2	3	4
16d		Rf=0.50 (гексан/EtOAc, 20/1), масло	80
18d		Rf=0.28 (гексан/EtOAc, 20/1), масло	82
19d		Rf=0.61 (гексан/EtOAc, 20/1), масло	93
16c		Rf=0.48 (гексан/EtOAc, 20/1), масло	82
17d		Tпл=50-53 <sup>0</sup> C, Rf=0.30 (гексан/CHCl <sub>3</sub> , 9/1), порошок	50
20		Rf=0.39 (гексан/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 1/1), масло	76
23		Tпл =70-71 <sup>0</sup> C (метанол), порошок	49
24		Rf =0.39 (гексан/этилацетат, 9/1),масло	81
<sup>1)</sup> Для жидких продуктов, выделенных колоночной хроматографией, приведено: R <sub>f</sub> (элюент, Silufol UV-254).			

Аналогично, реакцией смеси Z- и E-изомеров **15** был получен этил 5-([1,1'-бифенил]-4-ил)-4-децилтиофен-2-карбоксилат **20** с выходом 76% (Схема 2.8).

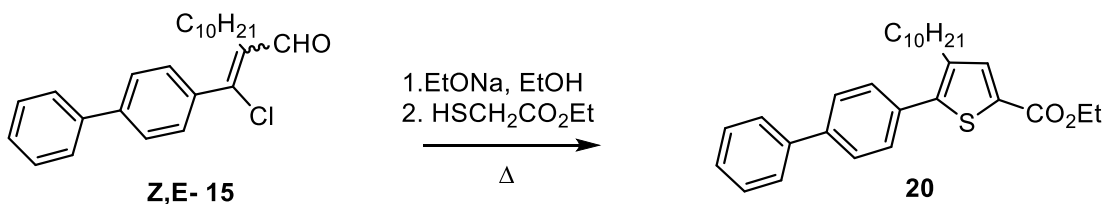


Схема 2.8

Известно, что замыкание тиофенового цикла существенно зависит от природы основания, используемого в реакции [103]. В нашем случае в качестве основания использовали карбонат цезия,  $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и этилат натрия. Лучшие входы были достигнуты при использовании этилата натрия в эквивалентном количестве к этиловому эфиру тиогликолевой кислоты и в отношении 1,2/1 к акриальдегиду **11a-g**, **12-14d**, **15**. Необходимо отметить, что увеличение количества основания приводило к понижению выхода целевого продукта.

Также была изучена возможность использования реакции Фиссельмана для синтеза алкоксизамещенных эфиров 2,2'-битиофен-5-карбоновых кислот. Показано, что в реакции этил 3-оксо-3-(2-тиенил) пропаноата **21** [104] с  $\text{POCl}_3$  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'-битиофен]-5-карбоновой кислоты **23** (Схема 2.9). Однако в этом случае выход битиофена **23** был несколько ниже (49%).

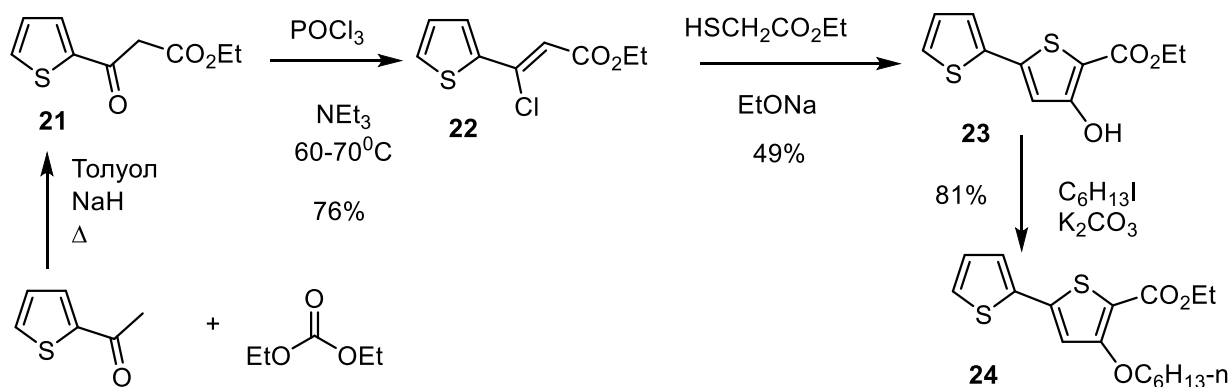


Схема 2.9

Взаимодействием соединения **23** с гексилиодидом в присутствии *трет*-бутоксид калия был получен этил 4-(гексилокси)-2,2'-битиофен-5-карбоксилат **24** с выходом 81% (Схема 2.9). Строение соединений **21-24** подтверждено данными элементного анализа, спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и ИКС (Приложение А, Таблица А.3, А.4).

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

Известно, что тиофены, содержащие акцепторные заместители заместители в положении С-2, с арилгалогенидами в присутствии ацетата палладия подвергаются арилированию по типу реакции Хека [105]. Аналогичные превращения в ряду производных 2,2'-битиофен-5-карбоновых кислот не известны. С целью синтеза эфиров 5'-арилзамещенных 2,2'-битиофен-5-карбоновых кислот было изучено взаимодействие соединения **16d** с арилгалогенидами: иодбензолом (**25**), 1-бромнафталином (**26**), 9-бромантраценом (**27**) и 1-бромпиреном (**28**). Попытки осуществить реакцию в аналогичных условиях [105] 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 тетракис(трифенилфосфин)палладия (0) и  $\text{AsOK}$  при нагревании в ДМФА [106,107] (Схема 2.10). Полноту протекания реакции мы контролировали методом ТСХ по исчезновению пятна исходного соединения **16d**. Продолжительность реакции составляла 20-55 ч. Выход продуктов арилирования **29-32d** зависел от исходного арилгалогенида (Таблица 2.4). При использовании в качестве арилирующего агента иодбензола был получен самый низкий выход продукта **29d** (18%). Для соединений **30-32d** выходы лежали в пределах 42-60%.

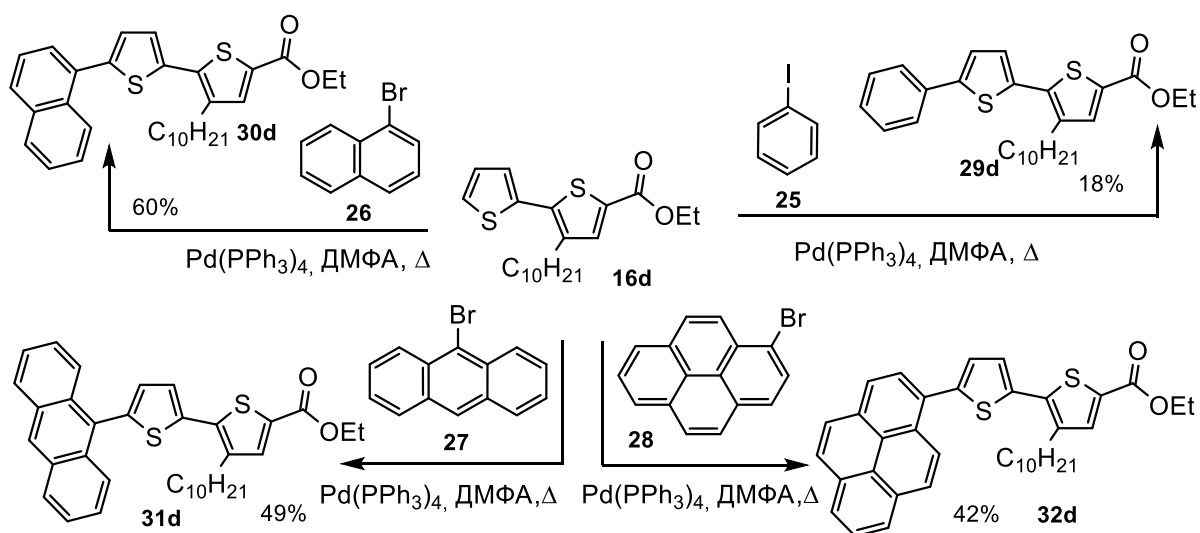
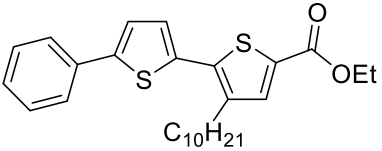
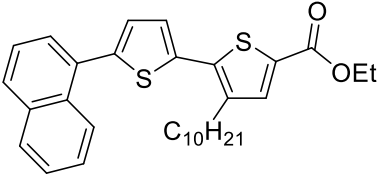
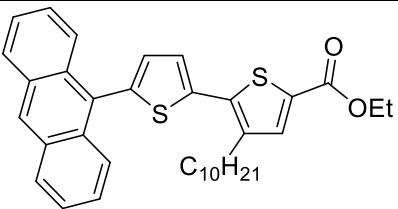
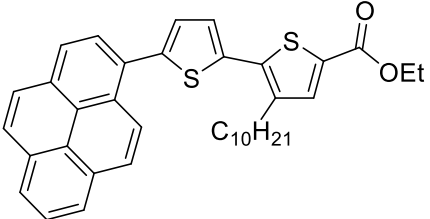


Схема 2.10

Таблица 2.4 – Свойства и выходы эфиров 3-децил-5'-арил-2,2'-битиофен-5-карбоновых кислот (**29-32d**)

№	Соединение	Условия реакции	Тпл.С° (р-ритель) <sup>1)</sup> , R <sub>f</sub>	Выход %
<b>29d</b>		ДМФА, AcOK, 130°C, 55 ч, Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Тпл= 40-43 °C, R <sub>f</sub> =0.56 (гексан/EtOAc, 20/1), порошок	18
<b>30d</b>		ДМФА, AcOK, 130°C, 28 ч Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	R <sub>f</sub> =0.62 (гексан/EtOAc, 20/1), масло	60
<b>31d</b>		ДМФА, AcOK, 130°C, 20 ч Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	R <sub>f</sub> = 0.31 (гексан/EtOAc, 20/1), масло	49
<b>32d</b>		ДМФА, AcOK, 130°C, 23 ч Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Тпл=53-55°C, R <sub>f</sub> =0.23 (гексан/EtOAc, 20/1), порошок	42

<sup>1)</sup> Для жидких продуктов, выделенных колоночной хроматографией, приведено: R<sub>f</sub> (элюент, Silufol UV-254).

Соединения **29-32d** очищали колоночной хроматографией, строение устанавливали элементным анализом и методами ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и ИКС. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H соединений **29-32d** сигнал протона 5'-(C) (7.36 д.д. <sup>3</sup>J=5.2 Гц, <sup>4</sup>J= 1.2 Гц) терминального тиофенового кольца эфира 3-децил-2,2'-битиофен 5-кабоновой кислоты **16d** не фиксируется. Вместо этого в слабом поле появляются протоны карбоароматической части сопряженной системы в интервале 8.53-7.29 м.д.. Спектр ЯМР <sup>13</sup>C содержит сигналы атомов углерода колец битиофена и арильного заместителя (Приложение А, Таблица А.5, А.6).

Известно, что в реакцию внутримолекулярного арилирования вступают не только тиофены с арилгалогенидами [108], но и 2-функциональнозамещенные 5-галогентиофены с донорными аренами [109]. В данной работе 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'''-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'''-кватертиофен]-5,5'''-дикарбоновой кислоты **34d** с выходом 19% (Схема 2.11).

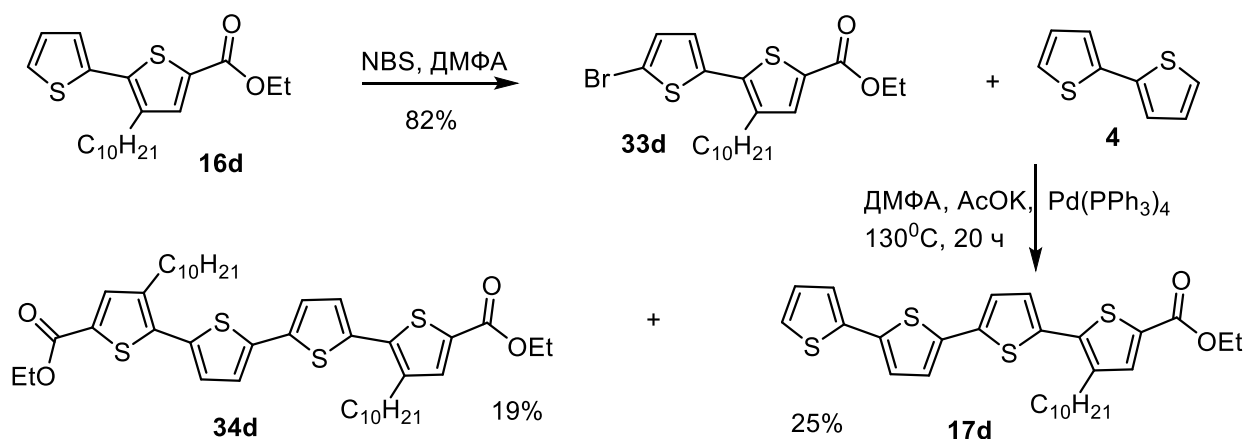


Схема 2.11

### 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 нами 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 2.12).

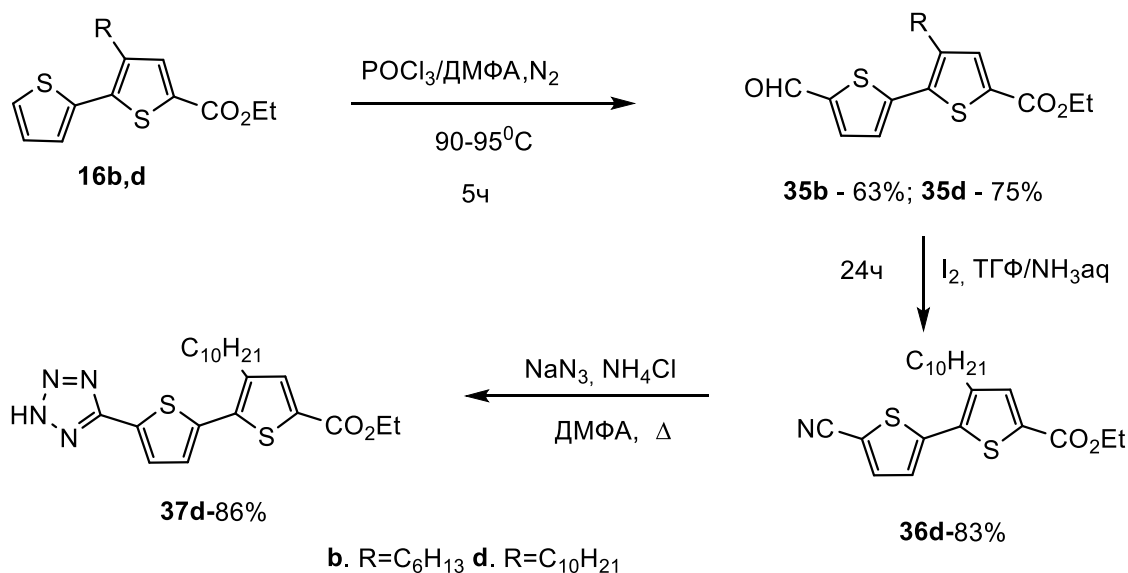


Схема 2.12

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, о чем свидетельствовало появление интенсивной полосы поглощения при 2223 см<sup>-1</sup> в ИК спектре соединения **36d**. Реакцией азидата натрия с нитрилом **36d** был получен тетразол **37d** с выходом 89% [28] (Схема 2.12). При этом в ИК спектре соединения **37d** полоса поглощения при 2223 см<sup>-1</sup> принадлежащая нитрильной группе исчезала. Строение всех полученных соединений подтверждено данными элементного анализа и спектроскопией ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C, а также данными ИК спектров.

Квантовый выход электролюминесценции для обычных люминофоров не может превышать 25% [110]. Применение люминесцентных комплексов металлов позволяют обойти это ограничение и повысить квантовый выход электролюминофора. Одними из наиболее популярных лигандов, использующихся в синтезе таких комплексов, являются производные 2,2':6',2''-терпиридина, способные образовывать прочные люминесцентные комплексы с лантаноидами [111,112]. Эта особенность терпиридинов делает их востребованными материалами для получения сенсоров, солнечных батарей, органических светодиодов [112,113]. Для синтеза 2,2':6',2''-терпиридина **40b** в

работе использовали реакцию Крёнке [114,115] (Схема 2.13). С этой целью из соединения **35b** и 2-ацетилпиридина был получен  $\alpha,\beta$ -ненасыщенный кетон **38b**.

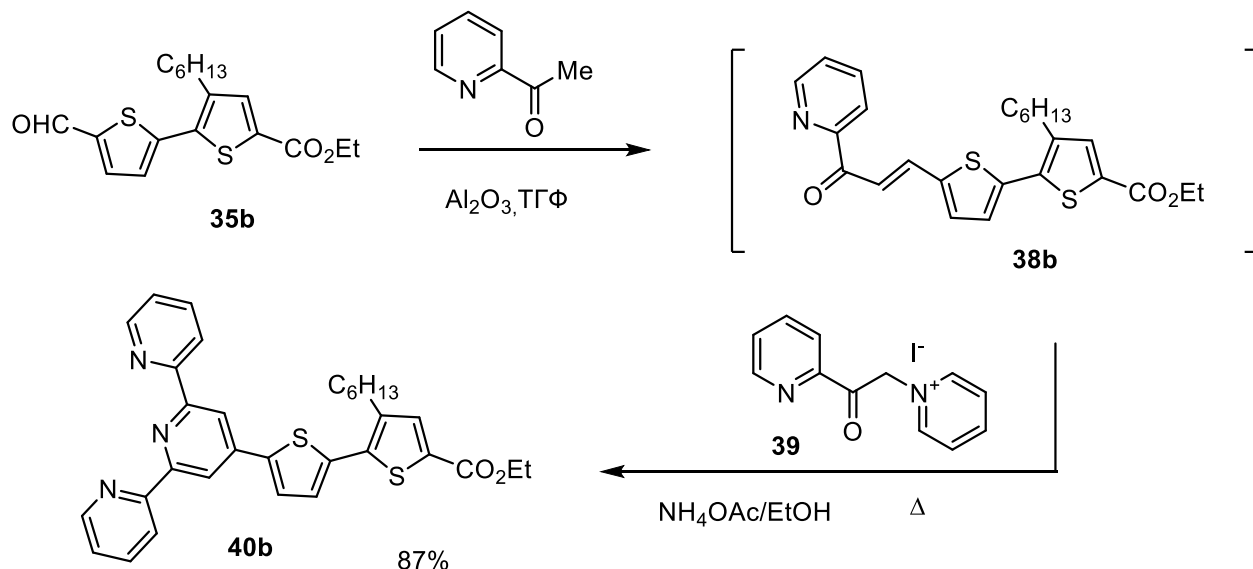


Схема 2.13

Катализатором кротоновой конденсации для предотвращения гидролиза эфира служил оксид алюминия [116].  $\alpha,\beta$ -Ненасыщенный кетон **38b** без выделения был введен в реакцию с пиридиниевой солью **39** и ацетатом аммония при нагревании. Выход продукта реакции **40b** составил 87%. Строение соединения **40b** подтверждено данными элементного анализа и спектроскопией ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  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 [117], также как и 2,2'-битиофенкарбоновых кислот, не рационален. В данной работе изучена возможность синтеза этих соединений исходя из эфира 3-децил-2,2'-битиофен-5-карбоновой кислоты **16d**. С этой целью был получен этил 3-децил-5'-додеканоил-2,2'-битиофен-5-карбоксилат **41** (Схема 2.14).



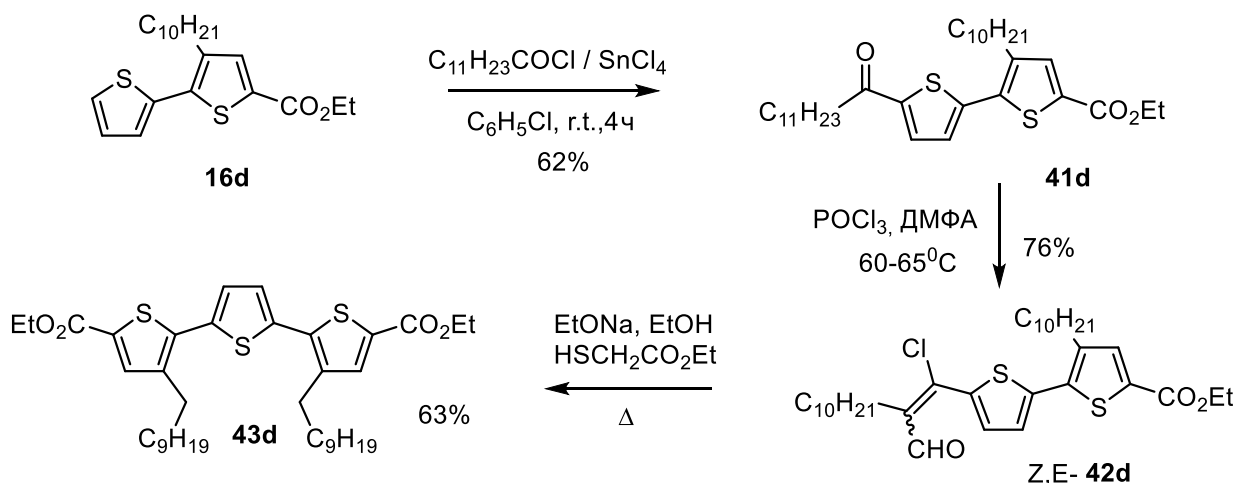


Схема 2.14

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 2.14).

На основе 3-децил-5'-додеканоил-2,2'-битиофен-5-карбоновой кислоты **41d** была изучена возможность синтеза 3,3''-дидецил-2,2':5,2''-тертиофен-5-карбоновой кислоты **47d**. 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. 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''-тертиофен-5-карбоновой кислоты **47d**. Выход соединения **47d** составил 74% (Схема 2.15).

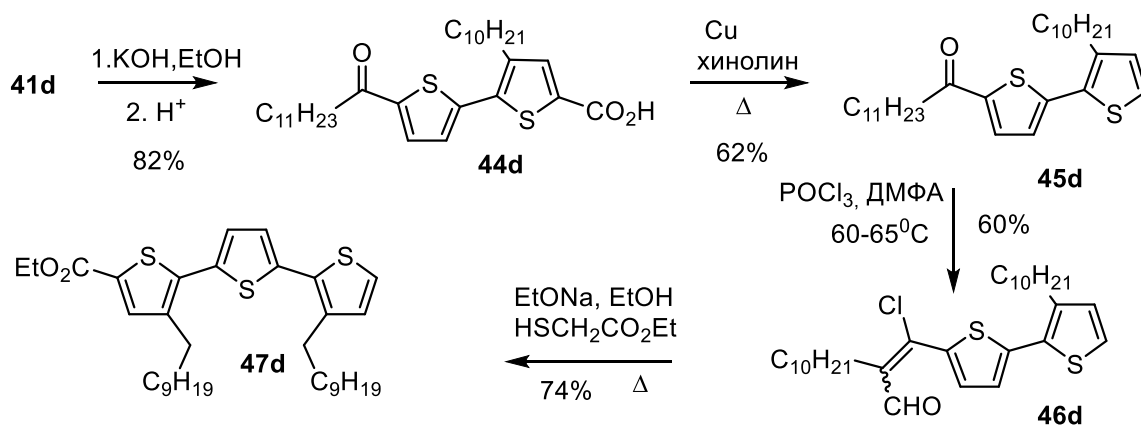


Схема 2.15

Строение всех полученных соединений подтверждено элементным анализом, спектроскопией ЯМР (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C) и данными ИК спектров (Приложение А, Таблица А.5, А.6).

## 2.2 Синтез органических полупроводников

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

Поиск новых материалов для органической электроники обусловлен проблемами, вытекающими из практики их использования, связанными с их низкой производительностью и стабильностью. Правильная работа светодиодов на основе органического полупроводника требует поддержания сбалансированного распределения положительных (дырки) и отрицательных (электроны) носителей заряда. Это обеспечивает эффективную рекомбинацию зарядов и повышает производительность органического светодиода. Однако большая энергетическая щель, высокий потенциал ионизации или низкое сродство к электрону часто приводят к нарушению желаемого равновесия. Контроль над этим процессом достигается настройкой органического полупроводника путем изменения эффективной длины сопряжения, введением

электрононорных (электроакцепторных) заместителей или звена сопряженной цепи [118].

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 [26,14]. Изменяя природу центрального звена сопряженной молекулы органического полупроводника, рассчитывали повлиять на его электронные и оптические свойства. Известно, что 1,3,4-оксадиазолы [119], 1,3,4-тиадиазолы [120] и 1,2,4-триазолы [121-122] могут быть получены из диацилгидразинов. 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 2.16).

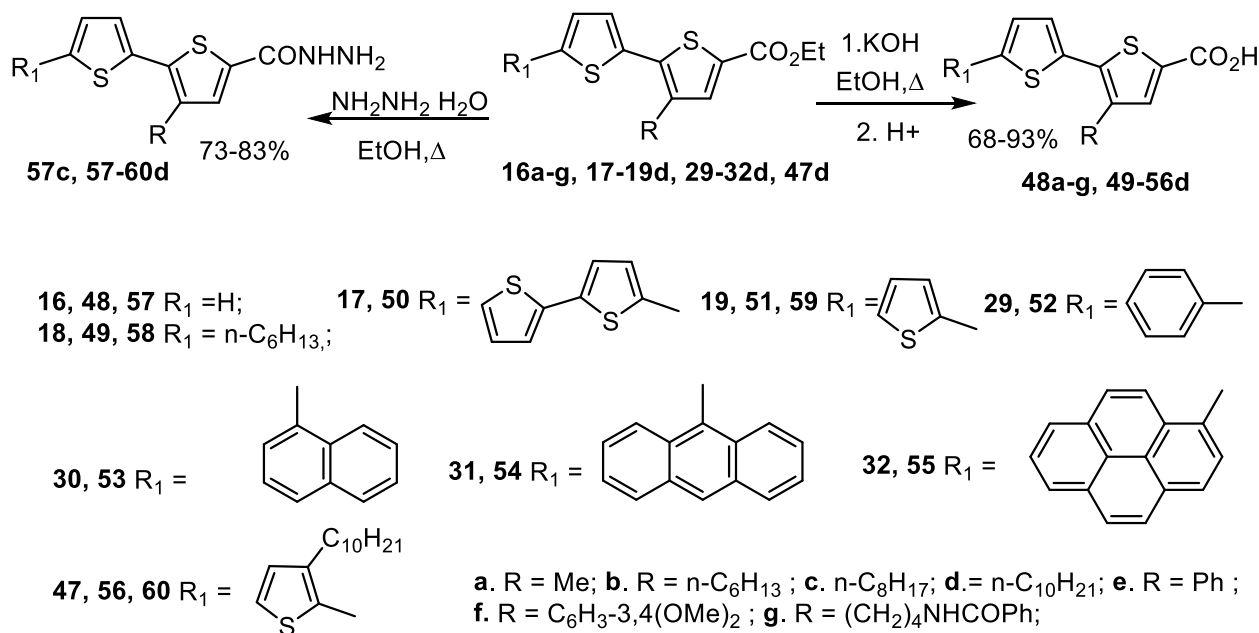


Схема 2.16

Синтез диацилгидразинов проводили двумя методами (А, Б). 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% (Приложение А, Таблица А.19). Второй путь (метод Б) заключался во взаимодействии хлорангидридов кислот **50**, **52-55d** с гидразин дигидрохлоридом в

присутствии пиридина. Хлорангидриды кислот получали *in situ* действием оксалил хлорида на карбоновые кислоты **50**, **52-55d**. Выходы диацилгидразинов **63d**, **65-68d** находились в интервале 58-82% (Приложение А, Таблица А.19).

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 (Приложение А, Таблица А.24). 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 2.17) (Приложение А, Таблица А.24).

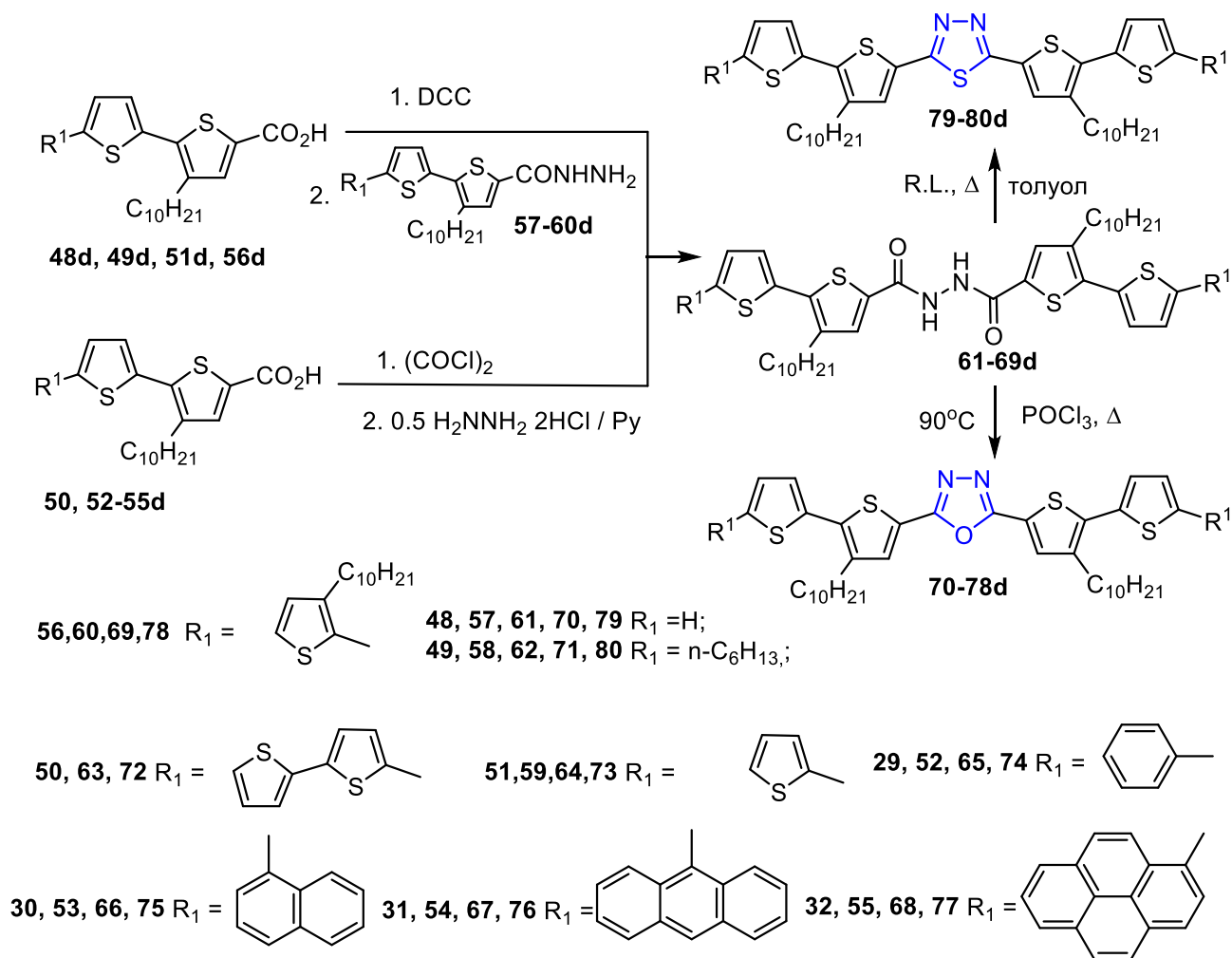


Схема 2.17

Аналогичным образом из эфира 4-(гексилокси)-2,2'-битиофен-5-карбоновой кислоты **24** была получена соответствующая карбоновая кислота **81**, а на ее

основе диацилгидразин **82** и 2,5-бис(4-(гексилокси)-[2,2'-битиофен]-5-ил)-1,3,4-оксадиазол **83** (Схема 2.18).

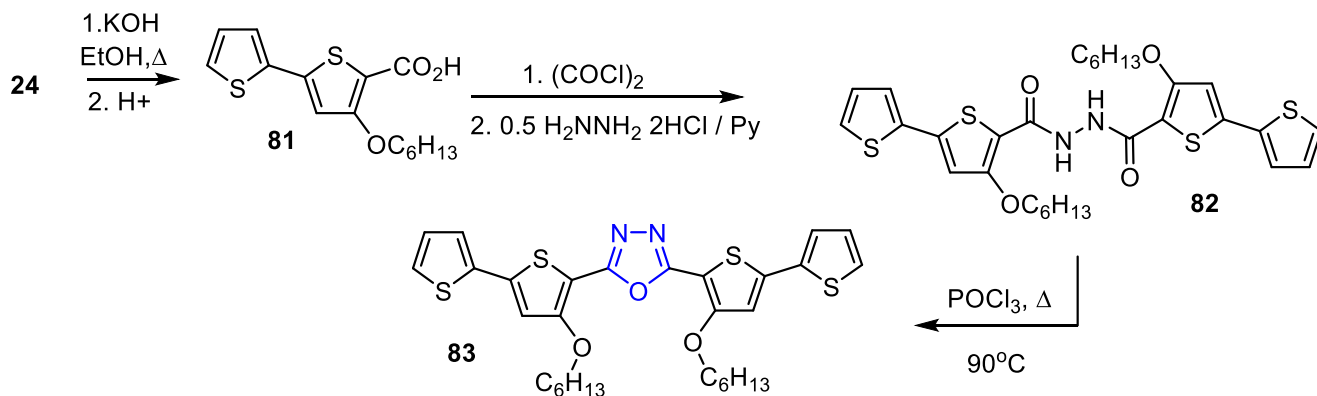


Схема 2.18

В то же время 3,5-бис(3-децил-2,2'-битиофен-5-ил)-4-фенил-4Н-1,2,4-триазол не удалось получить при взаимодействии диацилгидразина **61d** с  $O=P(NHPh)_3$  [123] (Схема 2.19). Основным продуктом реакции в этом случае являлся 1,3,4-оксадиазол **70d**. Нагревание оксадиазола **70d** с анилином в течение 6 часов также не приводило к образованию нового продукта [124,125].

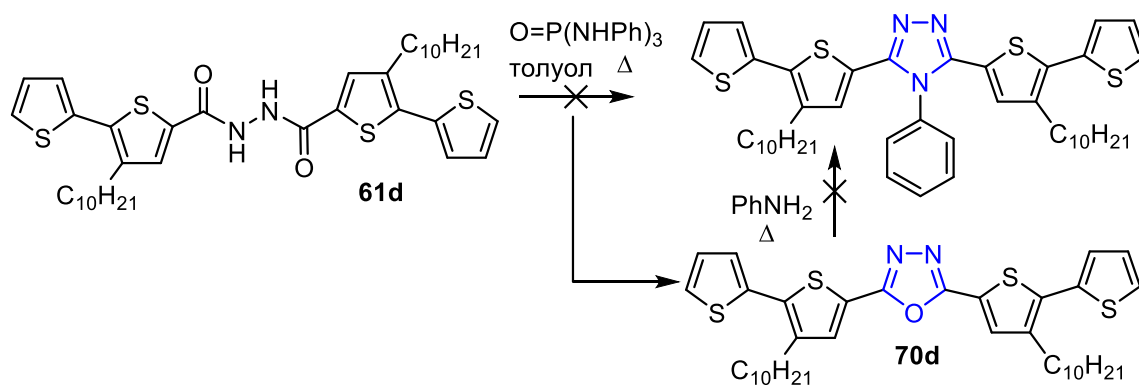
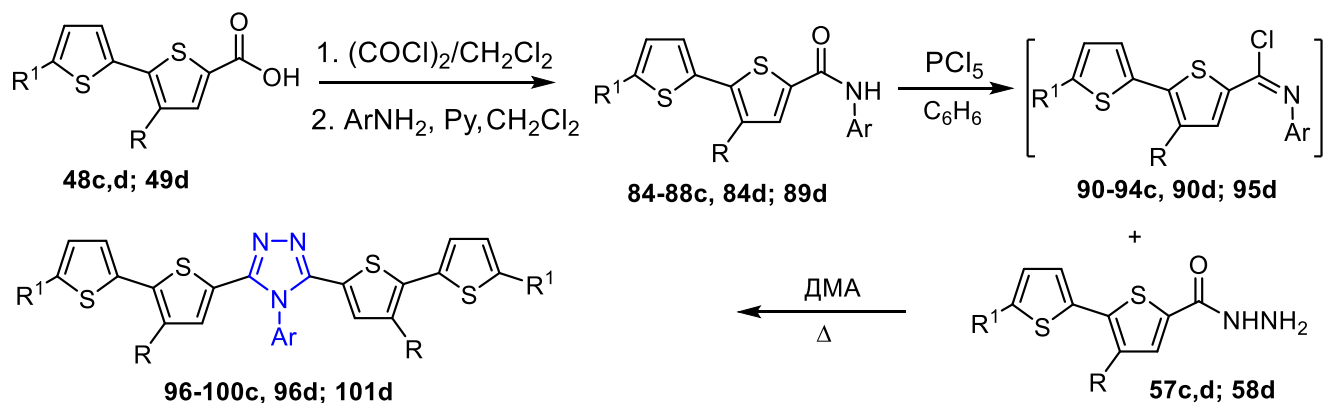


Схема 2.19

Поэтому были изучены альтернативные подходы, позволившие получить 3,5-бис(3-алкил-2,2'-битиофен-5-ил)-4-арил-4Н-1,2,4-триазолы **96-100c**, **96d**, **101d** (Схема 2.20).



48, 57, 84-88, 90-94, 96-100  $R_1 = \text{H}$ ; 49, 58, 89, 95, 101  $R_1 = n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ ; **c.**  $R = n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ ; **d.**  $R = n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$

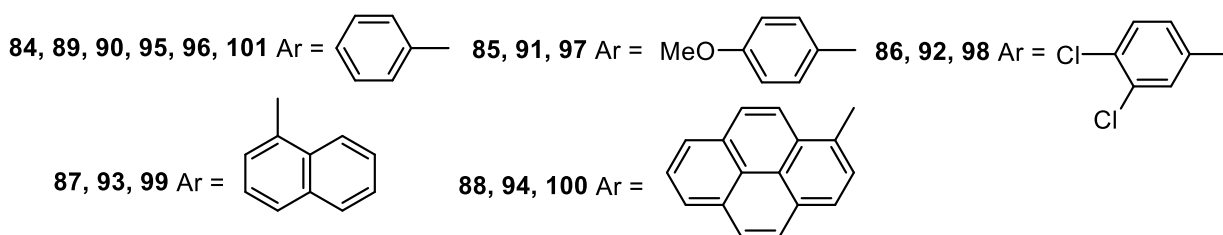


Схема 2.20

Реакция ароматических аминов с хлорангидридами, полученными *in situ* из карбоновых кислот **48c**, **48d**, **49d** и оксалилхлорида, привела к образованию амидов **84-88c**, **84d**, **89d**, которые затем, взаимодействием с  $\text{PCl}_5$ , 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**.

Другой подход был основан на взаимодействии диацетилгидразина **61d** с  $\text{PCl}_5$  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 2.21).

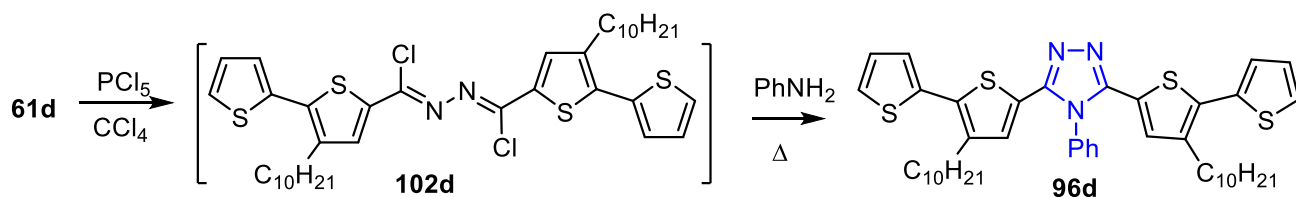


Схема 2.21

Строение полученных соединений подтверждено данными элементного анализа, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и ИКС. Сигналы битиофенового фрагмента в ЯМР  $^1\text{H}$  спектрах 1,3,4-оксадиазолов **70-78d**, 1,3,4-тиадиазолов **79-80d** и 4-арил-4Н-1,2,4-триазолов **96-100с**, **96d**, **101d** мало чем отличаются от исходных соединений. (Приложение А, Таблица А.20-А.24) В то же время при образовании цикла 1,3,4-оксадиазола и 1,3,4-тиадиазола исчезают сигналы протона  $-\text{NH}$  группы, присутствующие в спектрах их предшественников **61-69d**, **84-88с**, **84d**, **89d**. В ИК спектрах этих соединений также исчезает полоса колебания  $\text{C}=\text{O}$  группы и валентных колебаний  $\text{NH}$  связи при  $1591\text{-}1629\text{ см}^{-1}$ , характерная для диацилгидразинов **61-69d** и амидов **84-88с**, **84d**, **89d**. В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  сигнал отвечающий четвертичным углеродным атомам ( $2,5\text{-C}$ ) 1,3,4-оксадиазолов **70-78d** ( $160.00\text{-}160.13\text{ м.д}$ ) и 1,3,4-тиадиазолов **79-80d** ( $160.57, 160.62\text{ м.д}$ ) несколько смещен в область сильного поля по сравнению с сигналом атома углерода карбонильной группы в исходных соединениях **61-69d** ( $160.34\text{-}161.21\text{ м.д}$ ). 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%. 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 2.22).

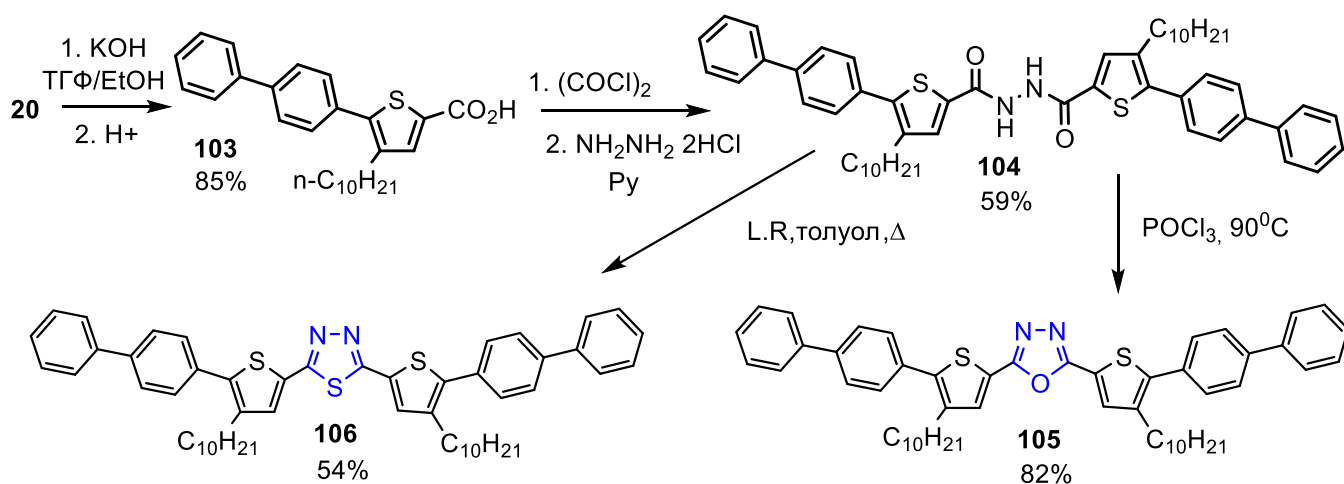


Схема 2.22

Необходимо отметить, что попытки провести гидразинолиз эфира **20** в спиртовом растворе гидразина оказались неудачными. Реакция протекала крайне медленно, по-видимому, вследствие его плохой растворимости. Поэтому для синтеза 1,2,4-триазола **108** был использован подход, основанный на взаимодействии бисимидоилхлорида **107** с анилином [126] (Схема 2.23).

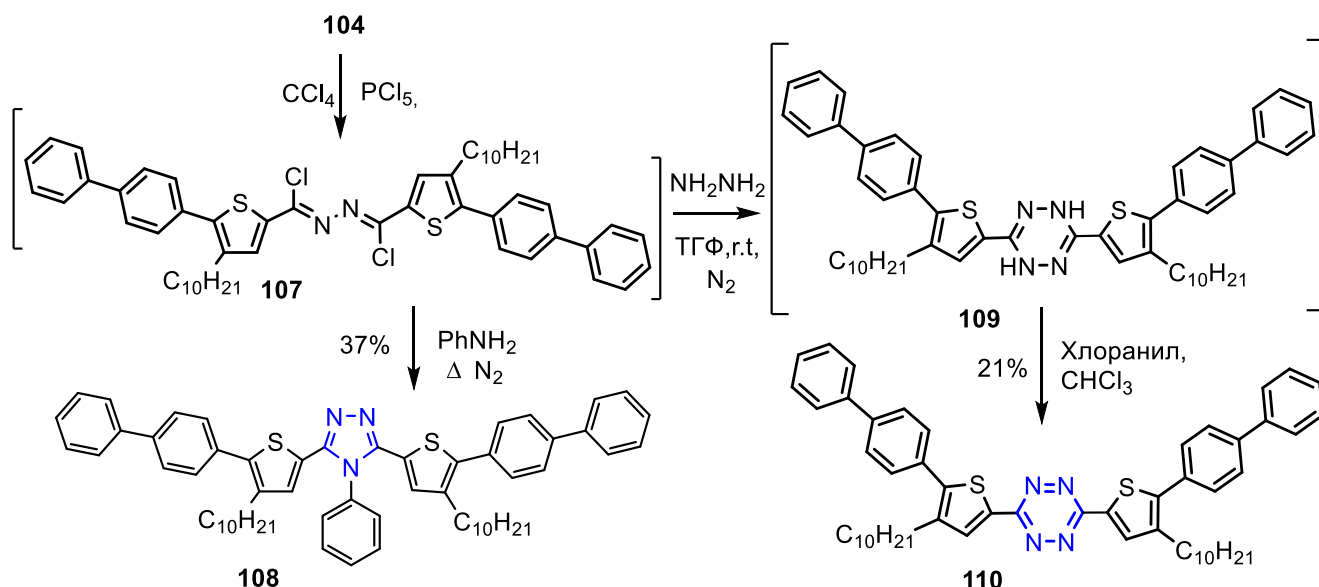


Схема 2.23

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 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 электроноакцепторного звена [25-26, 79-80]. 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 N<sup>1</sup>,N<sup>2</sup>-диацилгидразиды щавелевой кислоты **111d,112d** с хорошими выходами (Схема 2.24). Строение соединений **111d,112d** подтверждено элементным анализом, спектроскопией ЯМР <sup>1</sup>H,<sup>13</sup>C и ИКС (Приложение А, Таблица А.28, А.29).

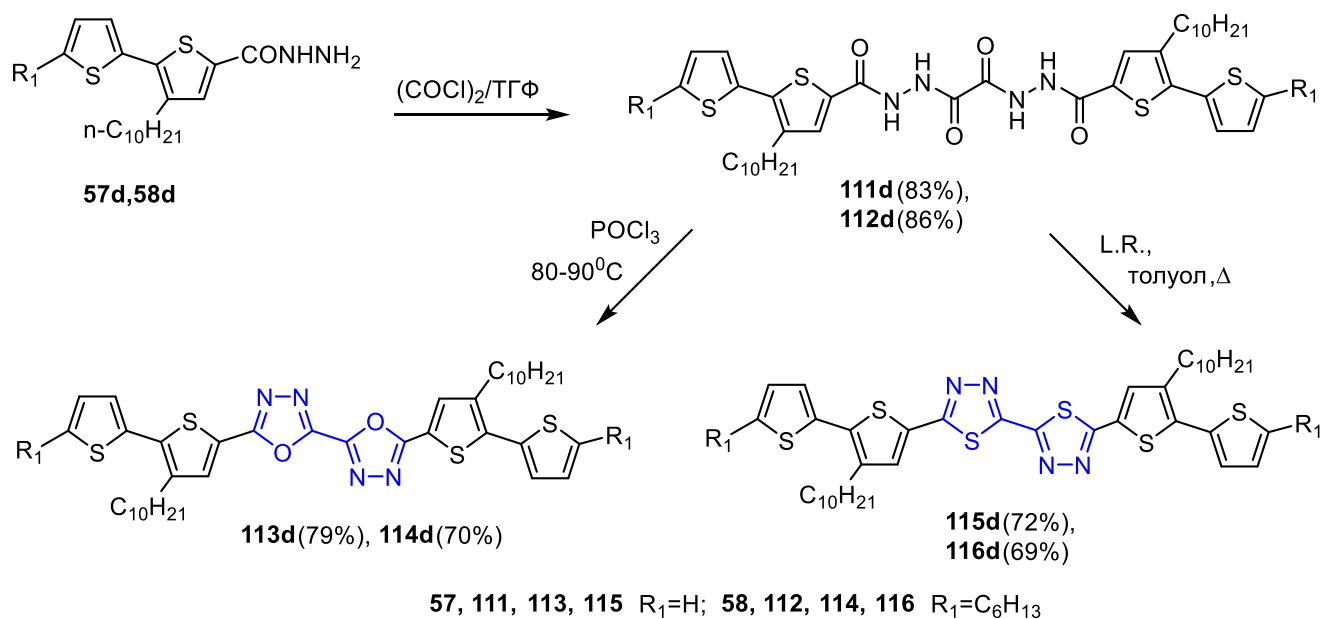


Схема 2.24

Синтез бис-1,3,4-оксадиазолов **113d**, **114d** был осуществлен при нагревании N<sup>1</sup>,N<sup>2</sup>-диацилгидразидов щавелевой кислоты **111d**, **112d** с оксихлоридом фосфора. После очистки колоночной хроматографией выход соединений **113d**, **114d** составил 70 и 79% (Приложение А, Таблица А.30, А.31, А.32). Нагреванием соединений **111d**, **112d** с реагентом Лавессона в толуоле привело к образованию бис-1,3,4-тиадиазолов **115d**, **116d** с выходами 79 и 70%.

В спектре ЯМР <sup>1</sup>H бис-1,3,4-оксадиазолов **113d**, **114d** и бис-1,3,4-тиадиазолов **115d**, **116d** сигналы протонов NH групп в области 10.33-10.94 м.д., характерные для исходных N<sup>1</sup>,N<sup>2</sup>-диацилгидразидов щавелевой кислоты **111d**, **112d**, не фиксируются. В спектрах ИК соединений **113-116d** исчезают полосы колебаний (C=O) и NH связей при 1606-1610 см<sup>-1</sup> и 3200-3450 см<sup>-1</sup>,

присутствующие в спектрах дигидразидов **111d**, **112d** (Приложение А, Таблица А.28-А31).

Таким образом, на основе замещенных эфиров 2,2'-битиофен-5-карбоновых кислот в работе были получены сопряженные системы Д-А-Д, содержащие в качестве электроакцепторного центрального цикла 1,3,4-оксадиазол, 1,3,4-тиадиазолы, 4-арил-4Н-1,2,4-триазол, бис-1,3,4-оксадиазолы и бис-1,3,4-тиадиазол.

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

Переход от линейных сопряженных молекул к дендримерам, разветвленным и гиперразветвленным системам [127] или молекулам имеющим звездообразную архитектуру [128-129] является новой тенденцией наблюдающейся во всех лабораториях мира. Такие материалы имеют высокую температуру стеклования и изолированные хромофоры, что помогает уменьшить тушение люминесценции, происходящее в линейных системах [130].

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. Этого 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 [128,131]. 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 2.25).

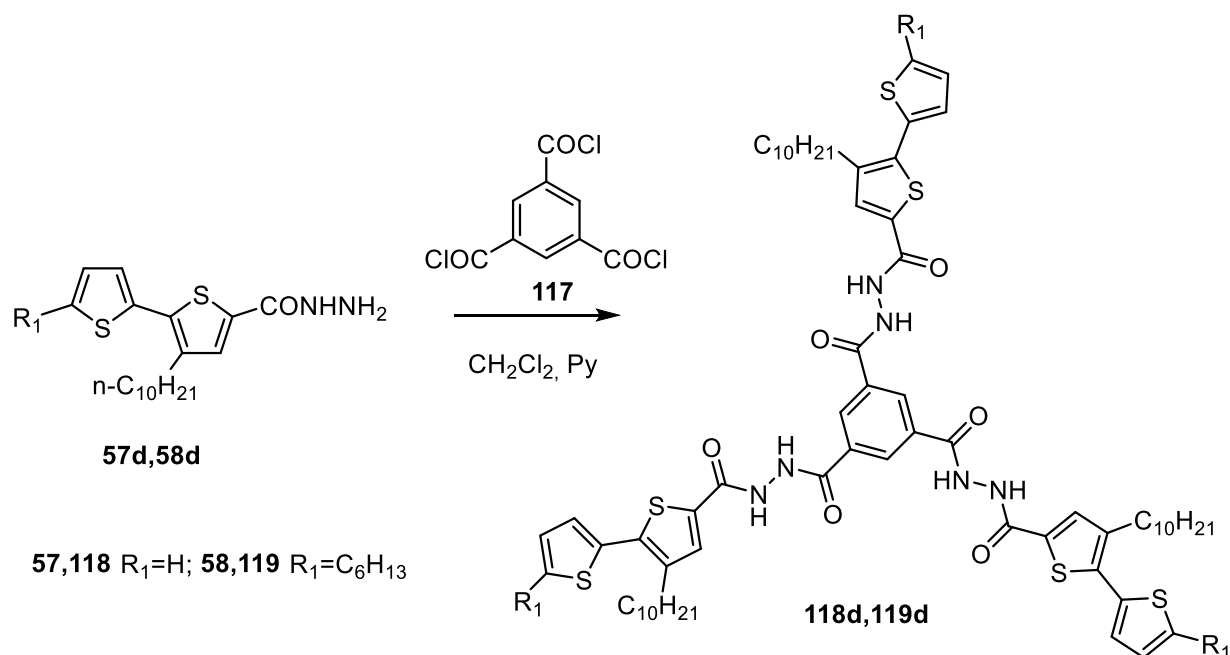


Схема 2.25

Следует отметить, что спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соединений **118d**, **119d** записанные при комнатной температуре в ДМСО интерпретации не поддаются. По-видимому, заторможенность вращения отдельных фрагментов молекулы **118d**, **119d** приводила к магнитной неэквивалентности ядер симметричных атомов. Регистрация ЯМР спектров при температуры  $80^\circ\text{C}$  позволила решить эту проблему, сигналы сузились и спектр хорошо читался. 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 оксихлоридом фосфора в атмосфере азота (Схема 2.26). После очистки колоночной хроматографией выход соединений **120d** и **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 (Схема 2.27) с выходом 42% и 65%.

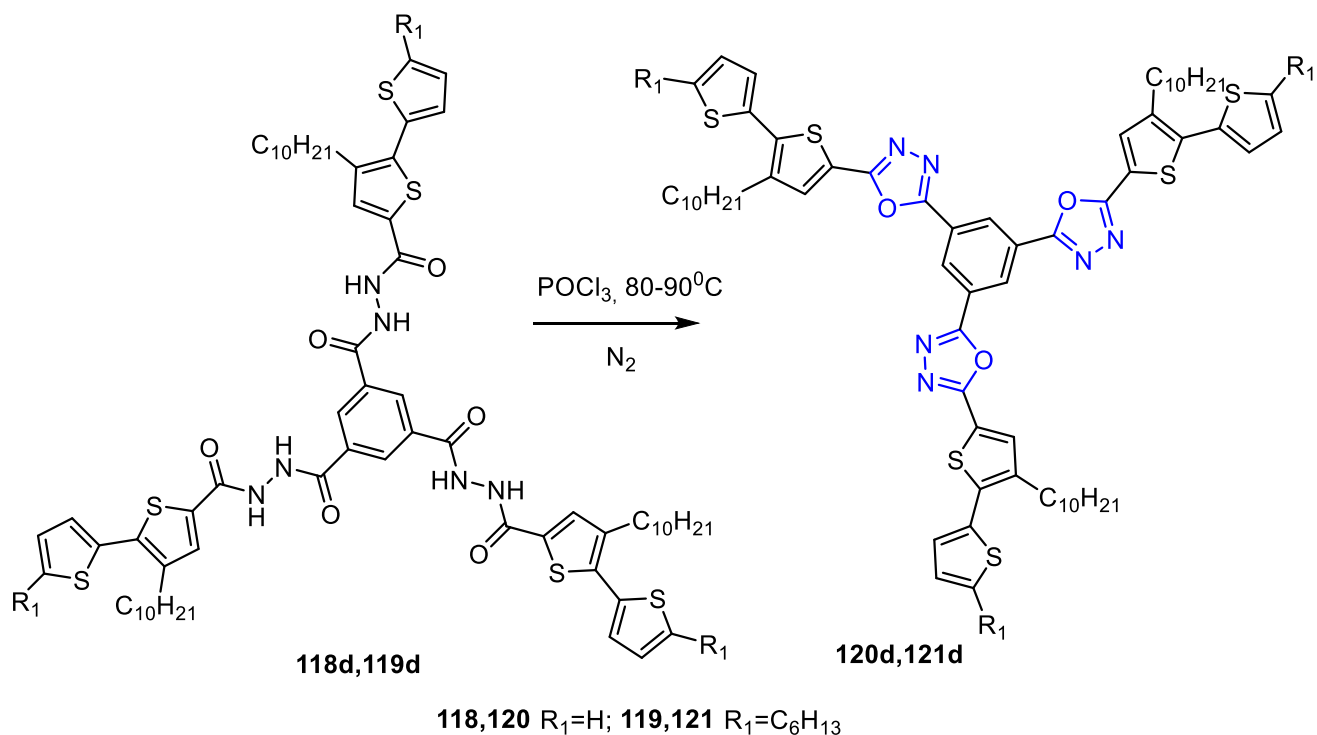


Схема 2.26

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  1,3,4-оксадиазолов и 1,3,4-тиадиазолов **120-123d** полностью отвечают их структуре. При образовании 1,3,4-оксадиазолов и 1,3,4-тиадиазолов в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  исчезают сигналы протонов  $\text{NH}$ -групп в области 9.5-11.0 м.д., характерные для спектров предшественников **118,119d**.

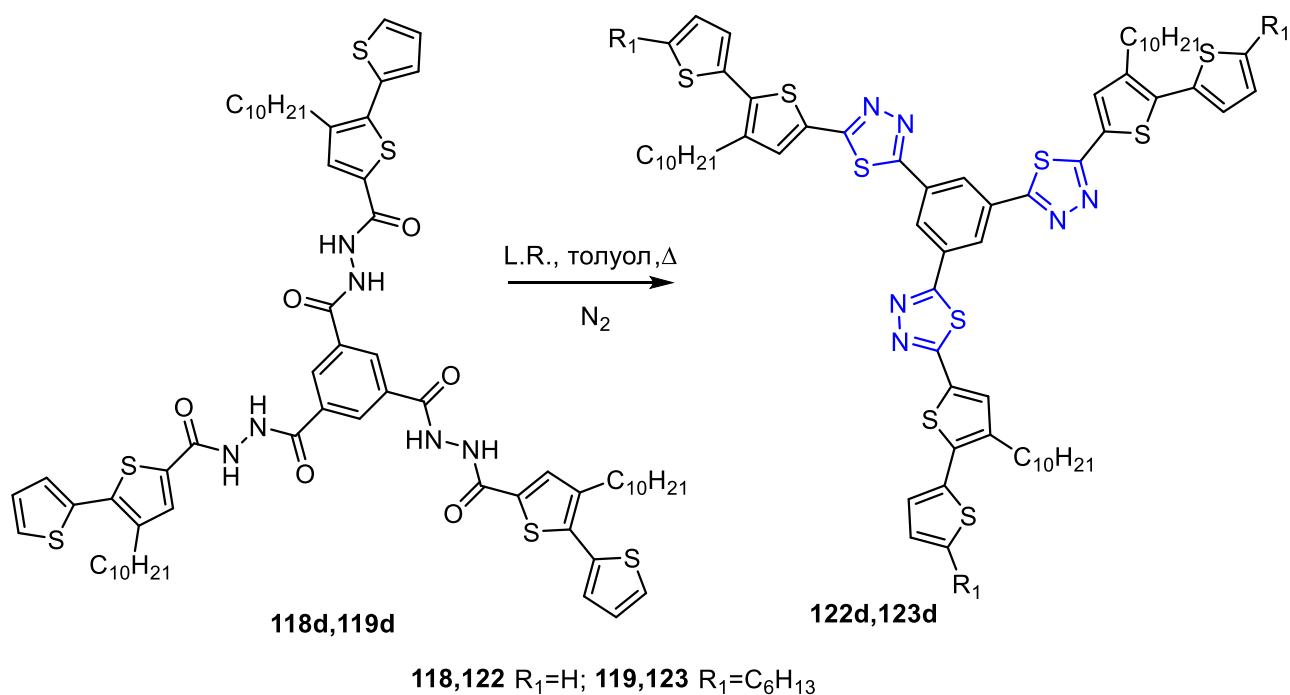


Схема 2.27

В ИК спектрах соединений **120-123d** в области 1640-1650  $\text{cm}^{-1}$  исчезает полоса отвечающая валентным колебаниям  $\text{C}=\text{O}$  связи, присутствующая в спектре **118,119d**.

### 2.3 Электронные и оптические свойства синтезированных полупроводников

Закономерности влияния строения полупроводника на его электронные и оптические свойства остаются в центре внимания исследователей с начала получения органических сопряженных материалов и по настоящее время [132]. Несмотря на то, что симметрично 2,2'-битиофен замещенные 1,3,4-тиадиазолы, 1,3,4-оксадиазолы и тетразины изучались в качестве активных материалов светодиодов и транзисторов [9,11,12,13,14,90,91], работ посвященных исследованию влияния строения этих полупроводников на их электронные и оптические свойства очень мало [9,13,55].

Набор электрохимических и спектральных методов дает возможность точного определения положения уровней ВЗМО и 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 ( $\Delta E_{\text{g}}^{\text{ec}}$ ).

Спектральные исследования разбавленных растворов синтезированных органических полупроводников проводили в дихлорметане. Для большинства полученных полупроводников были зафиксированы максимумы в спектрах абсорбции ( $\lambda_{\text{max}}$ ) и люминесценции ( $\lambda_{\text{em}}$ ), определен квантовый выход ( $\Phi_{\text{fl}}$ ), вычислен сдвиг Стокса.

С помощью циклической вольтамперометрии было показано, что бис-2,2'-битиен-5-ил-, 2,2':5',2''-тертиофен-5-ил- и 2,2':5',2'':5'',2'''-кватертиофен-5-ил замещенные гетероциклы, имеющие свободное от заместителей  $\alpha$ -положение терминального тиофенового ядра: **70d, 73d, 78d, 79d, 83, 96d, 113d, 115d, 120d, 122d**, полимеризуются. Полученные таким образом полимеры при p- и n-

допировании показывают хорошую электрохимическую обратимость. Для данных полимеров были также определены потенциалы ионизации (IP) и сродство к электрону (EA), вычислена ширина запрещенных зон. IP, EA, ширина запрещенной зоны, положения ВЗМО и НСМО для большинства синтезированных полупроводников представлены в таблицах Б.1-Б.6 (Приложение Б).

Электрохимические и часть оптических исследований были проведены нашими коллегами из Польши: Prof. Adam Pron, Aleksandra Kurowska, Wojciech Domagala, Prof. Malgorzata Zagorska.

Целью настоящей главы является анализ влияния строения молекулы полупроводника на его электронные и оптические свойства.

### 2.3.1 Влияние строения полупроводника на электрохимические свойства

Циклическая вольтамперометрия позволяет определить потенциалы ионизации (IP) и сродство к электрону (EA), которые тесно связаны с положением уровней ВЗМО и НСМО. IP может быть вычислен из формального потенциала первой окислительно-восстановительной пары, соответствующей окислению нейтральной молекулы до катион-радикала, тогда как EA - из формального потенциала пары, связанным с восстановлением нейтральной молекулы до анион-радикала. В случае необратимых окислительно-восстановительных процессов для расчета IP и EA вместо формальных потенциалов брали начало пиков окисления и восстановления.

Расчеты производились по формулам:

$$\text{ВЗМО} = \text{IP(эВ)} = |e| (E_{\text{ox(onset)}} + 5.1)$$

$$\text{НСМО} = \text{EA(эВ)} = -|e| (E_{\text{red(onset)}} + 5.1),$$

где  $E_{\text{ox(onset)}}$  – потенциал начала пика окисления, а потенциал начала пика восстановления  $E_{\text{red(onset)}}$ . Ширина запрещенной зоны была определена как разница между значениями НСМО и ВЗМО.

Следует отметить, что значения, полученные из начала пиков окисления, хорошо коррелируют со значениями IP, установленными фотоэлектронной

спектроскопии, которая является прямым методом определения IP. На рисунке 2.4 в качестве примера приведены цикловольтамперограммы соединения **70d** в катодной и анодной областях, на которых показаны значения  $E_{\text{ox(onset)}}$  и  $E_{\text{red(onset)}}$ .

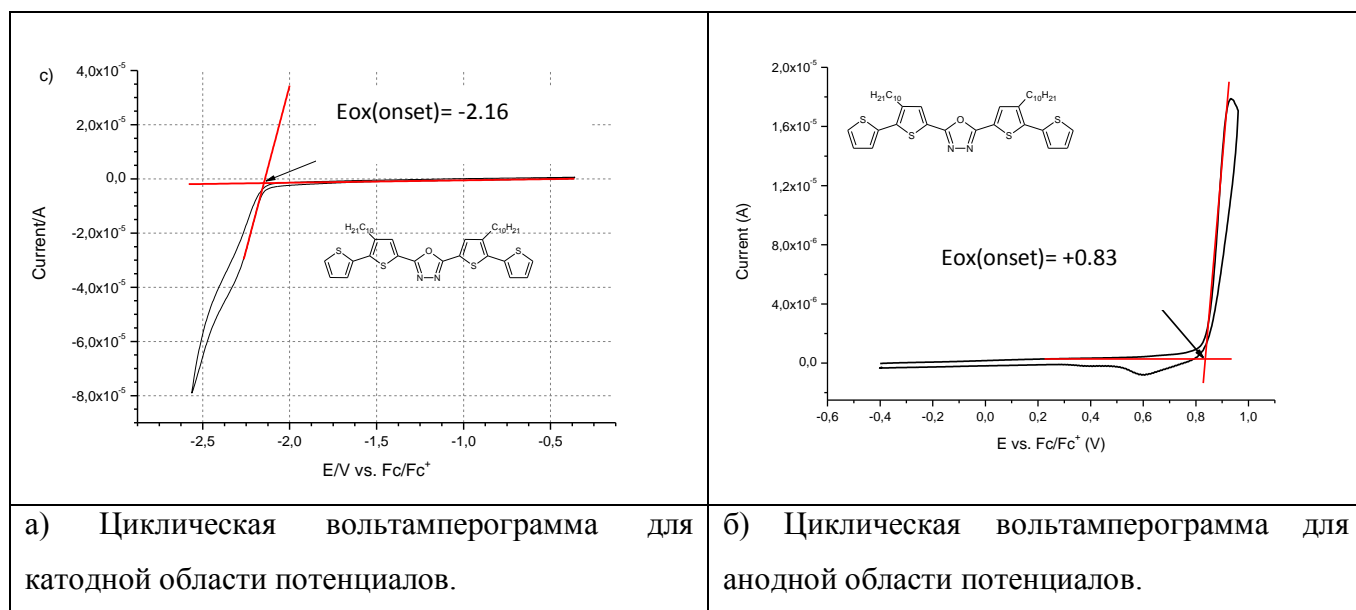
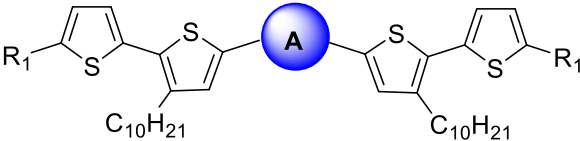

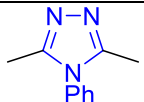
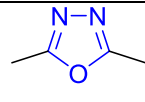
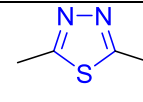
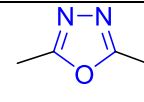
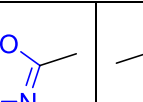


Рисунок 2.2 – Циклические вольтамперограммы соединения **70d** зарегистрированные в 0.1 М Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Скорость сканирования: 100 мВ/с.

Олигомеры **70d**, **79d** и **96d** различаются лишь одним гетероатомом центрального гетероцикла. Можно предположить, что увеличение электроноакцепторных свойств этого гетероатома ( $O > N > S$ ) будет приводить к снижению плотности  $\pi$ -электронов на соседних тиофеновых ядрах и осложнять образование катион-радикала. Это утверждение оказывается справедливо только для 1,3,4-оксадиазола **70d** и 1,2,4-триазола **96d**, различающихся атомом одного и того же периода. Граничные орбитали 1,3,4-оксадиазола **70d** (ВЗМО - 5.93 эВ, НСМО -2.95 эВ) лежат глубже, чем у 1,2,4-триазола **96d** (ВЗМО - 5.76 эВ, НСМО - 2.71 эВ). Следовательно 1,3,4-оксадиазол **70d** окисляется труднее, а восстанавливается легче (Таблица 2.5).

Таблица 2.5 – Оптические и электронные свойства 1,3,4-оксадиазолов, 1,3,4-тиадиазолов и 1,2,4-триазолов

					
					
R <sub>1</sub> = H					
№	<b>96d</b>	<b>70d</b>	<b>79d</b>	<b>113d</b>	<b>115d</b>
НСМО	- 2.71	- 2.95	-3.22	-3.21	-3.46
ВЗМО	- 5.76	- 5.93	- 5.83	- 6.09	-5.97
ΔE <sub>g</sub> [эВ]	3.05	2.98	2.61	2.88	2.51
ΔE <sub>g</sub> <sup>opt</sup> [эВ]	2.94	2.87	2.64	2.85	2.55
λ <sub>max</sub> [нм]	365	376	406	384	425
λ <sub>ex</sub> , нм	363	365	373	371	416
λ <sub>em</sub> [нм]	431, 454	438, 461	481, 502	456	518
Φ <sub>fl</sub>	0.59	0.42	0.21	0.51	0.20
Сдвиг Стокса[нм]	66	62	75	72	92
R <sub>1</sub> = C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>					
№	<b>101d</b>	<b>71d</b>	<b>80d</b>	<b>114d</b>	<b>116d</b>
НСМО	-2.67	-2.92	-3.13	-3.15	-3.48
ВЗМО	-5.74	-5.87	-5.83	6.01	-5.91
ΔE <sub>g</sub> [эВ]	3.07	2.95	2.70	2.86	2.43
ΔE <sub>g</sub> <sup>opt</sup> [эВ]	2.89	2.79	2.57	2.76	2.47
λ <sub>max</sub> [нм]	373	388	418	396	439
λ <sub>ex</sub> [нм]	369	377	409	385	437
λ <sub>em</sub> [нм]	440, 464	450, 473	500, 520	472	542
Φ <sub>fl</sub>	0.71	0.83	0.23	0.78	0.39
Сдвиг Стокса[нм]	67	62	82	76	105

ВЗМО 1,3,4-тиадиазола **79d** занимает промежуточное значение (-5.83) между соединениями **70d** и **96d**, а НСМО оказывается еще ниже чем у 1,3,4-оксадиазола (-3.22). Такое положение граничных орбиталей 1,3,4-тиадиазола **79d** простым изменением электроотрицательности объяснено быть не может и, по-видимому, связано с изменением периода гетероатома. Сродство к электрону у атома серы выше, чем у кислорода и азота [133]. Необходимо отметить, что ароматичность гетероциклов, изменяющаяся в ряду 1,2,4-триазол (энергия делокализации



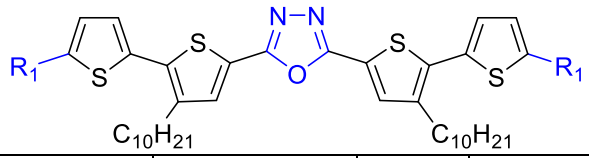

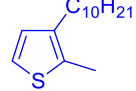
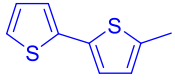
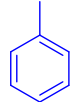
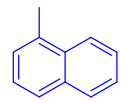
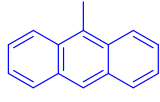
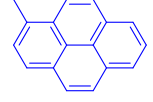
электронов - 14,6), 1,3,4-тиадиазола (13.69), 1,3,4-оксадиазола (7.78) [14, 128] на положении граничных орбиталей сказывается в меньшей степени. Как и следовало ожидать, при переходе от 1,3,4-окса-, 1,3,4-тиадиазола **70d**, **79d** к бис-1,3,4-окса-1,3,4-тиадиазолу **113d**, **115d** уровни ВЗМО и НСМО опускаются еще ниже на 0.15-0.20 эВ. Аналогично выстраиваются граничные орбитали алкилзамещенных олигомеров **71**, **80**, **101**, **114**, **116d**. Такая же тенденция изменения ВЗМО и НСМО характерна и для звездообразных и 5-(бифенил-4-ил)тиофен-2-ил дизамещенных 1,3,4-оксадиазолов **105**, **120d**, **121d** и 1,3,4-тиадиазолов **106**, **122d**, **123d**.

Ведение алкильных заместителей в терминальное положение олигомера оказывает незначительное влияние на положение ВЗМО и НСМО (**70d**, **79d**, **96d**, **113d**, **115d** и **70d**, **79d**, **96d**, **113d**, **115d**), что хорошо согласуется с литературными данными [55].

Наконец, следует отметить, что значения ширины запрещенной зоны  $\Delta E_g^{ec}$ , рассчитанной по началам потенциалов восстановления и пиков окисления последовательно уменьшается в ряду 1,2,4-триазол **96d** (3.05 эВ) > 1,3,4-оксадиазол **70d** (2.98 эВ) > 1,3,4-тиадиазол **79d** (2.61 эВ). При введении второго ядра 1,3,4-оксадиазола **113d** (2.88 эВ) или 1,3,4-тиадиазола **115d** (2,51 эВ) ширина запрещенной зоны сужается на 0,1 эВ. Это связано, по-видимому, с расширением системы сопряжения олигомера. Сужение ширины запрещенной зоны наблюдается при переходе от 2,5-бис(2,2'-битиофен-5-ил)-1,3,4-оксадиазола **70d** к 2,5-бис(2,2':5',2''-тертиофен-5-ил)-1,3,4-оксадиазолу **73d**, а также при введении в сопряжение пары электронов атома кислорода алкоксизаместителя в соединение **83**, главным образом, за счет возрастания уровня ВЗМО. Расширение системы сопряжения за счет введения в терминальное положение конденсированных ароматических заместителей приводит к последовательному сужению ширины запрещенной зоны **74d-77d** от 2,83 эВ (**74d**) до 1,87 эВ (**77d**). Это происходит за счет приближения граничных орбиталей друг к другу и, в большей степени, за счет понижения уровня НСМО. Поскольку граничные орбитали бензола ниже, чем у тиофена, то замена тиофенового цикла на бензольное ядро при переходе от

соединения **74d** к **105** закономерно приводит к понижению ВЗМО и НСМО соединения **105**, однако ширина запрещенной зоны возрастает до 3,21 эВ.

Таблица 2.6 – 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
ΔE <sub>g</sub> [эВ]	2.70	2.66	2.38	2.83	2.24	1.98	1.87
ΔE <sub>g</sub> <sup>opt</sup> [эВ]	2.62	2.64	2.48	2.69	2.74	2.78	2.63
λ <sub>max</sub> [нм]	409	405	433	403	397	395	406
λ <sub>ex</sub> [нм]	396	371	436	390	381	372	380
λ <sub>em</sub> [нм]	484, 507	493	507, 536	468, 496	473, 496	499	501
Φ <sub>fl</sub>	0.19	0.23	0.12	0.53	0.25	0.18	0.29
Сдвиг Стокса[нм]	75	88	74	65	76	104	95

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). При последовательном сканировании происходит образование катион-радикалов, связывающихся друг с другом с образованием полимерной пленки. Оседающий на электроде полимер приводит к снижению пика обратного сканирования на цикловольтамперограмме.

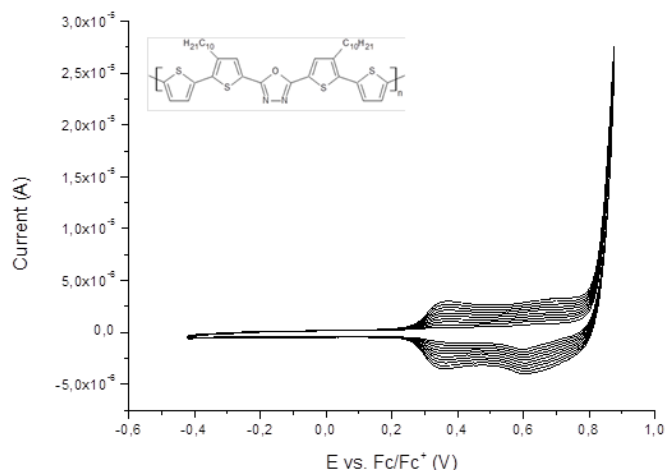
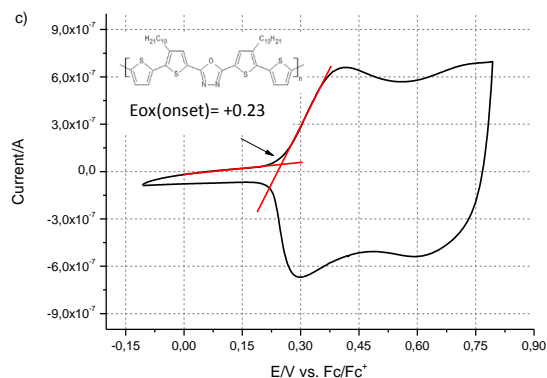
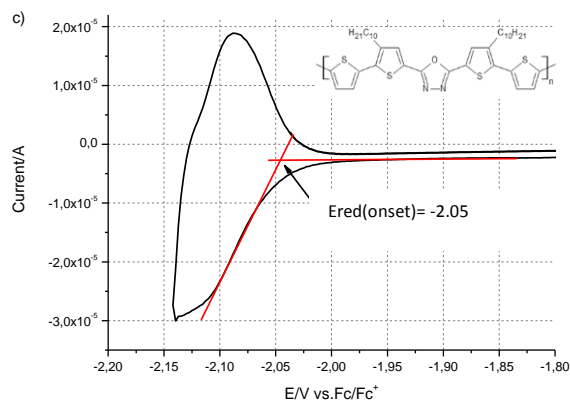


Рисунок 2.3 – Циклическая вольтамперограмма анодного окисления мономера **70d** на платиновом электроде в 0.1 М растворе  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при скорости сканирования 100 мВ/с.

На рисунке 2.3, в качестве примера, показана циклическая вольтамперограмма анодного окисления мономера **70d** на платиновом электроде и рост пленки полимера в процессе циклирования. Звездообразные структуры **120**, **122** с незамещенными  $\alpha$ -положениями терминального тиофена также способны к полимеризации с образованием полимерной сети (Таблица Б.5, Приложение Б). Для полученных пленок полимеров на платиновом электроде, после удаления остатков низкомолекулярных соединений, также были определены значения  $\text{IP}$  и  $\text{EA}$ . На рисунке 2.4 приведены цикловольтамперограммы в катодной и анодной областях для полимерной пленки и найденные из них значения  $E_{\text{ox(onset)}}$  и  $E_{\text{red(onset)}}$  для полимера **70d**.

Расширение сопряжения в результате полимеризации приводит, в основном, к возрастанию уровня ВЗМО, а уровень НСМО остается близким к мономеру (Рисунок 2.5). Такое же изменение положения граничных орбиталей наблюдалось при росте системы сопряжения мономеров.



а) Катодная область потенциалов. б) Анодная область потенциалов.  
Скорость сканирования: 300 мВ/с. Скорость сканирования: 100 мВ/с.

Рисунок 2.4 – Циклические вольтамперограммы электрохимически осажденного полимера **Poly-70d** на платиновом электроде, зарегистрированные в 0.1 М растворе  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  в дихлорметане.

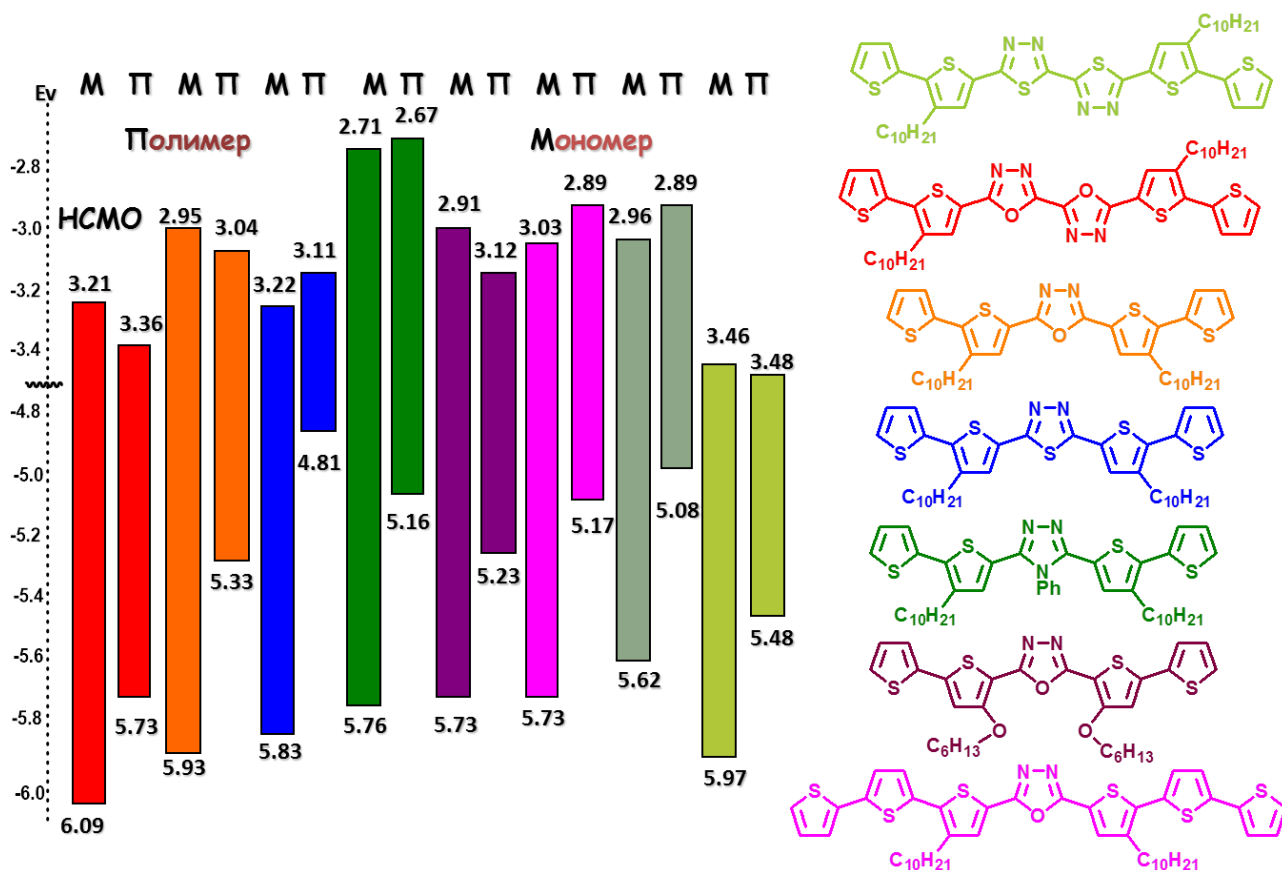


Рисунок 2.5 – Электронные уровни ВЗМО и НСМО мономеров и полимеров.

### 2.3.2 Влияние строения полупроводника на его оптические свойства

УФ-спектры олигомеров **70d**, **79d** и **96d** различаются незначительно. В них присутствует одна неразрешенная полоса, относящаяся к  $\pi$ - $\pi^*$  переходу в сопряженной системе с максимальной длиной волны поглощения 365 нм в случае 1,2,4-триазола **96d**, 376 нм – 1,3,4-оксадиазола **70d** и 406 нм - 1,3,4-тиадиазола **79d**. Такое уменьшение энергии полосы поглощения характерно для всех серосодержащих пятичленных гетероциклов [13,14,134]. Введение второго электроакцепторного цикла 1,3,4-оксадиазола **113d** (384 нм) или 1,3,4-тиадиазола **115d** (485 нм), дополнительных тиофеновых ядер **73d** (409 нм), **78d** (405 нм), **72d** (433 нм) или неподеленной электронной пары кислорода оксиалкильного заместителя **83** (395 нм) в систему сопряжения замещенных 1,3,4-оксадиазолов приводит к батохромному сдвигу УФ-спектра. Введение в терминальное положение алкильных заместителей приводит к незначительному батохромному сдвигу максимумов длин волн поглощения соединений **71d**, **80d**, **101d**, **114d**, **116d** по сравнению с **70d**, **79d**, **96d**, **113d**, **115d**. По-видимому, это связано как с донорным эффектом, так и с увеличением планарности молекулы при введении терминальных алкильных групп [9]. Аналогичная тенденция наблюдается в сериях соединений II, III и для звездообразных молекул **120-123d** (Приложение Б, Таблица Б.1, Б.4). Замена тиофенового цикла в цепи сопряжения на бензольный (при сравнении **74d** к **105**), наоборот, приводит к гипсохромному сдвигу с ростом ширины запрещенной зоны. Известно, что значения ширины запрещенной зоны, найденные электрохимическим и оптическим методами, не всегда совпадают, поскольку в первом случае исследуются заряженные молекулы, а во втором - нейтральные [135,136]. Для большей части изученных нами соединений оптическая ширина запрещенной зоны ( $\Delta E_{g}^{opt}$ ), найденная по началу полос  $\pi$ - $\pi^*$  поглощения, незначительно отличается от электрохимической ( $\Delta E_{g}^{ec}$ ). Исключение составляют соединения **75-77d**, содержащие в терминальном положении конденсированные ароматические ядра, для которых  $\Delta E_{g}^{ec}$  оказывается меньше  $\Delta E_{g}^{opt}$  на 0.5-0.8 эВ. Необходимо отметить, что для соединений **75d-77d**  $\Delta E_{g}^{opt}$  практически не меняется и составляет 2.74, 2.78 и 2.63

эВ. Это можно объяснить тем, что нафтил-1, антрацил-9 и пиренил-1 «вывернуты» из плоскости в результате стерических взаимодействий и в сопряжение с остальной молекулой **75d-77d** не вступают (Рисунок 2.6).

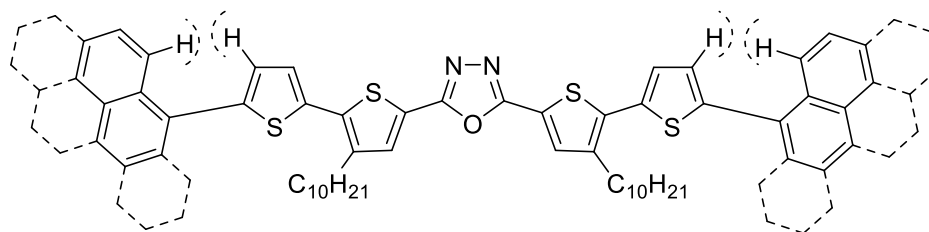


Рисунок 2.6

Аналогичная тенденция наблюдается и в ряду N-замещенных производных 1,2,4-триазола **96-100с**. Изменение природы заместителя у атома азота триазольного цикла не оказывает значительного влияния на ширину запрещенной зоны ( $E_g^{opt}$ ) (Приложение Б, Таблица Б.6). По-видимому, ароматические заместители в четвертом положении находятся под углом к плоскости кольца триазола и не участвуют в сопряжении вследствие стерических препятствий, вызванных взаимодействием соседних тиофеновых колец и арильного заместителя, а индуктивный эффект, обусловленный различными заместителями в ароматическом кольце, оказывается недостаточным для существенного влияния на оптические свойства молекулы.

При возбуждении ультрафиолетовым светом все исследованные соединения сильно флуоресцируют от фиолетового **108** (426,446 нм) до зеленого **116d** света (542 нм) (Таблица 2.5,2.6). Максимумы длин волн в спектрах флуоресценции изменяются в том же порядке, что и в спектрах поглощения. Для большинства исследованных соединений наблюдаются умеренные значения сдвигов Стокса (60-70 нм), указывающие на то, что геометрические изменения, происходящие при оптическом возбуждении, не столь велики. Их доминирующей причиной, по-видимому, является изменение порядка связи при переходе из бензоидной в «хиноидную» форму, характерную для соединений подобного типа. Небольшие различия в величине сдвига Стокса наблюдаются для линейных 1,3,4-тиадиазолов **115** (92 нм), **116d** (105 нм), а также для замещенных производных антрацила-9

**76d** (104 нм) и пиренила-1 **77d** (95 нм). Достаточно высокий сдвиг Стокса у звездообразных производных **120d** (90 нм) и **122d** (104 нм).

В спектрах флуоресценции проявляется колебательная структура, обусловленная изменением геометрии молекул в возбужденном состоянии. Большинство линейных олигомеров имеют два четко различимых интенсивных пика, третий пик менее интенсивен и слабо различим в области низкой энергии (Рисунок 2.7, Таблица 2.5, 2.6, Таблица Б.1, Б.2, Б.3, Приложение Б). При введении второго окса- или тиadiaзольного цикла спектры флуоресценции теряют свою колебательную структуру. Во всех случаях в УФ спектрах излучения этих молекул наблюдается одна полоса поглощения. Вероятно, это связано с большей структурной гибкостью молекулы с двумя акцепторными циклами (Таблица 2.5).

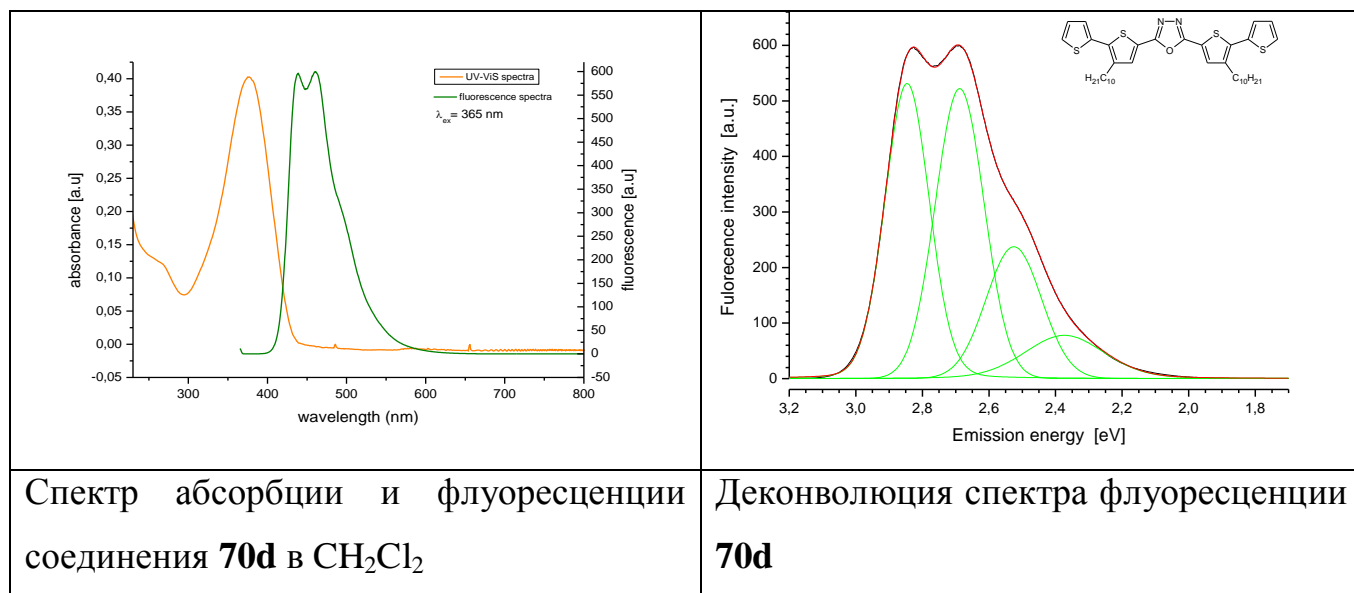


Рисунок 2.7 – УФ-Спектры абсорбции и флуоресценции для 2,5-Бис(3-децил-2,2'-битиофен-5-ил)-1,3,4-оксадиазола (**70d**)

Квантовые выходы флуоресценции ( $\Phi_f$ ) исследованных соединений существенно зависят от акцепторного гетероцикла. В случае бис(2,2'-битиофен-5-ил) замещенных производных они возрастают в следующей последовательности: 1,3,4-тиадиазол **79d** (0.21) < 1,3,4-оксадиазол **70d** (0.42) < 1,2,4-триазол **96d** (0.59). В остальных случаях  $\Phi_f$  1,3,4-оксадиазола **71d** (0.83), **105** (0.72) выше, чем у соответствующих производных 1,2,4-триазола **101d** (0.71), **108** (0.63) (Таблица Б1, Б2, Приложение Б). Квантовые выходы для производных 1,3,4-тиадиазола **79**

(0.21), **115d** (0.20), **80d** (0.23), **106** (0.26), **116d** (0.39) во всех случаях оказываются ниже, чем для его гетероаналогов (Таблица Б1,Б2, Приложение Б). Уменьшение квантового выхода для 1,3,4-тиадиазолов, по-видимому, связана с эффектом тяжелого атома [137,138]. Близость и доступность 3d уровней серы способствует безызлучательному переходу возбужденного электрона. Введение в молекулу 1,3,4-оксадиазола **70d** (0.42) второго акцепторного цикла и терминальных алкильных заместителей приводит к росту  $\Phi_f$  производных **113d** (0.51), **71d** (0.83) и **114d** (0.78), а в случае тиадиазола **79d** (0.21) заметный рост наблюдается лишь в результате совместного действия этих факторов (соединении **116d**, 0.39). Отмечалось, что такое влияние алкильных групп может быть связано с их участием в стабилизации образующегося в результате возбуждения фотоэкситона [139]. В то же время для звездообразных структур, не содержащих алкильных заместителей в терминальном положении, квантовый выход люминесценции и сдвиг Стокса оказываются выше, чем для их алкилзамещенных аналогов. Поскольку спектры абсорбции и люминесценции этих соединений частично перекрываются, то рост сдвига Стокса должен приводить к увеличению  $\Phi_f$  в результате уменьшения потерь на перепоглощение испускаемого света.

Увеличение квантового выхода наблюдается при введении в терминальное положение бис(2,2'-бифенил-5-ил)-1,3,4-оксадиазола **70d** (0.42) фенильного заместителя **74d** (0.53) и при замене в нем (**70d**) одного из тиофеновых ядер на бифенил (**105**, 0.72). 1-Нафтил **75d** (0.5), антрацил-9 **76d** (0.18) и пиренил-1 **77d** (0.29) замещенные 1,3,4-оксадиазолы люминесцируют слабее, чем фенилзамещенный **74d** (0.53) или незамещенный **70d** (0.42) 1,3,4-оксадиазол.

В то же время расширение системы сопряжения за счет введения в терминальное положение дополнительных тиофеновых ядер **73d** (0.19) и **72d** (0.12) приводит к падению квантового выхода люминесценции.

Таким образом, увеличение длины системы сопряжения при переходе от 1,3,4-окса-, 1,3,4-тиадиазола (**70d,79d**) к бис-1,3,4-окса-, бис-1,3,4-тиадиазолу (**113d,115d**) приводит к снижению граничных электронных уровней (ВЗМО, НСМО) и уменьшает ширину запрещенной зоны. С введением дополнительного



гетероцикла квантовый выход люминесценции увеличивается, а в УФ-спектрах абсорбции наблюдается батохромный сдвиг максимума поглощения.

Расширение системы сопряжения за счет введения в боковые звенья дополнительных тиофеновых ядер способствует повышению уровня ВЗМО, оставляя положение НСМО неизменным. 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 ( $\Phi_{\text{fl}}$ ) и сужению электрохимической ширины запрещенной зоны ( $E_g^{\text{ec}}$ ) за счет приближения граничных орбиталей друг к другу.

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

Замена атомов O,N,S в центральном  $\pi$ -дефицитном цикле оказывает влияние на положение уровней ВЗМО, НСМО и ширину запрещенной зоны. В ряду 1,2,4-триазол, 1,3,4-оксадиазол, 1,3,4-тиадиазол, происходит значительное снижение уровней НСМО и сужение ширины запрещенной зоны ( $E_g^{\text{ec}}$ ,  $E_g^{\text{opt}}$ ) полупроводника. В этом же порядке наблюдается сдвиг максимума УФ-спектра абсорбции. Незначительное понижение ВЗМО происходит в ряду 1,2,4-триазол, 1,3,4-тиадиазол, 1,3,4-оксадиазол. Квантовые выходы флуоресценции ( $\Phi_{\text{fl}}$ ) исследованных соединений, также существенно зависят от акцепторного гетероцикла. Во всех случаях для 1,3,4-тиадиазолов он оказывается минимальным.

Подводя итог этой части работы, можно сделать вывод, что природа, количество электроноакцепторных центров и солюбилизирующих 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.

## 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 Gabriela Wiosna-Salyga, Beata Luszczynska, Remigiusz Grykien, Ireneusz Glowackina на кафедре молекулярной электроники технического университета г. Лодзь (Польша). Светодиоды представляли собой тонкоплёночные многослойные структуры, состоящие из алюминиевого катода, покрытого фторидом лития (для облегчения инжекции электронов в органический слой), эмиссионного и проводящего слоев и анода, состоящего из токопроводящего оксида индия, легированного оловом (ITO). Поперечное сечение этого диода показано на рисунке 2.9. 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). При подаче на светодиод напряжения, поток электронов протекает от катода к аноду, попадая в эмиссионный слой. Анод забирает электроны или, иными словами, отдает дырки в проводящий слой. Дырки и электроны двигаются на встречу друг другу, а при встрече рекомбинируют. При рекомбинации электрон, теряя энергию, испускает квант света. Это происходит в эмиссионном слое, потому, что в органических полупроводниках дырки обладают большей подвижностью, чем электроны.

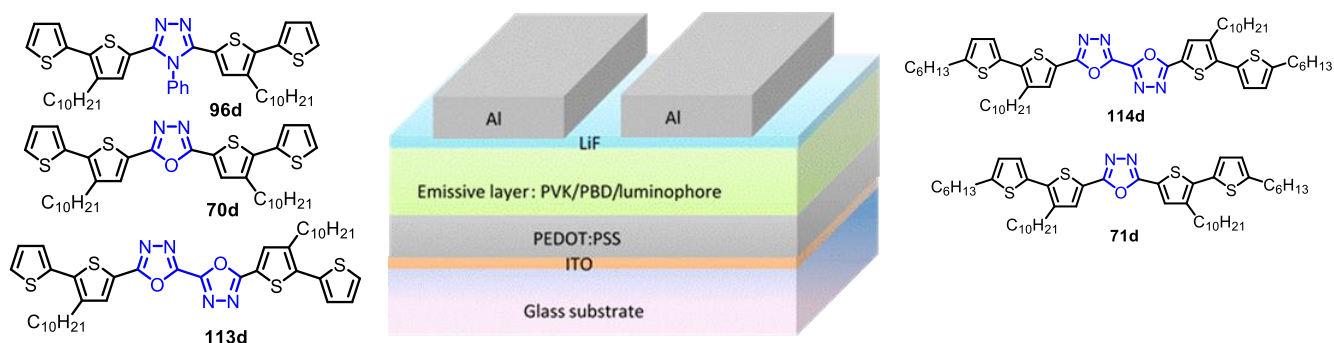
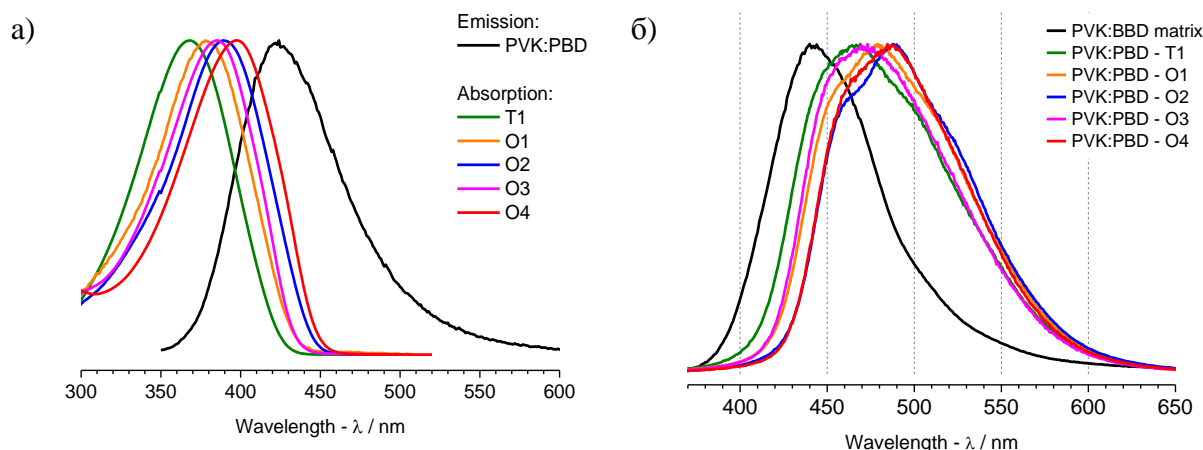


Рисунок 2.9 – Архитектура изготовленных светодиодов гость-хозяин.

В эмиссионном слое синглетные экситоны, образованные в фазе «хозяина», в результате электрического возбуждения передаются в «гостевую» молекулу **70d**, **71d**, **113d**, **114d** или **96d** в результате безызлучательного Ферстеровского переноса энергии. Для того, чтобы эта передача произошла, спектр излучения «хозяина» должен значительно перекрываться со спектром поглощения «гостя» [140]. На рисунке 2.10(a) показаны спектры излучения матрицы и поглощения молекул «гостя». Спектры электролюминесценции исследуемых соединений, которые были измерены в светоизлучающем диоде с конфигурацией «гость-хозяин», т.е. для люминофоров диспергируемых в 70 мас% PVC-30мас% PVD смеси, представлены на рисунке 2.10(б).



а) спектр излучения хозяина (PVK-PBD) и спектры поглощения гостя T1-**96d**, O1-**70d**, O2-**71d**, O3-**113d**, O4-**114d** б) спектр излучения светодиодов, изготовленных из PVK-PBD: T1, O1-O4 смесей. EL спектр чистой PVK-PBD пленки приведен для сравнения.

Рисунок 2.10 – УФ спектры хозяина (PVK-PBD) и гостя T1-**96d**, O1-**70d**, O2-**71d**, O3-**113d**, O4-**114d**

Спектры электролюминесценции, характерные для молекул «гостя», указывают на эффективный ферстеровский перенос энергии от «хозяина» к «гостю». Цвет излучения светодиодов был сине-зеленый (Рисунок 2.11). 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 (Таблица 2.7). Значения яркости для остальных устройств находились в диапазоне от 20 до 71 кд/м<sup>2</sup>. Светодиоды содержащие в качестве люминофоров 1,3,4-оксадиазолы (**70d**, **71d**, **113d**, **114d**) и 1,2,4-триазол **96d** оказались менее эффективными, чем полученные ранее устройства на основе 1,3,4-тиадиазолов [86].

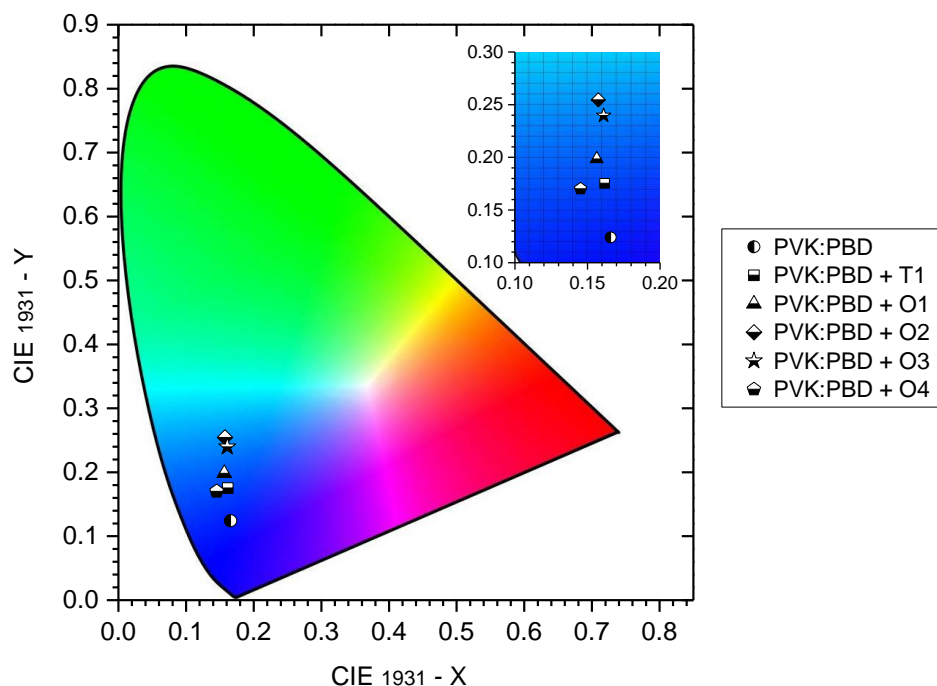


Рисунок 2.11. Цветовые координаты PVC + PVD + T1-**96d**, O1-**70d**, O2-**71d**, O3-**113d**, O4-**114d** эмиссионных слоев. Измерения проводились в соответствии с протоколом CIE1931

Таблица 2.10 – квантовый выход фотолюминесценции полупроводников и основные характеристики для изготовленных из полупроводников эмиттеров

Характеристики	<b>96d</b>	<b>70d</b>	<b>71d</b>	<b>113d</b>	<b>114d</b>
Квантовый выход фотолюминесценции	0.59	0.42	0.83	0.51	0.78
Светоотдача для эмиттеров в матрице PVK-PBD [кд/А]	0.072	0.15	0.12	0.06	0.14
Яркость люминесценции [кд /м <sup>2</sup> ]	36.7	71.5	121.0	20.8	50.0
Е.Q.E.,% (внешняя квантовая эффективность)	0.04	0.08	0.06	0.03	0.07

Для изготовления светодиодов из звездообразных молекул были выбраны полупроводники **121d** и **123d** (Рисунок 2.12). В исследовании материала и изготовлении светодиода принимали участие коллеги из Варшавского технологического университета (Польша): Kamil Kotwica, Lukasz Skorka, Sylwia Kacka, Prof. Malgorzata Zagorska, Prof. Adam Pron; института Макса Планка (Германия): Dr. Tomasz Marszalek, Dr. Wojciech Pisula; института физической химии Польской академии наук: Tomasz Jaroch, Prof. Robert Nowakowski; технологического университета г. Лодзь (Польша): Dr. Wojciech Pisula; университета Дарема (Великобритания): Dr. Przemyslaw Data, Prof. Andrew P. Monkman.

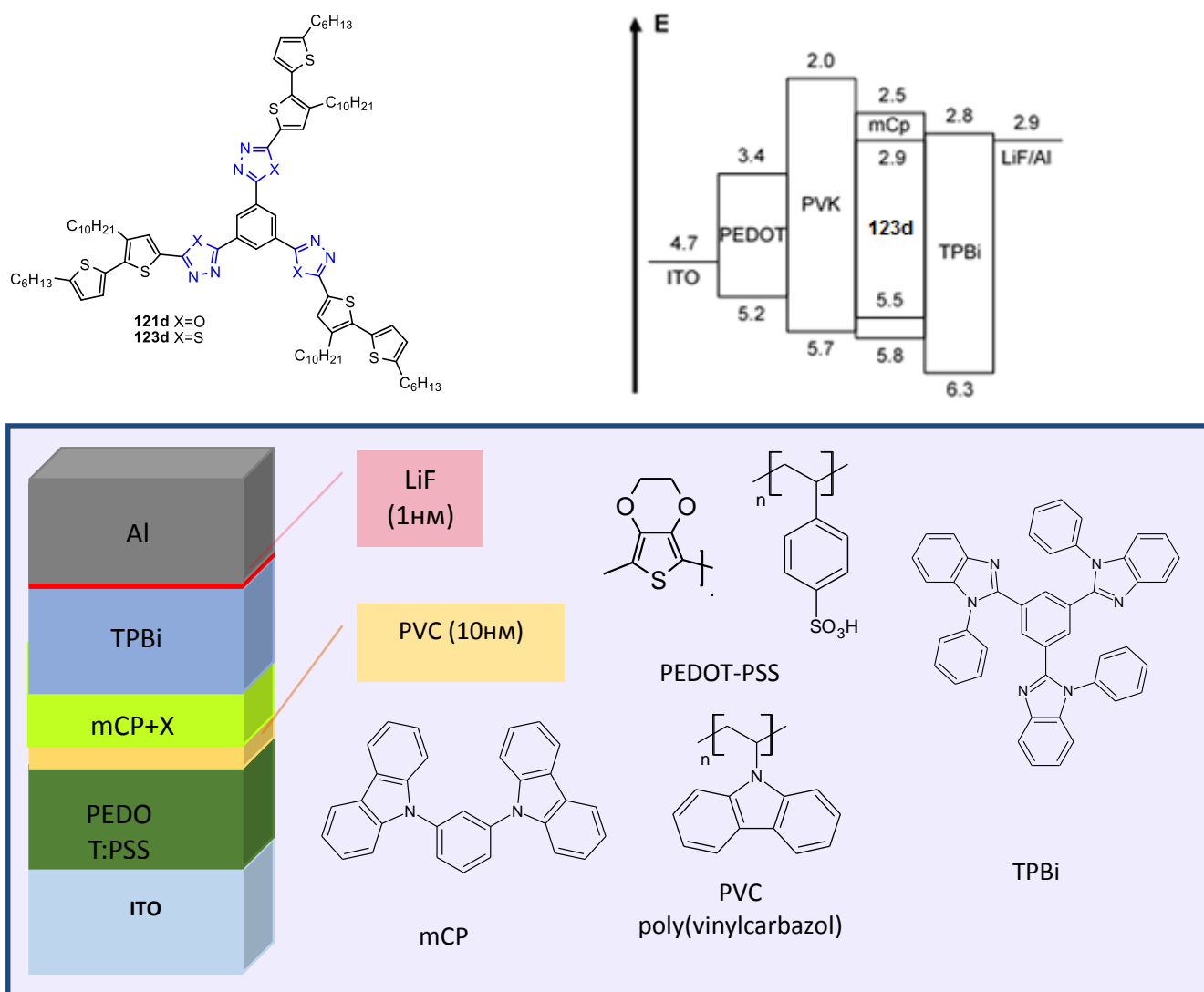


Рисунок 2.12 – Архитектура изготовленных гость-хозяин светодиодов на основе звездообразных полупроводников **121d** и **123d**

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)бензол (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% (Таблица 2.11). Слои были подобраны так, что уровень НСМО молекулы «гостя» был ниже, чем у «хозяина», а уровень ВЗМО «гостя» выше, чем у «хозяина». Таким образом, молекула «гостя» являлась ловушкой для обоих типов носителей заряда, инжектированных в матрицу с электродов.

Таблица 2.11 – Характеристики диодов, содержащих 1-20% мас полупроводника **121d**, **123d** в матрице 1,3-бис (N-карбазолил) бензола

	%	1%	3%	5%	10%	15%	20%
<b>121d</b>	Е.Q.E.(внешняя квантовая эффективность)	1.039	1.123	1.247	0.5522	0.5923	0.736
	Светоотдача (эффективность по току)	1.665	1.739	1.758	0.9392	1.01	1.14
	Яркость	1428	1488	1229	434.4	531	637.5
<b>123d</b>	Е.Q.E.(внешняя квантовая эффективность)	1.348	1.018	-	0.677	0.612	0.675
	Светоотдача (эффективность по току)	3.434	2.846	-	2.135	2.016	2.1
	Яркость	1803	1847	-	1028	507.8	1140

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 [141].

### ГЛАВА 3 Экспериментальная часть

Спектры  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР были записаны на приборе Bruker DRX 400 (400 и 100 МГц соответственно) в  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\text{CDCl}_3$ . В качестве внутреннего стандарта использовали ТМС. Спектры  $^{13}\text{C}$  ЯМР были записаны с развязкой от протонов. Химические сдвиги приведены в шкале  $\delta$ , м.д., константы спин-спинового взаимодействия – в Гц.

ИК-спектры ( $4000\text{--}400\text{см}^{-1}$ ) полученных соединений были зарегистрированы на спектрометре «Инфралюм FT-801» в таблетках KBr для твердых и в тонкой пленке для жидких веществ, максимум частот поглощения приведены в  $\text{см}^{-1}$ .

Элементный анализ был проведен на автоматическом CHN анализаторе Carlo Erba 1106.

Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлялся методом ТСХ с использованием пластин Sorbfil УФ-254. Колоночная хроматография проводилась на силикагеле фирмы Sigma Aldrich с диаметром пор  $60\text{\AA}$ , размер зерен  $0.060\text{--}0.200$  мм. Для флэш-хроматографии использовали силикагель  $0.035\text{--}0.070$  мм

Температуры плавления соединений определяли на столике Кофлера.

#### **Электрохимические, УФ-спектроскопические и спектроскопические исследования<sup>†,††,†††</sup>**

Электрохимические измерения были выполнены в  $0,1$  М  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ /дихлорметан на приборе AUTOLAB PGSTAT20 (EcoChemie, Нидерланды).

---

<sup>†</sup> Исследования были проведены Department of Physical Chemistry and Technology of Polymers, Silesian University of Technology, Marcina Strzody 9, 44-100 Gliwice, Poland

<sup>††</sup> Исследования были проведены Faculty of Chemistry, Warsaw University of Technology, Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa, Poland

<sup>†††</sup> Исследования были проведены в Лаборатории новых органических материалов ФГБОУ ВПО «Омский государственный технический университет», Мира 11, 644050 Омск, Россия

Все растворы до начала электрохимического эксперимента были продуты аргоном. Электрохимическая ячейка содержала 3 электрода: платиновый (рабочий электрод), платиновую проволоку (противоположный электрод), и серебряную проволоку (электрод псевдосравнения) или  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  (электрод сравнения). Потенциал электрода псевдосравнения (серебряная проволока) был откалиброван относительно окислительно-восстановительной пары ферроцена после каждого эксперимента. Значения потенциалов даны по отношению к окислительно-восстановительной паре ферроцена, если не указано иное. Электрополимеризацию проводили в  $5 \times 10^{-4}$ – $10^{-3}$  М ( $0.1 \text{ М Bu}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) растворе мономера. После завершения полимеризации, осажденный полимер был электрохимически восстановлен до нейтрального состояния и промыт небольшим количеством ацетонитрила. Электрохимические исследования полимерных пленок на платиновом электроде проводились в  $0.1 \text{ М Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Для спектральных исследований полимерные пленки электрохимически осаждали на прозрачном электроде ITO в аналогичных условиях.

UV-VIS-NIR спектры были записаны на Cary 5000 (Varian) Ocean Optics QE65000, NIRQuest512 или Lambda750 спектрометрах.

Спектры фотолюминесценции мономеров были зарегистрированы на Hitachi F-2500, Cary Eclipse флуоресцентных спектрометрах.

Оптическая ширина щели соответствующая разнице между ВЗМО и НСМО для сопряженных молекул была определена по началу полосы поглощения для  $\pi$ – $\pi^*$  связей молекулы. Все соединения растворяли в дихлорметане. В целях устранения эффекта самогашения люминофора, для измерений использовали разбавленные растворы исследуемых молекул ( $10^{-4}$ – $10^{-7}$  М). Использовали растворы различной концентрации, абсорбция которых составляла 0,03–0,05 (10 мм кювета) в максимуме поглощения. Квантовый выход исследованных соединений оценивали относительно стандарта используя метод сравнения [142] по формуле:



$$\Phi = \Phi_R \cdot \left( \frac{m}{m_R} \right) \cdot \left( \frac{n^2}{n_R^2} \right), \quad \text{где } \Phi - \text{квантовый выход, } m - \text{угол наклона,}$$

соответствующий линейному участку интегральной интенсивности флуоресценции флуорофора ( $m$  – угол наклона линейного участка графика зависимости интегральной интенсивности флуоресценции от абсорции люминофора),  $n$  – коэффициенты преломления растворителей образца и стандарта.  $R$  – данные для стандарта. В нашем случае в качестве стандарта был использован 9,10-дифенилантрацен в этаноле ( $\Phi_R = 0.950$  для возбуждения в 330-380 нм) и в циклогексане ( $\Phi_R = 0,955$  для возбуждения в 366 нм) [143].

### **Органические светодиоды OLEDs<sup>††††,†††††</sup>**

#### **Светодиоды на основе линейных полупроводников<sup>††††</sup>**

Устройства были изготовлены на коммерческих стеклянных подложках с ITO покрытием (ITO от Delta Technologies Ltd, с поверхностным сопротивлением  $10 \Omega / \square$ , толщиной 200 нм, на Corning Eagle 2000™ стекла). Коммерческий PEDOT: PSS (НС Starck) (поли(3,4-этилендиокситиофен): полистирол сульфат) был использован в качестве инжекционного дырочного слоя (HIL). HIL-слой был сформирован спин-покрытием на ITO электродах из раствора на водной основе (5000 оборотов в минуту в течение 1 мин, с ускорением 500 об / с), затем высушен в печи на воздухе при 100 °C в течение 2 ч, толщина слоя составила около 50 нм. Перед сушкой, избыток этого полимера был удален с внешних анодов, чтобы избежать короткого замыкания. Сверху также спин покрытием был нанесен активный слой толщиной 70 нм из раствора хлорбензола (15 мг PVK + PBD в 1 мл растворителя). В качестве электрода использовали Al, пограничный слой LiF был

---

<sup>††††</sup> Органические светодиоды из линейных полупроводников были изготовлены Department of Molecular Physics, Technical University of Lodz, Zeromskiego 116, 90-924 Lodz, Poland

<sup>†††††</sup> Органические светодиоды из звездообразных полупроводников были изготовлены Max Planck Institute for Polymer Research, Ackermannweg 10, 55128 Mainz, Germany

помещен между активным слоем и Al электродом с целью улучшения электронной инжекции от Al катода к активному эмиссионному слою. Ультратонкий пограничный слой LiF был нанесен вакуумным осаждением (около 1 нм). Толщина нанесенного в вакууме Al катода была 100 нм. Устройства имело активную площадь  $0,045 \text{ см}^2$  ( $3 \times 1,5 \text{ мм}$ ). Дырочноблокирующий и электронотранспортный слои в данном случае не применялись. Поперечное сечение этих светодиодов и их расположение показаны на рисунке 2.9.

Эмиссионный слой содержал 1.4 масс% люминофора диспергированного в матрицу хозяина содержащую 70 масс% поли(N-винилкарбазола) (PVC) и 30% 2-трет-бутилфенил-5-бифенил-1,3,4-оксадиазола(PBD).

Спектры электролюминесценции гость-хозяин светодиодов были записаны с помощью специально разработанной оптической системы, состоящей из выполненного на заказ оптического коллектора, оптического волокна, Micro HR Imaging Спектрографа и CCD камеры (Horiba Jobin–Yvon). Система имеет высокую чувствительность в диапазоне длин волн 350-950 нм.

### **Светодиоды на основе звездообразных полупроводников<sup>†††††</sup>**

Электролюминесцентные диоды «гость-хозяин» были изготовлены диспергированием 2,2',2''-бензол-1,3,5-триилтрис[5-(3-децил-5'-гексил-2,2'-битиен-5-ил)-1,3,4-оксадиазола](**121**) или 2,2',2''-бензол-1,3,5-триилтрис[5-(3-децил-5'-гексил-2,2'-битиен-5-ил)-1,3,4-тиадиазола] (**123**) (от 1 до 15 мас%) в однокомпонентной матрице, состоящей из 1,3-бис(N-карбозолил)бензола (mCP), поли(9-винилкарбазола) (PVC) и 2,2',2''-(1,3,5-бензолтриил)-трис(1-фенил-1-Н-бензимидазол) (TPBi) использовали в качестве дырочно-транспортного и дырочно-блокирующего слоев, соответственно. Активный слой толщиной 50 нм был осажден на ITO электроде перкалированном PEDOT:PSS толщиной 50 нм и PVC слоем толщиной 10 нм. Следующим шагом слой TPBi (50нм) и ультратонкий слой (1 нм) LiF были нанесены осаждением в вакууме на слой Al. Изготовленные устройства были испытаны в условиях окружающей среды. Охарактеризованны OLED устройства были в 10 дюймовой интегральной сфере

(Labsphere) соединенной с измерительным блоком источника (откалиброванный по неоновой лампе с полым катодом (NIST)

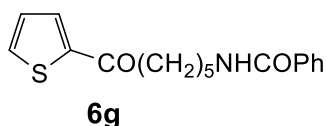
### Синтеза ароматических кетонов (6a-g, 7d, 9d, 10)

Соединения **6a-f**, **7d**, **10** получают по аналогии с опубликованными ранее методиками [99,100].

### Общая методика синтеза 2-тиенилкетонов (6a,b,d-g, 7d)

К смеси кислоты **6a,b,d-g** (6.7 ммоль), тиофена (**1**) (20.8 ммоль) или тертиофена (**2**) (6.7 ммоль), 85% фосфорной кислоты 0.41 мл (6.7 ммоль) в 30 мл безводного ацетонитрила (перегнанного над пятиокисью фосфора) при 50<sup>0</sup>С и перемешивании в одну порцию добавляют раствор трифторуксусного ангидрида 5.39 г (25.5 ммоль) в безводном ацетонитриле (10 мл). Реакционную массу выдерживают при 50<sup>0</sup>С в течение 3-х часов. Затем охлаждают до комнатной температуры и добавляют воду. Продукт экстрагируют этилацетатом или хлористым метиленом (3×20 мл). Объединенные органические слои промывают раствором NaHCO<sub>3</sub>, сушат над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упаривают на роторном испарителе. Полученные продукты очищают колоночной хроматографией (силикагель, бензол или гексан/EtOAc в качестве элюента, 9/1). 1-(Тиофен-2-ил)пропан-1-он (**6a**) [144], (**6b**) [145], 2-фенил-1-(тиофен-2-ил)этан-1-он (**6e**) [146], 2-(3,4-диметоксифенил)-1-(тиофен-2-ил)этан-1-он (**6f**) [147] 1-(тиофен-2-ил)додекан-1-он (**6d**) [99] характеризуют по T<sub>пл</sub>, ИК-спектроскопией и сравнивают с аутентичными образцами описанными в литературе и коммерчески доступными соединениями в Acros Chemical Co. Для соединения **6g, 7d** были записаны <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C ЯМР и ИК-спектры.

### N-[6-оксо-6-(2-тиенил)гексил]бензамид (**6g**)

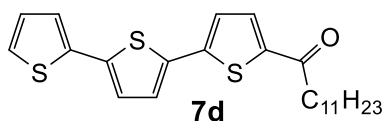


Выход 1.39 г (69%), R<sub>f</sub> = 0.52 (силикагель, CHCl<sub>3</sub>/EtOAc в качестве элюента, 2/1), розовый порошок, T<sub>пл</sub>=87-88<sup>0</sup>С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1578 (C=C); 1656, 1630 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H(CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.; J/Гц: 1.43- 1.83 (м., 6H, 3CH<sub>2</sub>); 2.92 (т., <sup>3</sup>J= 7.2 Гц, 2H, -CH<sub>2</sub>-C(O)-Th); 3.45-3.50 (м., 2H, -CH<sub>2</sub>-C(O)-Ph); 6.43 (с. уш., 1H, NH); 7.11 (д. д.,

$^3J=3.9$  Гц,  $^3J=4.9$  Гц, 1H, Th-4-H); 7.39-7.50 (м., 3H, Ph-3,4,5,-H); 7.61 (д. д.,  $^3J=4.9$  Гц,  $^4J=1.1$  Гц, 1H, Th-5-H); 7.70 (д. д.,  $^3J=3.9$  Гц,  $^4J=1.1$  Гц, 1H, Th-3-H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 24.05, 26.54, 29.39, 39.11, 39.74 (5 $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ); 126.93 (2,6-Ph); 128.11(3-Th); 128.52 (3,5-Ph); 131.29 (4-Th); 131.78 (4-Ph); 133.44 (5-Th); 134.87 (1-Ph); 144.42 (2-Th); 167.55 (-C(O)-Ph); 193.19 (-C(O)-Th).

Найдено: С 67.50%, Н 6.50%, N 4.60%. Вычислено: С 67.74%, Н 6.35%, N 4.65%.

### 1-(2,2':5',2''-тертиен-5-ил)додекан-1-он (7d)



Выход 2.45 г (85%),  $R_f = 0.61$  (силикагель,  $\text{CHCl}_3$ /гексан в качестве элюента, 2/1), желтый порошок,  $T_{\text{пл}}=120-122^\circ\text{C}$ . ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ :

1660 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$ ,  $\delta$ , м.д.;  $J/\text{Гц}$ : 0.89 (т.,  $^3J=6.8$  Гц, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1.21-1.44 (м., 16H, 8 $\text{CH}_2$ ); 1.72-1.79 (м., 2H, -C(O) $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_9\text{H}_{19}$ ); 2.84 (т.,  $^3J=7.4$  Гц, 2H, Th-C(O) $\text{CH}_2$ ); 7.02 (д.д.,  $^3J=5.0$  Гц,  $^3J=3.7$  Гц, 1 H, Th-4''-H); 7.09 (д.,  $^3J=3.7$  Гц, 1 H, Th-4'-H); 7.13 (д.,  $^3J=3.7$  Гц, 1 H, Th-3'-H); 7.18-7.21 (м., 2H, Th-3''-H, Th-3-H); 7.24 (д.д.,  $^3J=5.0$  Гц,  $^4J=1.0$  Гц, 1 H, Th-5''-H); 7.57 (д.,  $^3J=3.8$  Гц, 1 H, Th-4-H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 14.00 ( $\text{CH}_3$ ); 22.64, 24.98, 29.30, 29.39, 29.41, 29.47, 29.60, 31.90, 39.19 (10 $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ); 123.95 (4'-Th); 124.31 (3''-Th); 124.60 (3'-Th); 125.12 (5''-Th); 126.16 (4''-Th); 127.97 (3-Th); 132.35 (4-Th); 135.16 (5'-Th); 136.71 (2''-Th); 138.47(2'-Th); 142.58 (2-Th); 144.87 (5-Th); 192.90 (C=O).

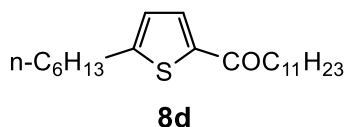
Найдено: С 67.05%, Н 7.08%. Вычислено: С 66.93%, Н 7.02%.  $\text{C}_{24}\text{S}_{30}\text{O}\text{S}_3$

### Получение тиенилкетонов (6с,8d,9d)

Смесь 0.25 г (1.3 ммоль) кислоты (5d,c), 0.17 мл (2.4 ммоль) тионил хлорида и 5 мкл ДМФ в качестве катализатора нагревают 2.5 ч при  $50^\circ\text{C}$ . Затем избыток тионил хлорида отгоняют под вакуумом. Хлорангидрид, тиофен (1), 2,2'-битиофен (4) или 2-гексилтиофен (3) (1.2 ммоль) растворяют в 4 мл безводного хлористого метилена. К полученному раствору при охлаждении льдом с водой и интенсивном перемешивании добавляют по каплям  $\text{SnCl}_4$  (0.140 мл, 1.2 ммоль). Реакционную смесь выдерживают при охлаждении еще 1 ч, затем 2 ч при

комнатной температуре. Добавляют медленно 2-3 мл 2М HCl. Продукт экстрагируют хлористым метиленом. Органический слой промывают водой и раствором NaHCO<sub>3</sub>, сушат над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Растворитель удаляют под вакуумом. Продукт **6c,9d** очищают колоночной хроматографией (силикагель, гексан-EtOAc в качестве элюента, 20:1), **9d** перекристаллизовывают из метанола.

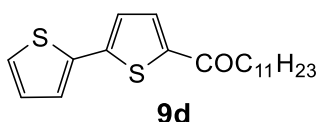
### 1-(5-Гексил-2-тиенил)додекан-1-он (8d)



Выход 0.28 г (67%), R<sub>f</sub> = 0.36 (силикагель, гексан/EtOAc в качестве элюента, 20/1), желтое масло. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1657 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H(CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.; J/Гц: 0.86-0.90 (м., 6H, 2CH<sub>3</sub>); 1.26-1.38 (м., 22H, 11CH<sub>2</sub>); 1.65-1.76 (м., 4H, H<sub>9</sub>C<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>ThC(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>); 2.80-2.84 (м., 4H, CH<sub>2</sub>ThC(O)CH<sub>2</sub>); 6.80 (д., <sup>3</sup>J=3.8 Гц, 1H, Th-4-H); 7.53 (д., <sup>3</sup>J=3.8 Гц, 1H, Th-3-H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 14.04 (ThC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>CH<sub>3</sub>); 14.14 (CH<sub>3</sub>C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>C(O)Th-); 22.54, 22.70, 25.04, 28.72, 29.35, 29.43, 29.46, 29.51, 29.64, 30.69, 31.35, 31.51, 31.93, 39.04 (15CH<sub>2</sub>); 125.43 (4-Th); 132.02 (3-Th); 141.98 (5-Th); 155.49 (2-Th); 193.32 (C=O).

Найдено: С 75.29%, Н 10.95%. Вычислено: С 75.37%, Н 10.92%.

### 1-(2,2'-бителиен-5-уил)додекан-1-он (9d)



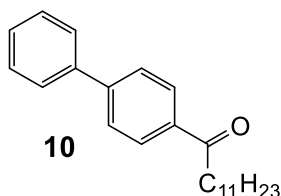
Выход 0.29 г (71%), R<sub>f</sub> = 0.30 (силикагель, гексан/EtOAc в качестве элюента, 20/1), белый порошок, T<sub>пл</sub>=90-91 °С (метанол). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1660 (C=O).

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H(CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.; J/Гц: 0.88 (т., <sup>3</sup>J=6.7 Гц, 3H, CH<sub>3</sub>); 1.26-1.42 (м., 16H, 8CH<sub>2</sub>); 1.71-1.78 (м., 2H, -C(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>); 2.86 (т., <sup>3</sup>J=7.5 Гц, 2H, Th-C(O)CH<sub>2</sub>); 7.05 (д.д., <sup>3</sup>J=4.9 Гц, <sup>3</sup>J=3.9 Гц, 1H, Th-4'-H); 7.16 (д., <sup>3</sup>J=3.9 Гц, 1H, Th-3-H); 7.30-7.32 (м., 2H, Th-5'-H, Th-3'-H); 7.59 (д., <sup>3</sup>J=3.9 Гц, 1H, Th-4-H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 14.12 (CH<sub>3</sub>); 22.70, 24.97, 29.35, 29.38, 29.45, 29.50, 29.63, 31.93, 39.11 (10CH<sub>2</sub>); 112.11 (3-Th); 125.53 (4'-Th); 126.36 (5'-Th); 128.22 (3'-Th); 132.49 (4-Th); 136.48 (2'-Th); 142.44 (5-Th); 145.29 (2-Th); 193.28 (C=O).

Найдено: С 68.85%, Н, 8.30%. Вычислено: С 68.91%, Н 8.10%.  $C_{20}H_{28}OS_2$

### 1-бифенил-4-ил додекан-1-он (10)

К раствору 5 г (21.0 ммоль) дифенила в 17 мл абсолютного хлористого метилена при охлаждении до  $-2 \div -5^\circ C$  и интенсивном перемешивании добавляют 3 г (23.0 ммоль) безводного хлористого алюминия. Поддерживая температуру в интервале  $-2 \div -5^\circ C$ , к смеси небольшими порциями прикапывают 23 ммоль хлорангидрида лауриновой кислоты. Затем охлаждение убирают и продолжают перемешивание при комнатной температуре. По окончании реакции смесь выливают на лед, добавляют 4 мл конц. соляной кислоты и экстрагируют хлористым метиленом ( $3 \times 10$  мл), экстракт промывают холодной водой и сушат над безводным сульфатом натрия. Растворитель упаривают, а остаток перекристаллизовывают из этилового спирта [100].



Выход 5.09 г (72%),  $R_f = 0,55$  (силикагель, гексан/ $CH_2Cl_2$  в качестве элюента, 1/1), белый порошок,  $T_{пл} = 98-100^\circ C$  (этанол). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1660 (C=O).

Спектр ЯМР  $^1H(CDCl_3)$ ,  $\delta$ , м.д.;  $J/Гц$ : 0.88 (т, 3H,  $^3J=6.9$  Гц, 3H,  $CH_3$ ); 1.26-1.43 (м., 16H, 8 $CH_2$ ); 1.72-1.79 (м., 2H,  $-C(O)CH_2CH_2C_9H_{19}$ ); 2.98 (т.,  $^3J=7.4$  Гц, 2H,  $Ph-C(O)CH_2$ ); 7.37-7.41 (м, 1H, Ph-4'-H); 7.45-7.49 (м, 2H, Ph-3',5'-H); 7.61-7.69 (м, 4H, Ph-2,6,2',6'-H); 8.01-8.04 (м, 2H, Ph-3,5-H). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м.д.: 14.13 ( $CH_3$ ); 22.70, 24.50, 29.36, 29.44, 29.52, 29.54, 29.64, 29.66, 31.93, 38.71 (10 $CH_2$ ); 127.21(2',6'-Ph); 127.27(2,6-Ph); 128.18(4'-Ph); 128.67(3,5-Ph); 128.95(3',5'-Ph); 135.83(4-Ph); 139.98(1'-Ph); 145.55(1-Ph).

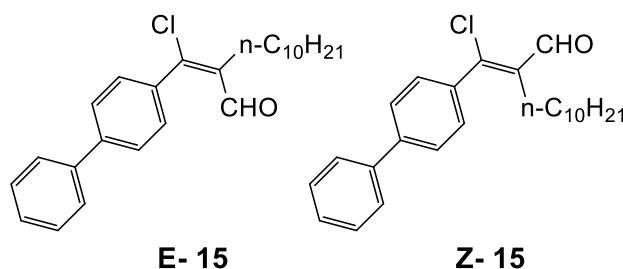
Найдено: С 85.58%, Н, 9.54%. Вычислено: С 85.66%, Н 9.58%.  $C_{24}H_{32}O$

### Общий метод синтеза Z- и E-изомеров 3-хлор-2-замещенных-3-(2-арил)акриальдегидов (11a-g, 12-14d, 15)

$POCl_3$  (23.1 ммоль) добавляют по каплям к безводному ДМФ (20 мл) при  $0^\circ C$ . Полученную смесь оставляют еще на 30 мин при той же температуре. Раствор кетона **6a-g, 7-9d** (5.9 ммоль) в ДМФ (5 мл) медленно добавляют к реагенту Вильсмейера и нагревают при  $60-65^\circ C$  в течение 5-ти часов. Затем

реакционную массу выливают на смесь льда (50 г) с водой (150 мл) и экстрагируют этилацетатом или хлористым метиленом ( $3 \times 20$  мл). Объединенные органические слои промывают насыщенным раствором ацетата натрия и сушат над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Растворитель удаляют под вакуумом. Продукт очищают колоночной хроматографией.

**(2-*E,Z*)-3-бифенил-4-ил-3-хлор-2-децилакрилальдегид (15)**

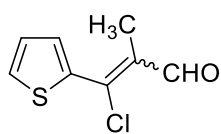


Выход: 1.74 г (77%),  $R_f=0.44$  (силикагель, гексан/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1/1),  $T_{\text{пл}}=43-45^\circ\text{C}$  (желтый порошок. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1594( $\text{C}=\text{C}$ ), 1678( $\text{C}=\text{O}$ ).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.;  $J/\text{Гц}$ : **E-(15)**: 0.84-0.90 (м., 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1.18-1.54 (м., 18H, 9  $\text{CH}_2$ ); 2.57-2.61 (м., 2H,  $\text{CH}_2$ ); 7.37-7.41 (м., 1H, 4'-Ph); 7.45-7.50 (м., 4H, 2, 3,5,6 -Ph); 7.59-7.69 (м., 4H, 2', 3', 5',6' -Ph). **Z-(15)**: 0.84-0.90 (м., 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1.18-1.54 (м., 18H, 9  $\text{CH}_2$ ); 2.28-2.32 (м., 2H,  $\text{CH}_2$ ); 7.37-7.41 (м., 1H, 4'-Ph); 7.45-7.50 (м., 4H, 2, 3, 5, 6, -Ph); 7.59-7.69 (м., 4H, 2', 3', 5', 6' -Ph). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: **E-(15)**: 14.11 ( $\text{CH}_3$ ); 22.70, 27.79, 27.89, 29.35, 29.45, 29.60, 29.63, 29.75, 29.93 (9 $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ); 127.07(3,5-Ph); 127.15(4' -Ph); 127.18(2,6-Ph); 128.99(3',5' -Ph); 130.66(2',6' -Ph); 134.78(4-Ph); 139.81( $=\underline{\text{C}}-\text{CHO}$ ); 140.91(1' -Ph); 143.34(1-Ph); 153.98( $\text{Cl}-\underline{\text{C}}=$ ); 190.22( $\text{CHO}$ ). **Z-(15)**: 14.09 ( $\text{CH}_3$ ); 22.67, 28.00, 29.03, 29.12, 29.32, 29.48, 29.57, 29.65, 31.90 (9 $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ); 127.17(3,5-Ph); 127.22(4' -Ph); 127.28(2,6-Ph); 128.52(3',5' -Ph); 128.96(2',6' -Ph); 136.67(4-Ph); 137.61( $=\underline{\text{C}}-\text{CHO}$ ); 139.96(1' -Ph); 142.74(1-Ph); 147.92( $\text{Cl}-\underline{\text{C}}=$ ); 192.02( $\text{CHO}$ ).

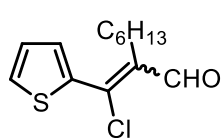
Найдено: С 78.53%, Н 8.20%. Вычислено: С 78.41%, Н 8.16%.

**(2-*Z,E*)-3-Хлор-2-метил-3-(2-тиенил) акриальдегид (11a)**



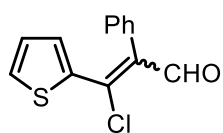
Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Таблица 2.2, Приложение А, Таблица А.1–А.2).  $\text{C}_8\text{H}_7\text{ClOS}$ . Найдено: С 51.35%, Н 3.80%. Вычислено: С 51.48%, Н 3.78%.

**(2-*Z,E*)-3-Хлор-2-н-гексил-3-(2-тиенил) акриальдегид (11b)**



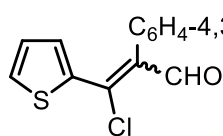
Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Таблица 2.2, Приложение А, Таблица А.1–А.2).  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ClOS}$ . Найдено: С 60.75%, Н 6.80%. Вычислено: С 60.80%, Н 6.67%.

**(2-E,Z)-3-хлор-2-фенил-3-(2-тиенил) акриальдегид (11e)**



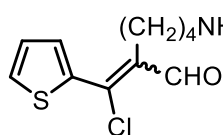
Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Таблица 2.2, Приложение А, Таблица А.1–А.2).  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ClOS}$ . Найдено: С 62.95%, Н 3.80%. Вычислено: С 62.77%, Н 3.65%.

**(2-Z,E)-3-Хлор-2-(3,4-диметоксифенил)-3-(2-тиенил)акриальдегид (11f)**



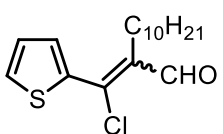
Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Таблица 2.2, Приложение А, Таблица А.1–А.2).  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClO}_3\text{S}$ . Найдено: С 58.47%, Н 4.32%. Вычислено: С 58.35%, Н 4.24%.

**N-[(5-E,Z)-6-хлор-5-формил-6-(2-тиенил)гекс-5-ен-1-ил]бензамид (11g)**



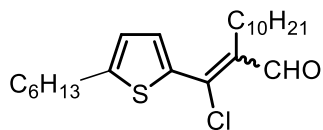
Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Таблица 2.2, Приложение А, Таблица А.1–А.2).  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{ClNO}_2\text{S}$ . Найдено: С 62.05%, Н 5.27%, Н 3.93%. Вычислено: С 62.15 %, Н 5.22%, Н 4.03%.

**(2-Z,E)- 3-Хлор-2- децил-3-(2-тиенил) акриальдегид (11d)**



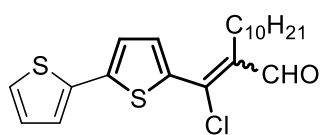
Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Таблица 2.2, Приложение А, Таблица А.1–А.2).  $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{ClOS}$ . Найдено: С 66.33 %, Н 7.98%. Вычислено: С 65.25%, Н 8.05%.

**(2-Z,E)-3-хлор-2-децил-3-(5-гексил-2-тиенил) акриальдегид (13d)**



Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Таблица 2.2, Приложение А, Таблица А.1–А.2).  $\text{C}_{23}\text{H}_{37}\text{ClOS}$ . Найдено: С 69.49%, Н 9.41%. Вычислено: С 69.57%, Н 9.39%.

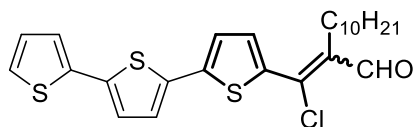
**(2-Z,E)-3-(2,2'-битиен-5-ил)-3-хлор-2-децил акриальдегид (14d)**



Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Таблица 2.2, Приложение А, Таблица А.1–А.2).  $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{ClOS}_2$ . Найдено: С 63.75 %, Н 6.91%. Вычислено: С 63.85%, Н 6.89%.

**2-([2,2':5',2''-тертиофен]-5-ил хлорметилен) додеканаль(12d)**





Спектры ЯМР <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H, ИК (Таблица 2.2,

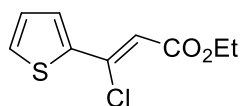
Приложение А, Таблица А.1–А.2). С<sub>25</sub>H<sub>29</sub>ClOS<sub>3</sub>.

Найдено: С 63.06%, Н 6.20%. Вычислено: С 62.93%,

Н 6.13%.

### Методика получения этил 3-хлор-3-(2-тиенил)акрилата (22)

5.0 г (25 ммоль) свежеперегнанного соединения **21** медленно добавляют к 11.5 мл (125 ммоль) оксихлорида фосфора при охлаждении. Затем 3.9 мл (28 ммоль) безводного триэтиламина прикапывают в течение 30 мин. Добавляют 0.1 мл 1,8-дiazобисцикло[5.4.0]ундецен-7-ена (DBU). Реакционную смесь перемешивают в течение 30 мин при охлаждении льдом с водой, затем 6 ч при 60–70°C и оставляют на ночь при комнатной температуре. Избыток POCl<sub>3</sub> удаляют под вакуумом, к полученному остатку добавляют 100 г льда и 50 мл воды. Продукт экстрагируют дихлорметаном (4×20 мл) и сушат над сульфатом натрия. После удаления растворителя на роторном испарителе, остаток очищают колоночной хроматографией (SiO<sub>2</sub>/гексан-этилацетат, 9/1) выход 4.1 г (76%) желтое масло. R<sub>f</sub> = 0.35 (гексан/этилацетат, 9/1).



Спектры ЯМР <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H, ИК (Таблица 2.2, Приложение А,

Таблица А.1–А.2). Найдено: С 49.76%, Н 4.28%. Вычислено: С

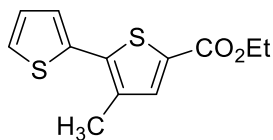
49.89%, Н 4.19%. С<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ClO<sub>2</sub>S

### Общий метод синтеза эфиров замещенных 2,2'-бифтиофен-, 2,2':5',2'':5'',2'''-кватертиофен, 2,2':5',2''-тертиофен-5-карбоновых кислот (16a-g, 17-19d) и эфира 5-бифенил-4-ил-4-децилтиофен-2-карбоновой кислоты (20)

Смесь этилата натрия (0.34 г, 5.0 ммоль), этилового эфира меркаптоуксусной кислоты (0.60 г, 5.0 ммоль) и акриальдегида **11a-g, 12-14d, 15** (4.1 ммоль) в 20 мл этанола (в случае соединения **17d** используют смесь 10 мл этанола и 10 мл ТГФ) кипятят в течение 3-х часов. Растворитель упаривают на роторном испарителе; полученный остаток растворяют в 7 мл воды и 15 мл этилацетата (или CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Органический экстракт промывают насыщенным

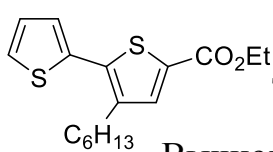
раствором соли, сушат ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) и концентрируют. Продукты **16a-g,17-19d,20** очищают колоночной хроматографией на силикагеле.

**Этиловый эфир 3-метил-2,2'-битиофен-5-карбоновой кислоты (16a)**



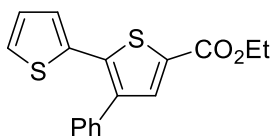
Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Таблица 2.3, Приложение А, Таблица А.3–А.4).  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_2$ . Найдено: С 57.05%, Н 4.71%. Вычислено: С 57.11%, Н 4.79%.

**Этиловый эфир 3-гексил-2,2'-битиофен-5-карбоновой кислоты (16b)**



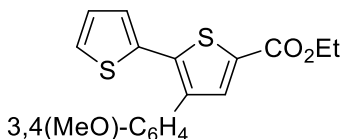
Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Таблица 2.3, Приложение А, Таблица А.3–А.4).  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}_2$ . Найдено: С 63.05%, Н 6.71%. Вычислено: С 63.31%, Н 6.88%.

**Этиловый эфир 3-фенил-2,2'-битиофен-5-карбоновой кислоты (16e)**



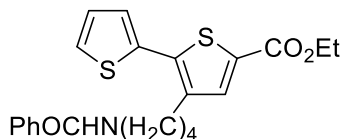
Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Таблица 2.3, Приложение А, Таблица А.3–А.4).  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2$ . Найдено: С 65.00%, Н 4.21%. Вычислено: С 64.94%, Н 4.49%.

**Этиловый эфир 3-(3,4-диметоксифенил)-2,2'-битиофен-5-карбоновой кислоты (16f)**



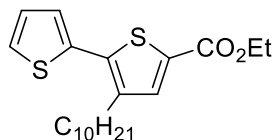
Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Таблица 2.3, Приложение А, Таблица А.3–А.4).  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}_2$ . Найдено: С 60.73%, Н 4.87%. Вычислено: С 60.94%, Н 4.84%.

**Этиловый эфир 3-[4-(бензоиламино)бутил]-2,2'-битиофен-5-карбоновой кислоты (16g)**



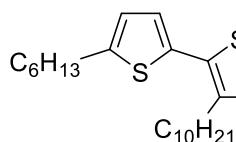
Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Таблица 2.3, Приложение А, Таблица А.3–А.4).  $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{S}_2$ . Найдено: С 63.90%, Н 5.51%, N 3.41%. Вычислено: С 63.89%, Н 5.61%, N 3.39%.

**Этиловый эфир 3-децил-2,2'-битиофен-5-карбоновой кислоты (16d)**



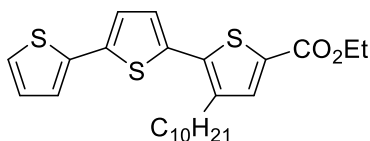
Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Таблица 2.3, Приложение А, Таблица А.3–А.4).  $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{S}_2$ . Найдено: С 66.74%, Н 8.03%. Вычислено: С 66.62%, Н 7.99%.

**Этиловый эфир 3-децил-5'-гексил-2,2'-битиофен-5-карбоновой кислоты (18d)**



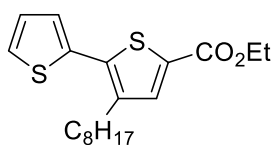
Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Таблица 2.3, Приложение А, Таблица А.3–А.4).  $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{S}_2$ . Найдено: С 69.98%, Н 9.07%. Вычислено: С 70.08%, Н 9.15%.

**Этиловый эфир 3-децил-2,2':5',2''-тертиофен-5-карбоновой кислоты (19d)**



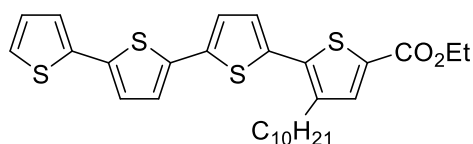
Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Таблица 2.3, Приложение А, Таблица А.3–А.4).  $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{S}_3$ . Найдено: С 65.08%, Н 6.53%. Вычислено: С 65.17%, Н 7.00%.

**Этиловый эфир 3-октил-2,2'-битиофен-5-карбоновой кислоты (16с)**



Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Таблица 2.3, Приложение А, Таблица А.3–А.4).  $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{S}_2$ . Найдено: С 65.05%, Н 7.57%. Вычислено: С 65.10%, Н 7.48%.

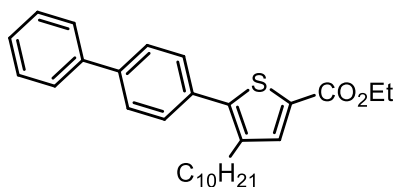
**Этиловый эфир 3-децил-2,2':5',2'':5'',2'''-кватертиофен-5-карбоновой кислоты (17d)**



Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Таблица 2.3, Приложение А, Таблица А.3–А.4).  $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{S}_4$ . Найдено: С 64.27%, Н 6.38%. Вычислено: С

64.16%, Н 6.47%.

**Этиловый эфир 5-бифенил-4-ил-4-децилтиофен-2-карбоновой кислоты (20)**



ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1709 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

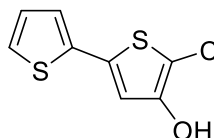
Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.:  $J/\text{Гц}$ : 0.87 (т., 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1.23-1.32 (м., 14H, 7 $\text{CH}_2$ ); 1.39 (т.,  $^3J=7.1$  Гц, 3H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 1.58-1.66 (м., 2H,  $\text{ThCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{H}_{17}$ ); 2.67 (т.,  $^3J=7.8$  Гц, 2H,  $\text{ThCH}_2\text{C}_9\text{H}_{19}$ ); 4.36 (к.,  $^3J=7.2$  Гц, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 7.35-7.39 (м., 1H, 4'-Ph); 7.44-7.52 (м., 4H, 2,3,5,6-Ph); 7.62-7.69 (м., 5H, 2',3',5',6'-Ph, Th-3-H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 14.10 ( $\text{CH}_3$ ); 14.41 ( $\text{CH}_3$ ); 22.68, 28.70, 29.34, 29.37, 29.56, 29.61, 29.64,

30.80, 31.91 ( $9\text{CH}_2$ ); 61.70 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 127.07 (3,5-Ph); 127.33 (3',5'-Ph); 127.64 (4'-Ph); 128.89 (2',6'-Ph); 129.65 (2,6-Ph); 131.33 (5-Th); 132.82 (2-Th); 135.54 (3-Th); 139.77(4-Ph); 140.36 (1-Ph); 141.04 (1'-Ph); 144.90 (4-Th); 162.44 (C=O).

$\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{S}$ . Найдено: С 77.72%, Н 8.13%. Вычислено: С 77.63%, Н 8.09%.

### Методика синтеза этил 4-гидрокси-2,2'-битиофен-5-карбоксилата (23)

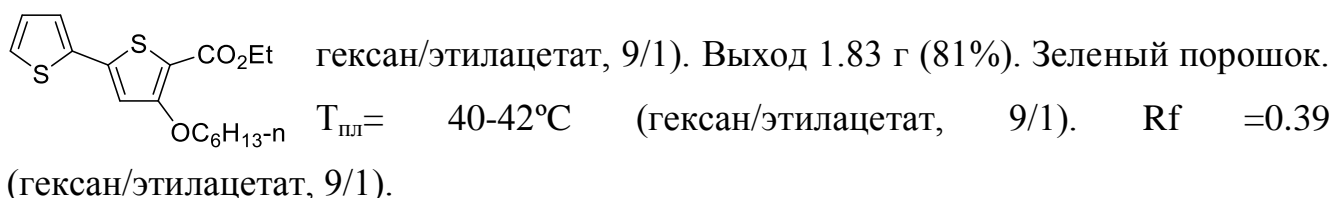
2.2 мл (20 ммоль) этилтиогликолята добавляют к раствору этилата натрия, приготовленному из 0.92 г (40 ммоль) натрия и 75 мл безводного этанола. Реакционную смесь оставляют при перемешивании в течение 15 мин в атмосфере азота. Раствор 4.0 г (18 ммоль) соединения **91** в 5 мл абсолютного этанола прикапывают к реакционной смеси и перемешивают 1,5 ч в инертной атмосфере азота. Реакционную смесь концентрируют в вакууме, растворяют в 150 мл воды и подкисляют при охлаждении 2М HCl до pH 3-4. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой до pH 7. После перекристаллизации из метанола получают 2.2 г (49%) белого порошка.  $T_{\text{пл}} = 70-71^\circ\text{C}$  (метанол).



Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Таблица 2.3, Приложение А, Таблица А.3–А.4).  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}_2$ . Найдено: С 52.06 %, Н 4.03%. Вычислено: С 51.95%, Н 3.96%.

### Методика синтеза этил 4-(гексилокси)-2,2'-битиофен-5-карбоксилата (24)

Третбутилат калия (0.86 г, 7.7 ммоль) добавляют к раствору 1.7 г (6.7 ммоль) соединения **23** в 14 мл безводного DMSO в атмосфере азота. Спустя 15 мин к реакционной смеси прикапывают 1.56 г (7.2 ммоль) 1-иодгексана и оставляют при перемешивании в инертной атмосфере в течение 4-х часов. По истечение времени реакционную массу выливают в воду со льдом. Продукт экстрагируют дихлорметаном (4×25 мл). Органические фракции объединяют и промывают насыщенным раствором соли, сушат над  $\text{MgSO}_4$  и концентрируют в вакууме. Продукт очищают колоночной хроматографией (силикагель,

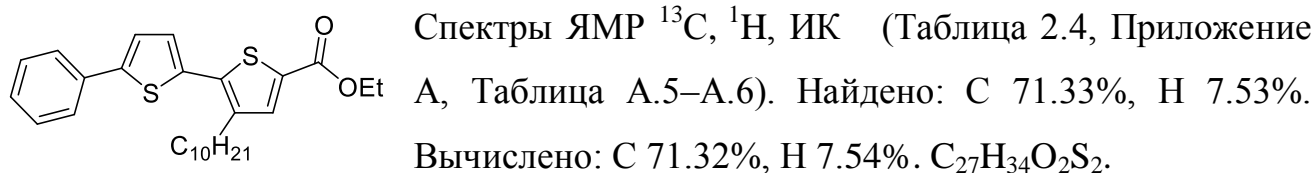


Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Таблица 2.3, Приложение А, Таблица А.3–А.4).  
 $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{S}_2$ . Найдено: С 60.38%, Н 6.61%. Вычислено: С 60.32%, Н 6.55%.

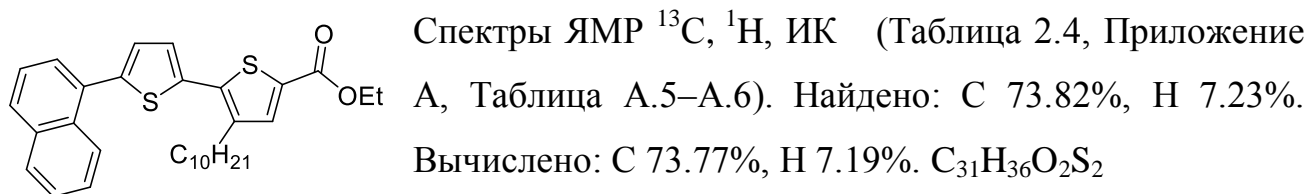
### Общий метод синтеза этиловых эфиров 3-децил-5'-арил-2,2'- битиофен-5- карбоновых кислот (16n-q)

Смесь эфира битиофенкарбоновой кислоты **16d** (2.0 г, 5.3 ммоль),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0.61 г, 0.53 ммоль), ацетат калия (1.0 г, 10.6 ммоль) и соответствующего арилгалагенида (5.5 ммоль) нагревают при  $T=130^{\circ}\text{C}$  в токе азота в течение указанного времени. Затем реакцию массу охлаждают до комнатной температуры, выливают в 30 мл воды и экстрагируют хлористым метиленом ( $3 \times 20$  мл). Сушат над  $\text{MgSO}_4$  и концентрируют. Очищают колоночной хроматографией на силикаге используя в качестве элюента гексан/ $\text{EtOAc}$ , 20/1.

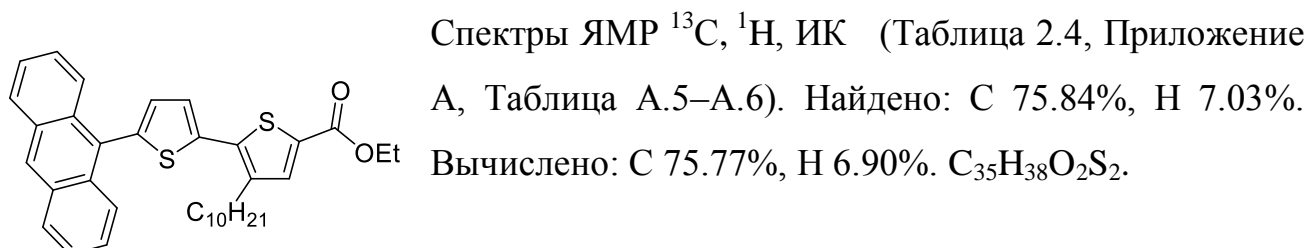
#### Этиловый эфир 3-децил-5'-фенил-2,2'-битиофен-5-карбоновой кислоты (29d)



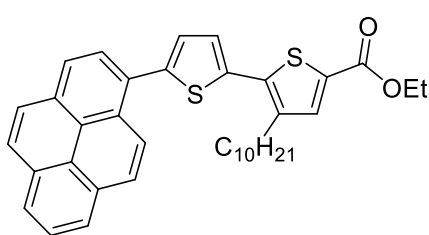
#### Этиловый эфир 3-децил-5'-(1-нафтил)-2,2'-битиофен-5-карбоновой кислоты (30d)



#### Этиловый эфир 5'-(9-антрил)-3-децил-2,2'-битиофен-5-карбоновой кислоты (31d)



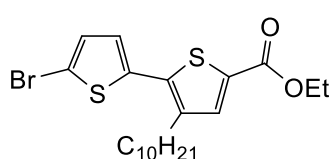
### Этиловый эфир 3-децил-5'-пирен-1-ил-2,2'-бителиофен-5-карбоновой кислоты (32d)



Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Таблица 2.4, Приложение А, Таблица А.5–А.6). Найдено: С 76.86%, Н 6.69%.  
Вычислено: С 76.78%, Н 6.62%.  $\text{C}_{37}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{S}_2$ .

### Синтез этил 5'-бром-3-децил-2,2'-бителиофен-5-карбоксилата (33d)

Смесь эфира бителиофенкарбоновой кислоты **16d** (2.45 г, 6.5 ммоль), NBS(1.21 г, 6.8 ммоль) и 20 мл ДМФ оставляют при перемешивании на 7 ч. По истечении времени реакции добавляю 50 мл воды, продукт экстрагируют этилацетатом (20мл×3). Объединенные органические фракции промывают водой, сушат над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и концентрируют. Продукт **33d** очищают колоночной хроматографией на силикаге используя в качестве элюента гексан/ $\text{EtOAc}$ , 20/1.



Выход: 2.43 г (82%),  $R_f=0.50$  (силикагель, гексан/ $\text{EtOAc}$ , 20/1), коричневый порошок.  $T_{пл}=30-32^\circ\text{C}$ . ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1711 ( $\text{C=O}$ ).

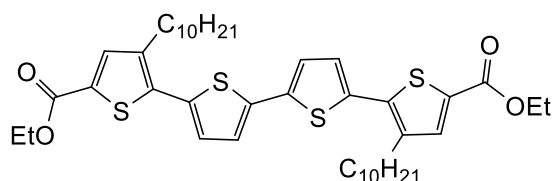
Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.;  $J/\text{Гц}$ : 0.88 (т.,  $^3J=6.8$  Гц, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1.25-1.34 (м., 14H, 7 $\text{CH}_2$ ); 1.37 (т.,  $^3J=7.0$  Гц, 3H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 1.58-1.66 (м., 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{H}_{17}$ ); 2.69 (т.,  $^3J=7.8$  Гц, 3H, 2H,  $\text{CH}_2\text{C}_9\text{H}_{19}$ ); 4.34 (к.,  $^3J=7.1$  Гц, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 6.92 (д.,  $^3J=3.9$  Гц, 1H, Th-3'-H); 7.02 (д.,  $^3J=3.9$  Гц, 1H, Th-4'-H); 7.59 (с., 1H, Th-4-H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 14.09 ( $\text{CH}_3$ ); 14.36( $\text{COCH}_2\text{CH}_3$ ); 22.70, 29.21, 29.33, 29.40, 29.45, 29.55, 29.61, 30.45, 31.93 (9 $\text{CH}_2$ ); 61.22 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 113.38 (5'-Th); 137.20 (3'-Th); 130.45 (4'-Th); 131.48 (2-Th); 135.69 (4-Th); 136.61 (5-Th); 136.77 (2'-Th); 140.64 (3-Th); 162.05 ( $\text{C=O}$ ).

Найдено: С 55.25%, Н 6.43%. Вычислено: С 55.13%, Н 6.39%.  $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{BrO}_2\text{S}_2$

Синтез этил 3-децил-2,2':5',2'':5'',2'''-кватертиофен-5-карбоксилата (17d) и этил 3,3'''-дидецил-2,2':5',2'':5'',2'''-кватертиофен-5,5'''-дикарбоксилата (34d)

Смесь этил 5'-бром-3-децил-2,2'-битиофен-5-карбоксилата (**33d**) (1.53 г, 3.3 ммоль),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0.38 г, 0.33 ммоль), ацетат калия (0.66 г, 6.6 ммоль) и битиофена (0.60 г, 3.3 ммоль) нагревают при  $T=130^\circ\text{C}$  в токе азота в течение 20 ч. Затем реакционную массу охлаждают до комнатной температуры, выливают в 30 мл воды и экстрагируют хлористым метиленом ( $3 \times 20$  мл). Сушат над  $\text{MgSO}_4$  и концентрируют. Очищают колоночной хроматографией на силикаге используя в качестве элюента гексан/ $\text{CHCl}_3$ , 9/1. Получают 0.46 г (25.5%) соединения **17d** и 0.48 г (19%) соединения **34d**

**Этил 3,3'''-дидецил-2,2':5',2'':5'',2''':5'''-кватертиофен-5,5'''-дикарбоксилата (34d)**



ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1712 ( $\text{C}=\text{O}$ ).  $R_f=0.19$  (гексан/ $\text{CHCl}_3$ , 9/1) Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.;  $J/\text{Гц}$ : 0.87 (т.,  $^3J=6.8$  Гц, 6H,  $2\text{CH}_3$ ); 1.26-1.36 (м., 28H,  $14\text{CH}_2$ ); 1.38 (т.,  $^3J=7.0$  Гц, 6H,  $2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 1.62-1.70 (м., 4H,  $2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{H}_{17}$ ); 2.77 (т.,  $^3J=7.8$  Гц, 4H,  $2\text{CH}_2\text{C}_9\text{H}_{19}$ ); 4.35 (к.,  $^3J=7.2$  Гц, 4H,  $2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 7.12 (д.,  $^3J=3.7$  Гц, 2H, 2Th-3'-H); 7.15 (д.,  $^3J=3.7$  Гц, 2H, 2Th-4'-H); 7.62(с., 2H, 2Th-4-H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 14.11 ( $2\text{CH}_3$ ); 14.38 ( $2\text{COCH}_2\text{CH}_3$ ); 22.70, 29.35, 29.39, 29.43, 29.45, 29.58, 29.62, 30.37 ( $18\text{CH}_2$ ); 61.20 ( $2\text{COCH}_2\text{CH}_3$ ); 124.39 (3'-Th); 127.62 (4'-Th); 130.89 (2-Th); 134.59 (2'-Th); 135.94 (4-Th); 137.31 (5'-Th); 137.68 (3-Th); 140.27 (5-Th); 162.11 (CO).

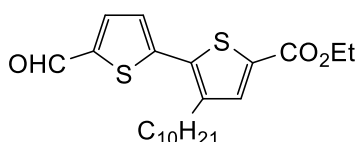
Найдено: С 66.93%, Н 7.81%. Вычислено: С 66.80%, Н 7.74%.  $\text{C}_{42}\text{H}_{58}\text{O}_4\text{S}_4$

**Общая методика синтеза этиловых эфиров 5'-формил-2,2'-битиофен-5-карбоновых кислот (35b,d)**

$\text{POCl}_3$  (22.5 ммоль) добавляют по каплям к безводному ДМФ (4 мл) при  $0^\circ\text{C}$ . Полученную смесь оставляют еще на 30 мин при той же температуре. Раствор эфира **16b,d** (2.25 ммоль) в ДМФ (1 мл) медленно добавляют к реагенту Вильсмейера и нагревают при  $90-95^\circ\text{C}$  в течение 4-х часов. Затем реакционную массу выливают на смесь льда (20г) с водой (50 мл) и экстрагируют этилацетатом

(3 × 20 мл). Объединенные органические фракции промывают насыщенным раствором ацетата натрия и сушат над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Растворитель удаляют под вакуумом. Продукт очищают колоночной хроматографией (силикагель, EtOAc/гексан, 1/9).

**Этиловый эфир 3-децил-5'-формил-2,2'-битиофен-5-карбоновой кислоты (35d)**

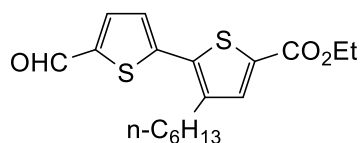


Выход: 0.68 г (75%), R<sub>f</sub>=0.53 (колоночная хроматография, EtOAc/гексан, 1/9), T<sub>пл</sub>=47-50<sup>0</sup>С, желтый порошок. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1706(C=O), 1661(CHO).

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.; J/Гц: 0.88 (т., <sup>3</sup>J=6.8 Гц, 3H, CH<sub>3</sub>); 1.26-1.34 (м., 14H, 7CH<sub>2</sub>); 1.39 (т., <sup>3</sup>J=7.1 Гц, 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.62-1.70 (м., 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>); 2.79 (т., <sup>3</sup>J=7.8 Гц, 3H, 2H, CH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>); 4.36 (к., <sup>3</sup>J=7.1 Гц, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 7.29(д., <sup>3</sup>J=4.1 Гц, 1H, Th-3'-H); 7.64 (с., 1H, Th-4-H); 7.72 (д., <sup>3</sup>J=4.1 Гц, 1H, Th-4'-H); 9.91 (с., 1H, Th-4-H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м.д.: 14.13, 14.34 (CH<sub>3</sub>); 22.69, 29.32, 29.41, 29.44, 29.53, 29.59, 30.26, 31.90 (9CH<sub>2</sub>); 61.47 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 127.38 (3'-Th); 132.77 (2,5-Th); 135.99 (4-Th); 136.56 (4'-Th); 142.28 (2'-Th); 143.57 (5'-Th); 144.87 (3-Th); 161.83 (CO<sub>2</sub>Et); 182.71(CHO).

Найдено: С 65.10%, Н 7.51%. Вычислено: С 64.99%, Н 7.44%. C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>

**Этил-5'-формил-3-гексил-2,2'-битиофен-5-карбоксилат (35b)**



Выход: 0.49 г. (63%) R<sub>f</sub>=0.50 (колоночная хроматография, EtOAc/гексан, 1/9),

T<sub>пл</sub>= 52-54<sup>0</sup>С; желтый порошок.

ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1715 (CH=O), 1668 (-C=O).

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.; J/Гц: 0.89 (т., <sup>3</sup>J=6.9 Гц, 3H, CH<sub>3</sub>); 1.28-1.32 (м., 4H,) 1.39 (т., <sup>3</sup>J=7.2 Гц 3H OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.62-1.70 (м., 2H, ThCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>); 2.79 (т., <sup>3</sup>J=7.8 Гц, 2H, ThCH<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>); 4.36 (к., <sup>3</sup>J=7.0 Гц, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 7.30 (д., <sup>3</sup>J=3.9 Гц, 1 H, Th-3'-H); 7.64 (с, 1H, Th-4-H); 7.73 (д, 1H, <sup>3</sup>J=3.9 Гц Th-4'-H); 9.92 (с, 1H. CHO)

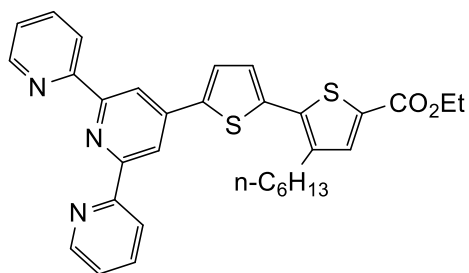


Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 14.03 ( $\text{CH}_3$ ); 14.33( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 22.56, 29.10, 29.58, 30.23, 30.58 ( $5\text{CH}_2$ ); 61.45 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 127.39 (3'-Th); 132.83 (2-Th); 135.97 (4-Th); 135.99 (5-Th); 136.50 (4'-Th); 142.28 (2'-Th); 143.62 (3-Th); 144.86(5'-Th); 161.83 ( $\text{CO}$ ); 182.66 ( $\text{CHO}$ ).

Найдено: С 61.65%, Н 6.39%. Вычислено: С 61.68%, Н 6.33%.  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{S}_2$

### Этил-3-гексил-5'-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)-2,2'-бифтиофен-5-карбоксилат (40b)

К соединению **35b** (9.0 ммоль) и 9.18 г оксида алюминия в 20 мл абсолютного ТГФ добавляют 9.0 ммоль ацетилпиридина и оставляют при перемешивании в течение 50 часов. Затем приливают раствор 9.0 ммоль 1- [2-оксо-2- (пиридин-2-ил) этил] пиридиный йодида (**22**), 90 ммоль ацетата аммония в 35 мл абсолютного этилового спирта. Смесь кипятят в течение 4-х часов. Растворитель упаривают на ротаторном испарителе. Остаток растворяют в хлороформе, оксид алюминия отфильтровывают и промывают хлороформом (60 мл). Органический экстракт промывают насыщенным раствором соли, сушат ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) и концентрируют. Продукт очищают градиентной флэш-хроматографией



(1 – хлороформ, 2- этилацетат).

Выход: 4.31 г (87%)

$T_{\text{пл}} = 131-132\text{ }^\circ\text{C}$ ; желтый порошок.

ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1700 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.;  $J/\text{Гц}$ : 0.90 (т,  $^3J=7.0$  Гц, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1.31-1.47 (м., 6H,  $3\text{CH}_2$ ) 1.39 (т.,  $^3J=7.1$  Гц, 3H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 1.65-1.73 (м., 2H,  $\text{ThCH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_9$ ); 2.82 (т.,  $^3J=7.8$  Гц, 2H,  $\text{ThCH}_2\text{C}_5\text{H}_{11}$ ); 4.36 (к.,  $^3J=7.1$  Гц, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 7.24 (д.,  $^3J=3.9$  Гц, 1 H, Th-3'-H); 7.33-7.37 (м., 2H, terPy- 5,5''-H), 7.65 (с, 1H, Th-4-H); 7.72 (д, 1H,  $^3J=3.9$  Гц Th-4'-H); 7.87 (м., 2H, terPy-4,4''-H), 8.63 (м., 2H, terPy-3,3''-H), 8.67 (с., 2H, terPy-3',5'-H), 8.73 (м., 2H, terPy-6,6''-H).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 14.07 ( $\text{CH}_3$ ); 14.37( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 22.59, 29.11, 29.41, 30.29, 31.64 ( $5\text{CH}_2$ ); 61.21 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 116.84 (3',5'-terPy), 121.35 (5,5''-terPy),

123.96 (4,4''-terPy); 126.30 (3'-Th); 127.87 (4'-Th); 131.14 (2-Th); 135.91(4-Th); 136.86(3,3''-terPy); 136.88 (5-Th); 137.37 (3-Th); 140.57 (5'-Th); 142.57 (2'-Th); 142.8 (2,2''-terPy); 149.14 (6,6''-terPy); 155.94 (2',6'-terPy); 156.18 (4'-terPy); 162.12 (CO).

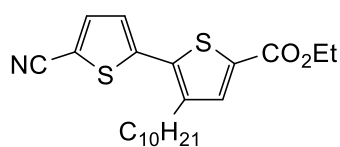
Найдено: С 69.35%, Н 5.64%, N 7.60%. Вычислено: С 69.41%, Н 5.64%, N 7.59%.  $C_{32}H_{31}N_3O_2S_2$

### Методика синтеза этилового эфира 3-децил-5'-циано-2,2'-битиофен-5-карбоновой кислоты (36d).

Синтез соединения **36d** был проведен по аналогии с методикой [148].

К раствору эфира битиофенкарбоновой кислоты **35d** (0.50 г, 1.23 ммоль) в 5 мл тетрагидрофурана добавляют 5 мл водного аммиака (28% раствор), иод (1.25 г, 4.9 ммоль) и оставляют при перемешивании на сутки. Приливают 10% раствор  $Na_2S_2O_3$  до обесцвечивания реакционной смеси ( $\approx 5$  мл). Продукт экстрагируют диэтиловым эфиром (5мл $\times$ 3). Объединенные органические фракции сушат над сульфатом натрия, растворитель упаривают, продукт очищают колоночной хроматографией (силикагель, EtOAc/гексан, 1/9).

### Этиловый эфир 3-децил-5'-циано-2,2'-битиофен-5-карбоновой кислоты (36d)



Выход: 0.41 г (83%),  $R_f=0.71$  (колоночная хроматография, EtOAc/гексан, 1/9),  $T_{пл}=43-45^{\circ}C$ , желтый порошок. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1707(C=O), 2223 (C $\equiv$ N).

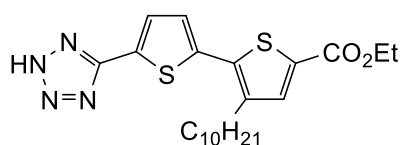
Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.;  $J/\Gamma$ : 0.86 (т.,  $^3J=6.8$  Гц, 3H,  $CH_3$ ); 1.24-1.30 (м., 14H, 7 $\underline{CH}_2$ ); 1.37 (т.,  $^3J=7.1$  Гц, 3H,  $OCH_2CH_3$ ); 1.58-1.66 (м., 2H,  $CH_2CH_2C_8H_{17}$ ); 2.71 (т.,  $^3J=7.8$  Гц, 3H, 2H,  $\underline{CH}_2C_9H_{19}$ ); 4.34 (к.,  $^3J=7.1$  Гц, 2H,  $OCH_2CH_3$ ); 7.15 (д.,  $^3J=3.8$  Гц, 1H, Th-4'-H); 7.57 (д.,  $^3J=3.8$  Гц, 1H, Th-3'-H); 7.62 (с., 1H, Th-4-H); Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м.д.: 14.07, 14.27 ( $\underline{CH}_3$ ); 22.63, 29.26, 29.31, 29.35, 29.37, 29.47, 29.52, 30.27, 31.84 (9 $\underline{CH}_2$ ); 61.45 ( $OCH_2CH_3$ ); 109.83 (5'-Th); 113.76 (C $\equiv$ N); 126.55 (3'-Th); 132.92 (2-Th); 134.54 (5-Th); 135.73 (2'-Th); 137.65 (4-Th); 142.19 (3-Th); 142.35 (4'-Th); 161.65 ( $\underline{CO}_2Et$ ).

Найдено: С 65.55%, Н 7.33%, N 3.54%. Вычислено: С 65.47%, Н 7.24%, N 3.47%.  
 $C_{22}H_{29}NO_2S_2$

**Этиловый эфир 3-децил-5'-(2Н-тетразол-5-ил)-2,2'-битиофен-5-карбоновой кислоты (37d)**

Синтез соединения **37d** был проведен по аналогии с методикой [28].

Смесь нитрила **36d** (0.87 ммоль), хлорида аммония (0.09 г, 1.75 ммоль) и безводного диметилформамида (1 мл) нагревают до 50-55<sup>0</sup>С и при перемешивании порционно добавляют азид натрия (0.11 г, 1.75 ммоль). Температуру реакции поднимают до 95-100<sup>0</sup>С и выдерживают в течение 3-х часов. Затем охлаждают, добавляют 10 мл 3-5% раствора соляной кислоты, образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают до нейтральной среды и сушат в вакуумном эксикаторе над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Эфир **37d** перекристаллизовывают из этанола.



Выход: 0.34 г (86%),  $T_{пл}=103-105^0C$   
 (перекристаллизация из этанола), желтый порошок. ИК  
 спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1693(C=O), 3100-3300 (NH)

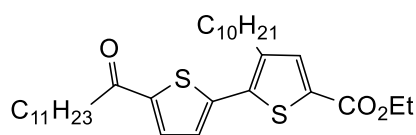
Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.; J/Гц: 0.82 (м., 3H, CH<sub>3</sub>); 1.19-1.35 (м., 14H, 7CH<sub>2</sub>); 1.39 (т., <sup>3</sup>J=7.1 Гц, 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.58-1.65 (м., 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>); 2.75 (т., <sup>3</sup>J=7.6 Гц, 3H, 2H, CH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>); 4.38 (к., <sup>3</sup>J=7.1 Гц, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 7.26 (д., <sup>3</sup>J=3.8 Гц, 1H, Th-4'-H); 7.64 (с., 1H, Th-4-H); 7.96 (д., <sup>3</sup>J=3.8 Гц, 1H, Th-3'-H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 14.03, 14.26 (CH<sub>3</sub>); 22.61, 29.25, 29.36, 29.38, 29.40, 29.48, 29.53, 30.24 (9CH<sub>2</sub>); 61.81 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 125.61 (5'-Th); 125.63(5-Th); 127.81 (3'-Th); 130.06 (2'-Th); 131.64 (4-Th); 136.18 (2-Th); 136.46 (3-Th); 139.67 (5-tetrazol); 141.57 (4'-Th); 162.72 (CO<sub>2</sub>Et).

Найдено: С 59.23%, Н 6.84%, N 12.60%. Вычислено: С 59.16%, Н 6.77%, N 12.54%.  $C_{22}H_{30}N_4O_2S_2$

**Синтез этил 3-децил-5'-додеканоил-2,2'-битиофен-5-карбоксилата (41d)**

Смесь 1.74 г (8.7 ммоль) лауриновой кислоты, 1.25 мл (17.4 ммоль) тионил хлорида и 5 мкл ДМФ в качестве катализатора нагревают 2.5 ч при 50 °С. Затем избыток тионил хлорида отгоняют под вакуумом. К полученному хлорангидриду в 15 мл безводного хлорбензола добавляют этиловый эфир 3-децил -2,2'-битиофен-5-карбоновой кислоты **16d** (7.9 ммоль) и при охлаждении льдом с водой и интенсивном перемешивании прикапывают SnCl<sub>4</sub> (0.950, 7.9 ммоль). Реакционную смесь выдерживают при охлаждении еще 1 ч, затем 4.5 ч при комнатной температуре. Добавляют медленно 5 мл 2М HCl. Продукт экстрагируют бензолом. Органический слой промывают водой и раствором NaHCO<sub>3</sub>, сушат над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Растворитель удаляют под вакуумом. Продукт **41d** очищают колоночной хроматографией (силикагель, гексан/EtOAc в качестве элюента, 20/1).

#### Этил 3-децил-5'-додеканоил-2,2'-битиофен-5-карбоксилат (**41d**)



Выход 2.4 г (62%), R<sub>f</sub> = 0.33 (силикагель, гексан/EtOAc в качестве элюента, 20/1), желтый порошок, T<sub>пл</sub>=33-36 °С. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1664 (C=O), 1712 (CO<sub>2</sub>Et).

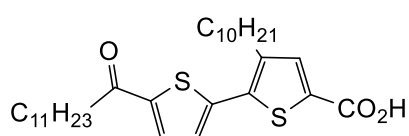
Спектр ЯМР <sup>1</sup>H(CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.; J/Гц: 0.88 (т., <sup>3</sup>J=6.8 Гц, 6H, 2CH<sub>3</sub>); 1.26-1.37 (м., 30H, 15CH<sub>2</sub>); 1.38 (т., <sup>3</sup>J=7.1 Гц, 3 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.61-1.69 (м, 2H, ThCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>); 1.72-1.79 (м., 2H, 2-ThCOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>); 2.78 (т., 2H, <sup>3</sup>J=7.1 Гц, Th-CH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>); 2.88 (т., <sup>3</sup>J=7.4 Гц, 2H, Th-COCH<sub>2</sub>C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>); 4.36 (к., <sup>3</sup>J=7.2 Гц, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 7.20 (д., <sup>3</sup>J=3.9 Гц, 1H, Thi-3'-H); 7.63(с., 1H, Th-4-H); 7.64 (д., <sup>3</sup>J=3.9 Гц, 1H, Th-4'-H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м.д.: 14.07 (C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>CH<sub>3</sub>, COC<sub>10</sub>H<sub>20</sub>CH<sub>3</sub>), 14.40 (COCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 22.70, 24.89, 29.33, 29.35, 29.39, 29.43, 29.45, 29.49, 29.51, 29.56, 29.60, 29.64, 30.30, 31.91, 31.93, 39.26 (19CH<sub>2</sub>), 61.36 (CO-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 127.31 (3'-Th), 131.88 (4-Th), 132.67 (5-Th), 135.94 (4'-Th), 136.54 (2-Th), 141.70 (2'-Th), 143.00 (3-Th), 144.44 (5'-Th), 161.94 (CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 193.31 (C=O).

Найдено: С 70.73%, Н 9.39%. Вычислено: С 70.66%, Н 9.34%. C<sub>33</sub>H<sub>52</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>

#### Синтез 3-децил-5'-додеканоил-2,2'-битиофен-5-карбоновой кислоты (**44d**)

Смесь эфира **41d** 2.81 г (5.0 ммоль) и гидрооксида калия 1.12 г (20.0 ммоль) в 6 мл этанола кипятят в течение 4 ч. Этанол удаляют при пониженном давлении. К остатку добавляют 8 мл воды и 5 мл 2 М соляной кислоты. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из метанола.

### 3-децил-5'-додеканоил-2,2'-битиофен-5-карбоновая кислота (**44d**)



Выход 2.2 г (82%), желтый порошок (этанол),  
 $T_{пл}=175-177^{\circ}\text{C}$ . ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1668 (C=O),  
 2500-3460 (O-H).

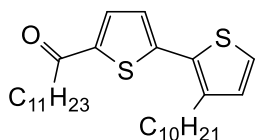
Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.:  $J/\text{Гц}$ : 0.83-0.89 (м., 6H,  $2\text{CH}_3$ ); 1.18-1.33 (м., 30H,  $15\text{CH}_2$ ); 1.51 (уш., с., 2H,  $\text{ThCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{H}_{17}$ ); 1.68-1.71 (м., 2H,  $2\text{-ThCOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_9\text{H}_{19}$ ); 2.59 (уш. с., 2H,  $\text{Th-CH}_2\text{C}_9\text{H}_{19}$ ); 2.78-2.81 (м., 2H,  $\text{Th-COCH}_2\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ ); 7.03 (уш. с., 1H,  $\text{Thi-3'-H}$ ); 7.46 (уш., с., 1H,  $\text{Th-4-H}$ ); 7.52 (уш. с., 1H,  $\text{Th-4'-H}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 14.13 ( $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{CH}_3$ ,  $\text{COC}_{10}\text{H}_{20}\text{CH}_3$ ), 22.71, 24.73, 29.39, 29.45, 29.53, 29.59, 29.70, 30.16, 31.94, 39.12 ( $19\text{CH}_2$ ); 126.89 (3'-Th); 131.75 (4'-Th); 133.90 (5-Th); 135.93 (2-Th); 136.54 (4-Th); 141.64 (2'-Th); 143.10 (5'-Th), 143.96 (3-Th), 166.95 ( $\text{CO}_2\text{H}$ ), 193.09 (C=O).

Найдено: С 69.81%, Н 9.01 %. Вычислено: С 69.88%, 9.08Н %.  $\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{O}_3\text{S}_2$

### Метод синтеза 1-(3'-децил-2,2'-битиен-5-ил)додекан-1-он (**45d**)

Смесь кислоты **44d** 2.10 г (3.9 ммоль), 5.6 мл хинолина и 0.12 г (2.0 ммоль) меди нагревают при  $225^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч. Прилили 7 мл 15% соляной кислоты и оставили при перемешивании на 30 мин. Затем продукт проэкстрагировали хлористым метиленом ( $10\times 3$ ). Экстракт промыли водой. Очищали колоночной хроматографией используя в качестве элюента гексан-EtOAc и перекристаллизовывают из этанола.

### 1-(3'-децил-2,2'-битиен-5-ил)додекан-1-он (**45d**)



Выход 1.2 г (62%), желтый порошок (этанол),  $T_{пл}=49-52^{\circ}\text{C}$ .

ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1649 (C=O).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.:  $J/\text{Гц}$ : Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ ),

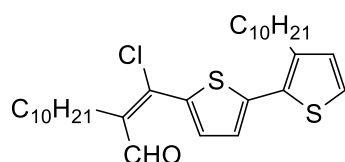
$\delta$ , м.д.;  $J/\text{Гц}$ : 0.88 (т.,  $^3J=6.8$  Гц, 6H, 2CH<sub>3</sub>); 1.26-1.38 (м., 30H, 15CH<sub>2</sub>); 1.59-1.68 (м, 2H, ThCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>); 1.72-1.79 (м., 2H, 2-ThCOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>); 2.80 (т.,  $^3J=7.8$  Гц, 2H, Th-CH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>); 2.87 (т.,  $^3J=7.4$  Гц, 2H, Th-COCH<sub>2</sub>C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>); 6.95 (д.,  $^3J=5.1$  Гц, 1H, Th-4'-H); 7.12 (д.,  $^3J=4.0$  Гц, 1H, Th-3-H); 7.23 (д.,  $^3J=5.1$  Гц, 1H, Th-5'-H); 7.63(д.,  $^3J=4.0$  Гц, 1H, Th-4-H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 14.13 (2CH<sub>3</sub>); 22.70, 24.99, 29.34, 29.35, 29.40, 29.45, 29.46, 29.48, 29.51, 29.52, 29.59, 29.61, 29.63, 29.64, 30.50, 31.91, 31.92, 39.15 (19CH<sub>2</sub>); 125.13 (3-Th); 126.13 (5'-Th); 129.91(4'-Th); 130.48 (4-Th); 132.05(2-Th); 141.39(2'-Th); 143.06(5-Th); 144.67(3'-Th); 193.42 (C=O).

Найдено: С 73.84%, Н 9.99%. Вычислено: С 73.71%, Н 9.90%. C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>OS<sub>2</sub>

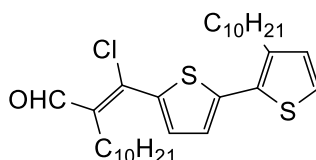
**Общий метод синтеза (2Z,E)-3-хлор-2-децил-3-(3'-децил-2,2'-битиен-5-ил)акриальдегида (46d) и этилового эфира 5'-[(1E,Z)-1-хлор-2-формилдодек-1-ен-1-ил]-3-децил-2,2'-битиофен-5-карбоновой кислоты (42d)**

0.75 мл POCl<sub>3</sub> (8.2 ммоль) добавляют по каплям к безводному ДМФ (8 мл) при 0°C. Полученную смесь оставляют еще на 30 мин при той же температуре. Раствор кетона **45d** или эфира **41d** (1.9 ммоль) в ДМФ (2 мл) медленно добавляют к реагенту Вильсмейера и нагревают при 60-65°C в течение 5-ти часов. Затем реакционную массу выливают на смесь льда (20 г) с водой (70 мл) и экстрагируют этилацетатом (3 × 10 мл). Объединенные органические слои промывают насыщенным раствором ацетата натрия и сушат над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Растворитель удаляют под вакуумом. Продукт очищают колоночной хроматографией.

**(2Z,E)-3-хлор-2-децил-3-(3'-децил-2,2'-битиен-5-ил)акриальдегид (46d)**



**E- 46d**



**Z-46d**

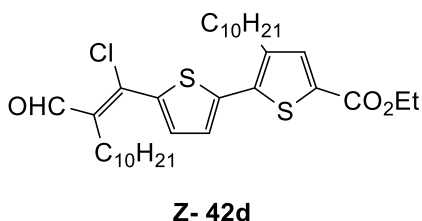
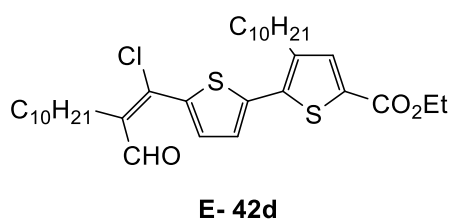
Выход: 0.61г (60%), Rf=0.58, 0.60 (силикагель, гексан/EtOAc, 20/1), желтое масло. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1579 (C=C), 1671 (C=O). Z/E 19/81

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.;  $J/\text{Гц}$ : **E-(46d)**: 0.86-0.90 (м., 6H, 2CH<sub>3</sub>); 1.25-1.68(м., 32H, 16CH<sub>2</sub>); 2.55-2.59 (м, 2H, =C-CH<sub>2</sub>-); 2.75-2.79 (м., 2H, -

$\text{CH}_2\text{C}_9\text{H}_{19}$ ); 6.96 (д.,  $^3J=5.1$  Гц, 1H, Th-4'-H); 7.04 (д.,  $^3J=3.7$  Гц, 1H, Th-3-H); 7.12 (д.,  $^3J=3.7$  Гц, 1H, Th-4-H); 7.23 (д.,  $^3J=5.1$  Гц, 1H, Th-5'-H); 9.75 (с., 1 H, CHO); **Z-(46d)**: 0.86-0.90 (м., 6H,  $2\text{CH}_3$ ); 1.25-1.68 (м., 32H,  $16\text{CH}_2$ ); 2.63-2.66 (м., 2H,  $=\text{C}-\text{CH}_2-$ ); 2.75-2.79 (м., 2H,  $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_9\text{H}_{19}$ ); 6.97 (д.,  $^3J=5.1$  Гц, 1H, Th-4'-H); 7.14 (д.,  $^3J=3.8$  Гц, 1H, Th-3-H); 7.26 (д.,  $^3J=5.1$  Гц, 1H, Th-5'-H); 7.57 (д.,  $^3J=3.8$  Гц, 1H, Th-4-H); 10.36 (с., 1 H, CHO). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: **E-(46d)**: 14.14 ( $\text{CH}_3$ ); 22.70, 27.84, 28.72, 29.35, 29.38, 29.42, 29.44, 29.46, 29.49, 29.55; 29.58; 29.62; 29.68; 29.72; 29.76; 29.84; 30.57; 31.91 ( $18\text{CH}_2$ ); 125.03 (3-Th); 125.33 (5'-Th); 129.32 ( $\text{Cl}-\text{C}=\text{C}$ ); 130.36 (4'-Th); 131.98 ( $=\text{C}-\text{CHO}$ ); 132.93 (4-Th); 137.31 (2'-Th); 141.03 (2-Th); 141.32 (3'-Th); 142.20 (5-Th); 189.73 (CHO). **Z-(46d)**: 28.55, 28.30 ( $2\text{CH}_2$ ); 125.12 (3-Th); 125.75 (5'-Th); 130.47 (4'-Th); 135.05 (4-Th); 137.98 (2'-Th); 140.78 (2-Th); 141.08 (3'-Th); 145.87 (5-Th); 192.02 (CHO).

Найдено: С 69.61%, Н 8.91%. Вычислено: С 69.56%, Н 8.85%.  $\text{C}_{31}\text{H}_{47}\text{ClO}_2\text{S}_2$

**Этиловый эфир 5'-[(1E,Z)-1-хлор-2-формилдодек-1-ен-1-ил]-3-децил-2,2'-бистиофен-5-карбоновой кислоты (42d)**



Выход: 0.87г (76%),  
Rf=0.50, 0.40  
(силикагель,  
гексан/EtOAc, 20/1),

желтое масло. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1548 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1672 (CHO), 1711 (CO). Z/E

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.; J/Гц: **E-(42d)**: 0.86-0.90 (м., 6H,  $2\text{CH}_3$ ); 1.25-1.69 (м., 31H,  $14\text{CH}_2$ ,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 2.56-2.60 (м, 2H,  $=\text{C}-\text{CH}_2-$ ); 2.74-2.80 (м., 2H,  $-\text{CH}_2\text{C}_9\text{H}_{19}$ ); 4.33-4.39 (м., 2H.,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 7.13 (д.,  $^3J=3.9$  Гц, 1H, Th-3'-H); 7.15 (д.,  $^3J=3.9$  Гц, 1H, Th-4'-H); 7.64 (м., 1H, Th-4-H); 9.75 (с., 1 H, CHO); **Z-(42d)**: 0.86-0.90 (м., 6H,  $2\text{CH}_3$ ); 1.25-1.69 (м., 31H,  $14\text{CH}_2$ ,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 2.56-2.60 (м, 2H,  $=\text{C}-\text{CH}_2-$ ); 2.74-2.80 (м., 2H,  $-\text{CH}_2\text{C}_9\text{H}_{19}$ ); 4.33-4.39 (м., 2H.,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 7.22 (д.,  $^3J=3.9$  Гц, 1H, Th-3'-H); 7.56 (д.,  $^3J=3.9$  Гц, 1H, Th-4'-H); 7.64 (м., 1H, Th-4-H); 10.36 (с., 1 H, CHO). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: **E-(42d)**: 14.11 ( $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{CH}_3$ ,  $\text{COC}_{10}\text{H}_{20}\text{CH}_3$ ); 14.36 ( $\text{COCH}_2\text{CH}_3$ ); 22.70, 27.81, 28.74, 29.32, 29.35, 29.40, 29.42,

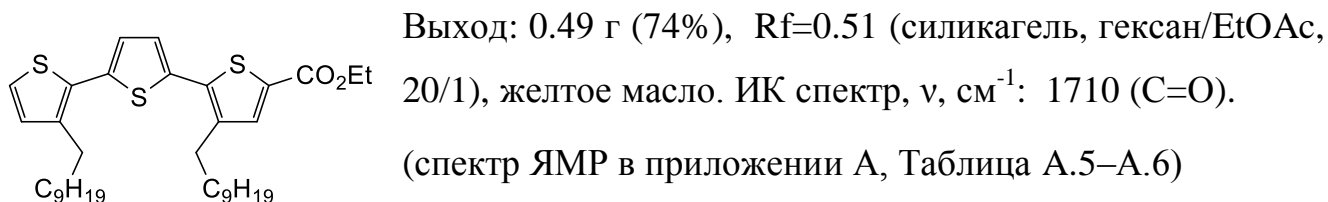
29.53, 29.55, 29.57, 29.59, 29.62, 29.75, 30.34, 31.91, 31.93 (18CH<sub>2</sub>); 61.36 (CO-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 126.41 (3'-Th); 132.14(Cl-C=); 132.77 (4-Th); 135.89 (4'-Th); 136.05 (=C-CHO); 138.70 (2-Th); 140.62 (2'-Th); 141.33 (5-Th); 141.99 (3-Th); 145.15 (5'-Th); 161.93 (CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>); 189.45 (CHO). **Z-(42d)**: 28.37, 28.59, 29.82, 30.37(4CH<sub>2</sub>); 126.82 (3'-Th); 131.75 (4-Th); 132.19 (Cl-C=); 135.95 (4'-Th); 136.12 (=C-CHO); 139.50 (2-Th); 139.99 (2'-Th); 140.15 (5-Th); 140.41 (3-Th); 143.00 (5'-Th); 191.81 (CHO).

Найдено: С 67.31%, Н 8.51%. Вычислено: С 67.24%, Н 8.46%. C<sub>34</sub>H<sub>51</sub>ClO<sub>3</sub>S<sub>2</sub>

**Общий метод синтеза этилового эфира 3,3''-дидецил-2,2':5',2''-тертиофен-5-карбоновой кислоты (47d) и диэтилового эфира 3,3''-дидецил-2,2':5',2''-тертиофен-5,5''-дикарбоновой кислоты (43d)**

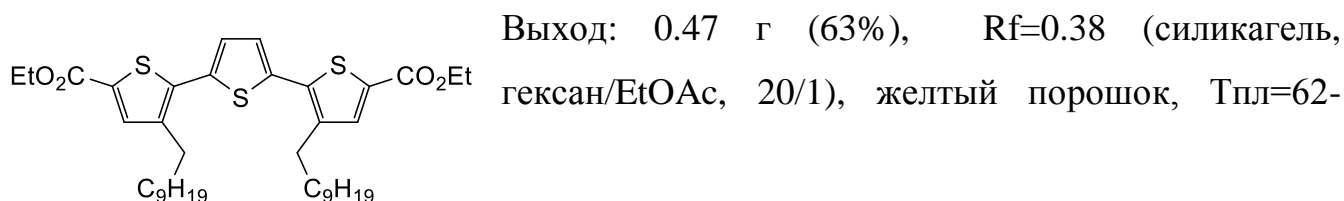
К раствору этилата натрия (0.09 г, 1.3 ммоль), этилового эфира меркаптоуксусной кислоты (0.15 мл, 1.3 ммоль) в 4 мл этанола добавляют акриальдегид **46d** или эфир **42d** (1.1 ммоль) в 0.5 мл безводного ТГФ. Смесь кипятят в течение 4-х часов. Растворитель упаривают на ротаторном испарителе; полученный остаток растворяют в 7 мл воды и 15 мл этилацетата. Органический экстракт промывают насыщенным раствором соли, сушат (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) и концентрируют. Продукт очищают колоночной хроматографией на силикагеле.

**Этиловый эфир 3,3''-дидецил-2,2':5',2''-тертиофен-5-карбоновой кислоты (47d)**



Найдено: С 70.02%, Н 8.71%. Вычислено: С 69.95%, Н 8.72%. C<sub>35</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

**Диэтиловый эфир 3,3''-дидецил-2,2':5',2''-тертиофен-5,5''-дикарбоновой кислоты (43d)**





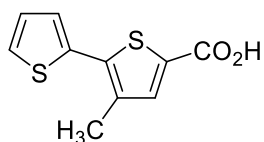
63<sup>0</sup>С. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1709 (C=O). (спектр ЯМР в приложении А, Таблица А.5–А.6). Найдено: С 67.88%, Н 8.51%. Вычислено: С 67.81%, Н 8.39%. C<sub>38</sub>H<sub>56</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub>

**Общий метод синтеза замещенных 2,2'-битиофен-, 2,2':5',2'':5'',2'''-кватертиофен и 2,2':5',2''-тертиофен-5- карбоновых кислот (48a-g,49-56d)**

**Метод А:** Смесь эфира **16a-g,18d, 47d** (1.5 ммоль) и гидроксида калия (7.1 ммоль из расчета на одну эфирную группу) в 6 мл этанола кипятят (**24**, нагревают при T=50-60<sup>0</sup>С) в течение 5 ч. Этанол удаляют при пониженном давлении. К остатку добавляют 8 мл воды и 5 мл 2 М соляной кислоты. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают.

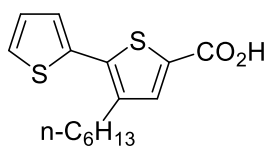
**Метод Б:** К эфиру **16d,17d,19d,20,29-32d** (1.5 ммоль) в 10 мл тетрагидрофурана добавляют раствор гидроксида калия (7.1 ммоль) в 5 мл этилового спирта. Реакционную смесь оставляют при перемешивании на ночь. Растворитель отгоняют на ротаторном испарителе. К остатку добавляют 30 мл воды и 10 мл 2 М соляной кислоты. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают.

**3-метил-2,2'-битиофен-5-карбоновая кислота (48a)**



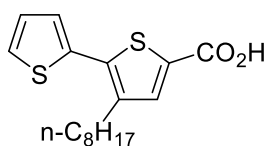
Спектры ЯМР <sup>13</sup>С, <sup>1</sup>Н, ИК (Приложение А, Таблица А.7–А.8). Элементный анализ, Тпл, выход (Приложение А, Таблица А.11)

**3-гексил-2,2'-битиофен-5-карбоновая кислота (48b)**



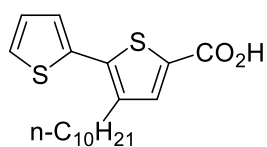
Спектры ЯМР <sup>13</sup>С, <sup>1</sup>Н, ИК (Приложение А, Таблица А.7–А.8). Элементный анализ, Тпл, выход (Приложение А, Таблица А.11)

**3-октил-2,2'-битиофен-5-карбоновая кислота (48c)**



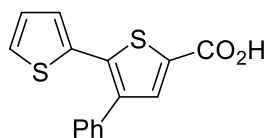
Спектры ЯМР <sup>13</sup>С, <sup>1</sup>Н, ИК (Приложение А, Таблица А.7–А.8). Элементный анализ, Тпл, выход (Приложение А, Таблица А.11)

**3-децил-2,2'-битиофен-5-карбоновая кислота (48d)**



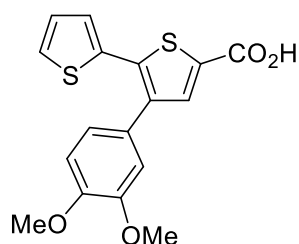
Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.7–А.8). Элементный анализ, Тпл, выход (Приложение А, Таблица А.11)

### 3-фенил-2,2'-бителиофен-5-карбоновая кислота (48e)



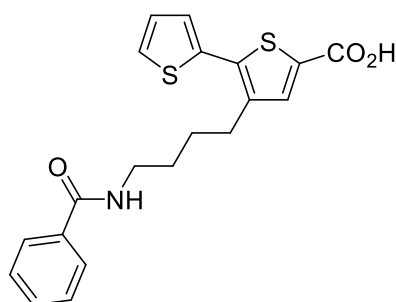
Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.7–А.8). Элементный анализ, Тпл, выход (Приложение А, Таблица А.11)

### 3-(3,4-диметоксифенил)-2,2'-бителиофен-5-карбоновая кислота (48f)



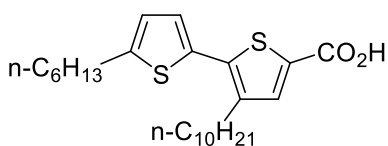
Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.7–А.8). Элементный анализ, Тпл, выход (Приложение А, Таблица А.11)

### 3-[4-(бензоиламино)бутил]-2,2'-бителиофен-5-карбоновой кислоты (48g)



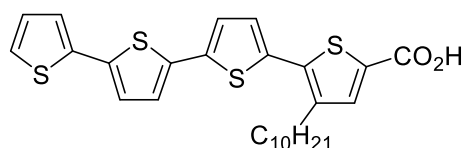
Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.7–А.8). Элементный анализ, Тпл, выход (Приложение А, Таблица А.11)

### 3-децил-5'-гексил-2,2'-бителиофен-5-карбоновая кислота (49d)



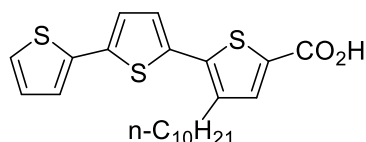
Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.7–А.8). Элементный анализ, Тпл, выход (Приложение А, Таблица А.11)

### 3-децил-[2,2':5',2'':5'',2'''-кватертиофен]-5-карбоновая кислота (50d)



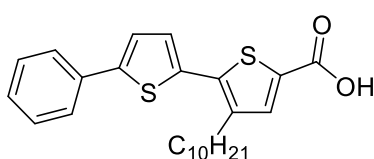
Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.7–А.8). Элементный анализ, Тпл, выход (Приложение А, Таблица А.11)

### 3-децил-2,2':5',2''-тертиофен-5-карбоновая кислота (51d)



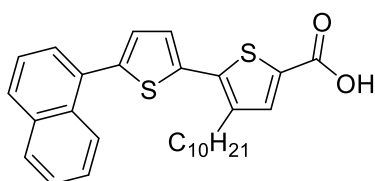
Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.7–А.8). Элементный анализ, Тпл, выход (Приложение А, Таблица А.11)

**3-децил-5'-фенил-2,2'-битиофен-5-карбоновая кислота (52d)**



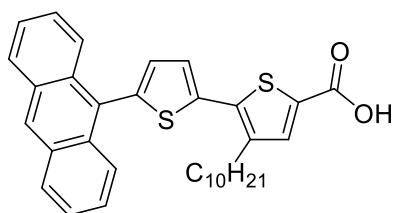
Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.9–А.10). Элементный анализ, Тпл, выход (Приложение А, Таблица А.11)

**3-децил-5'-(1-нафтил)-2,2'-битиофен-5-карбоновая кислота (53d)**



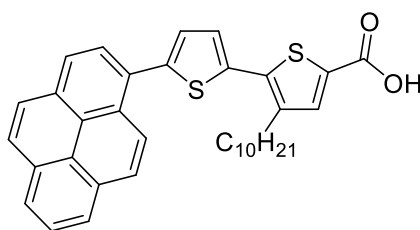
Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.9–А.10). Элементный анализ, Тпл, выход (Приложение А, Таблица А.11)

**5'-(9-антрил)-3-децил-2,2'-битиофен-5-карбоновая кислота (54d)**



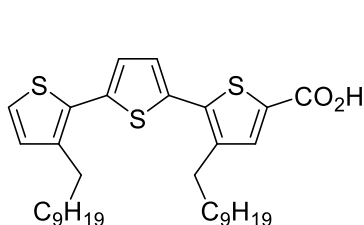
Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.9–А.10). Элементный анализ, Тпл, выход (Приложение А, Таблица А.11)

**3-децил-5'-пирен-1-ил-2,2'-битиофен-5-карбоновая кислота (55d)**



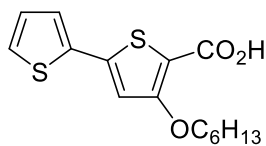
Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.9–А.10). Элементный анализ, Тпл, выход (Приложение А, Таблица А.11)

**3,3''-дидецил-2,2':5',2''-тертиофен-5-карбоновая кислота (56d)**

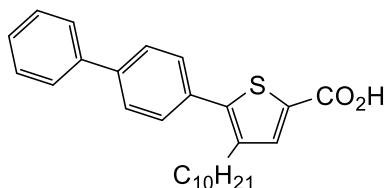


Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.7–А.8). Элементный анализ, Тпл, выход (Приложение А, Таблица А.11)

**4-гексилокси-(2,2'-битиофен)-5-карбоновая кислота (81)**



Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.7–А.8). Элементный анализ, Тпл, выход (Приложение А, Таблица А.11)

**5-бифенил-4-ил-4-децилтиофен-2-карбоновая кислота (103)**

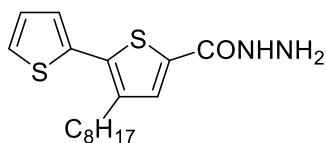
Выход: 0.49г (78%) (Метод Б),  $R_f=0.52$  (силикагель, в качестве элюента  $\text{CHCl}_3/\text{EtOAc}/\text{этанол}$ , 6/3/1),  $T_{\text{пл}}=85-87^\circ\text{C}$  (этилацетат) светло-желтый порошок. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1668 (C=O), 2200-3300 (OH).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$ ,  $\delta$ , м.д.;  $J/\text{Гц}$ : 0.86(т.,  $^3J=6.8$  Гц, 3 H,  $\text{CH}_3$ ); 1.22-1.33 (м., 14 H,  $7\text{CH}_2$ ); 1.58-1.65 (м., 2H,  $\text{ThCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{H}_{17}$ ); 2.65 (т.,  $^3J=7.7$  Гц, 2 H,  $\text{Th-CH}_2\text{C}_9\text{H}_{19}$ ); 7.34-7.75 (м., 10H, Th-4-H, Ph-2, 3, 5, 6-H, Ph-2', 3', 4', 6'-H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 14.06 ( $\text{CH}_3$ ); 22.68, 28.78, 29.35, 29.39, 29.43, 29.59, 29.62, 30.78, 31.93 ( $9\text{CH}_2$ ); 127.09 (3,5-Ph); 127.33 (2',6'-Ph); 127.66 (4'-Ph); 128.91 (3',5'-Ph); 129.67 (2,6-Ph); 130.99 (2-Th); 132.81 (4-Ph); 136.77 (3-Th); 140.13 (5-Th); 140.40 (1-Ph); 141.18(1'-Ph); 146.33 (4-Th).

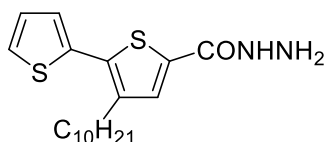
Найдено: C 77.19 %, H 7.71 %. Вычислено: C 77.10%, H 7.67 %.  $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{S}$

**Общий метод синтеза замещенных 2,2'-битиофен-, 2,2':5',2'':5'',2'''-кватертиофен и 2,2':5',2''-тертиофен- -5- гидразидов (57с,57-60d)**

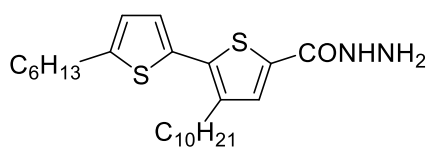
Смесь гидразин гидрата 98% (0.78 мл), **16с,d,18d,19d,47d** (1.6 ммоль) и 1.5 мл этанола кипятят в течение 5-15 ч. Окончание реакции определяют с помощью ТСХ. Добавляют 5 мл воды, выпавший осадок отфильтровывают. Продукт очищают перекристаллизацией из метанола или этилацетата.

**3-октил-2,2'-битиофен-5-карбогидразид (57с)**

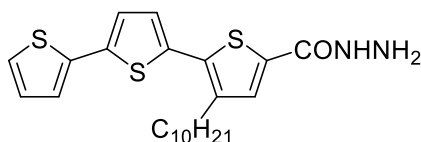
Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.12–А.13). Элементный анализ, Тпл, выход (Приложение А, Таблица А.14)

**3-октил-2,2'-битиофен-5-карбогидразид (57d)**

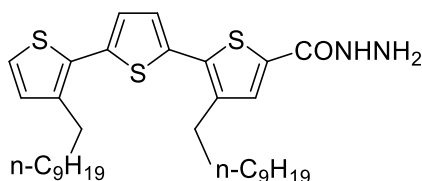
Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.12–А.13). Элементный анализ, Тпл, выход (Приложение А, Таблица А.14)

**3-децил-5'-гексил-2,2'-битиофен-5-карбогидразид (58d)**

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.12–А.13). Элементный анализ, Тпл, выход (Приложение А, Таблица А.14)

**3-децил-2,2':5',2''-тертиофен-5-карбогидразид (59d)**

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.12–А.13). Элементный анализ, Тпл, выход (Приложение А, Таблица А.14)

**3,3''-дидецил-2,2':5',2''-тертиофен-5-карбогидразид (60d)**

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.12–А.13). Элементный анализ, Тпл, выход (Приложение А, Таблица А.14)

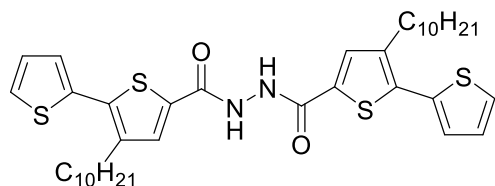
**Метод синтеза замещенных N,N'-Бис ((2,2'-битиофен)-, 2,2':5',2'':5'',2'''-кватертиофен и (2,2':5',2'')-тертиофен-5-оил) гидразинов (61-69d,82)**

**Метод А:** К раствору карбоновой кислоты **48d,49d,51d,56d** (0.9 ммоль) и ДЦК (N,N'-дициклогексилкарбодиимида) (0.12 г, 0.9 ммоль) в 5 мл безводного тетрагидрофурана добавляют карбогидразид **57d,58d,59d,60d** (0.9 ммоль). Реакционную массу оставляют при перемешивании на 3-6 ч. Окончание реакции определяют с помощью ТСХ. Выпавший осадок N,N'-дициклогексилмочевины отфильтровывают и промывают тетрагидрофураном (15 мл). Объединенные органические фракции промывают раствором уксусной кислоты (10%, 10 мл x 2),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (10%, 10 мл x 2), растворитель удаляют при пониженном давлении. Продукт очищают перекристаллизацией из спирта или флеш-хроматографией.

**Метод Б:** К раствору кислоты **48d,50d,81,52-55d** (1.8 ммоль) в 3 мл безводном хлористом метиле при охлаждении водой со льдом добавляют оксалилхлорид 0.62 мл (7.2 ммоль) и 5 мкл N,N'-диметилформамида. Реакционную массу оставляют перемешиваться при комнатной температуре в течение 4 ч. Избыток оксалилхлорида и хлористый метилен отгоняют под вакуумом. К остатку добавляют 5 мл безводного хлористого метилена,

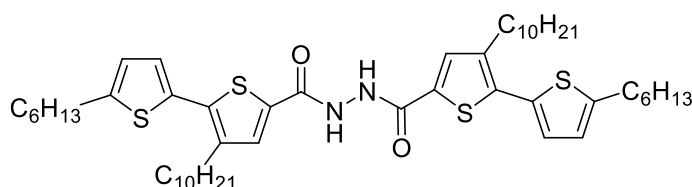
солянокислый гидразин 0.09 г (0.9 ммоль) и при охлаждении льдом прикапывают пиридин 0.72 мл (9 ммоль). Реакционную смесь оставляют перемешиваться при комнатной температуре на ночь. Затем пиридин и хлористый метилен отгоняют под вакуумом, приливают 10 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из спирта или этилацетата.

**N,N'-Бис(3-децил-2,2'-битиофен-5-оил)гидразин (61d)**



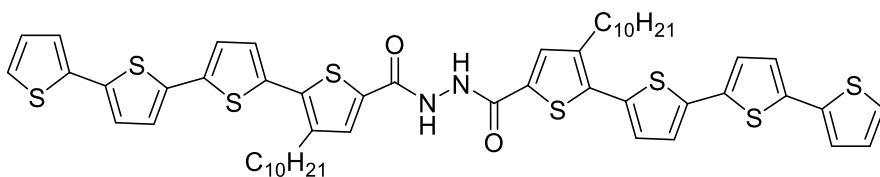
Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.15, А.17). Элементный анализ, Тпл, выход (Приложение А, Таблица А.19)

**N,N'-Бис(3-децил-5'-гексил-2,2'-битиофен-5-оил)гидразин (62d)**



Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.15, А.17). Элементный анализ, Тпл, выход (Приложение А, Таблица А.19)

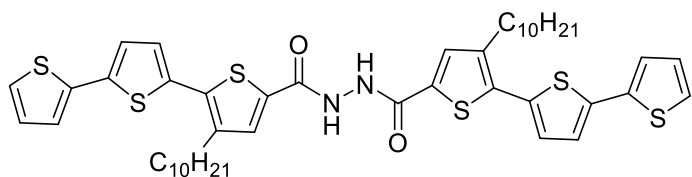
**N,N'-Бис(3-децил-N'-(3-децил-[2,2':5',2'':5'',2''':5''']-кватертиофен]-5-оил)гидразин(63d)**



Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.15, А.17). Элементный анализ, Тпл, выход

(Приложение А, Таблица А.19)

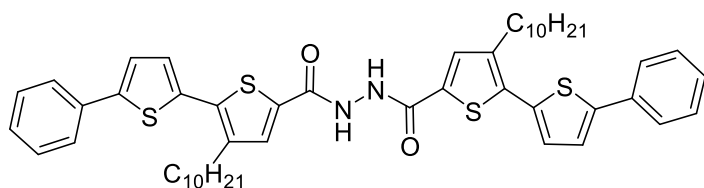
**N,N'-Бис(3-децил-2,2':5',2''-тертиофен -5-оил)гидразин (64d)**



Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.15, А.17). Элементный анализ, Тпл, выход

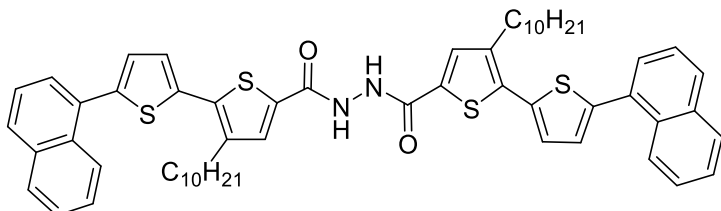
(Приложение А, Таблица А.19)

**N,N'-Бис(3-децил-5'-фенил-2,2'-битиофен -5-оил)гидразин (65d)**



Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК  
(Приложение А, Таблица А.16, А.18).  
Элементный анализ, Тпл, выход  
(Приложение А, Таблица А.19)

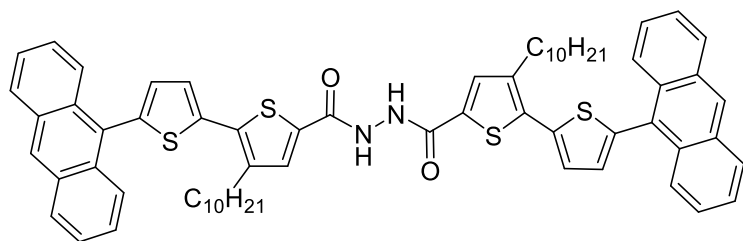
**N,N'-Бис(3-децил-5'-нафтил-2,2'-битиофен -5-оил)гидразин (66d)**



Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК  
(Приложение А, Таблица А.16,  
А.18). Элементный анализ, Тпл,  
выход (Приложение А, Таблица

А.19)

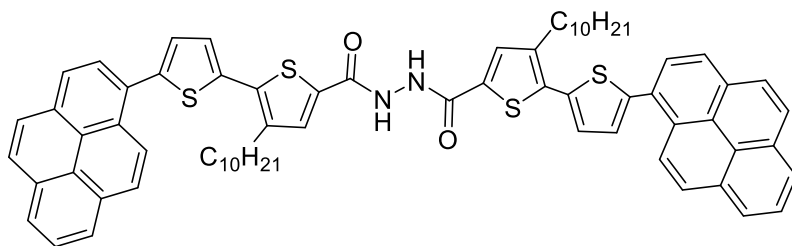
**N,N'-Бис(3-децил-5'-антрил-2,2'-битиофен -5-оил)гидразин (67d)**



Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК  
(Приложение А, Таблица А.16,  
А.18). Элементный анализ, Тпл,  
выход (Приложение А, Таблица

А.19)

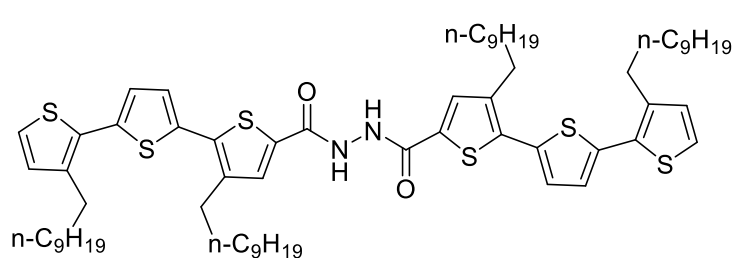
**N,N'-Бис(3-децил-5'-перен-2,2'-битиофен -5-оил)гидразин (68d)**



Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК  
(Приложение А, Таблица А.16,  
А.18). Элементный анализ,  
Тпл, выход (Приложение А,

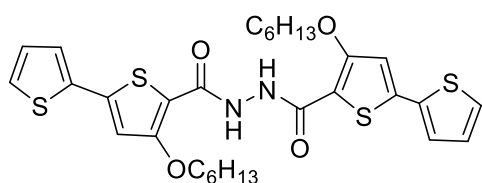
Таблица А.19)

**N, N'-Бис(3'',3-дидецил-2,2':5',2''-тертиофен -5-оил)гидразин (69d)**



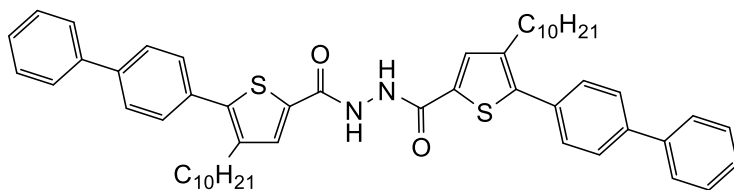
Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК  
(Приложение А, Таблица А.15,  
А.17). Элементный анализ, Тпл,  
выход (Приложение А, Таблица  
А.19)

**N,N'-Бис[4-(гексилокси)-2,2'-битиофен-5-оил]гидразин (82)**



Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.15, А.17). Элементный анализ, Тпл, выход (Приложение А, Таблица А.19)

**N,N'-Бис(5-бифенил-4-ил-4-децилтиофен-2-ил)гидразин (104)**



Выход: 0.44 г (59 %) (Метод Б),  $T_{\text{пл}}=163-165^{\circ}\text{C}$  (перекристаллизация из этилацетата), белый порошок.

ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1633 (C=O), 3224 (N-H).

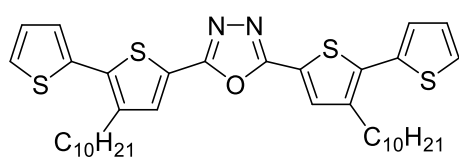
Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.;  $J/\text{Гц}$ : 0.84 (т.,  $^3J=6.8$  Гц, 6H, 2CH<sub>3</sub>); 1.20-1.28 (м., 28H, 14CH<sub>2</sub>); 1.55-1.62 (м., 4H, 2ThCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>); 2.62 (т.,  $^3J=7.7$  Гц, 4 H, 2Th-CH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>); 7.32-7.73 (м., 20H, 2Th-4-H, 2Ph-2,3,5,6-H, 2Ph-2',3',4',5',6'-H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 14.07 (CH<sub>3</sub>); 22.68, 28.86, 29.36, 29.39, 29.50, 29.62, 29.64, 30.77, 31.94 (CH<sub>2</sub>); 127.05 (3,5-Ph); 127.28 (2',6'-Ph); 127.61 (4'-Ph); 128.88 (3',5'-Ph); 129.66 (2,6-Ph); 132.34 (3-Th); 132.54 (4-Ph); 132.72 (5-Th); 140.07 (2-Th); 140.37 (1-Ph); 141.00(1'-Ph); 144.08 (4-Th); 161.09 (CO).

Найдено: С 77.59%, Н 7.75%, N 3.34%. Вычислено: С 77.47%, Н 7.70%, N 3.35%.  $\text{C}_{54}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$

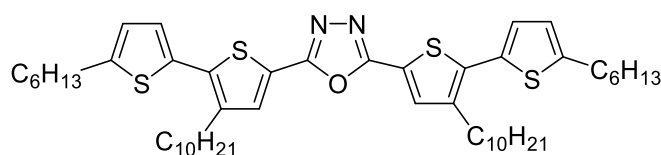
**Общий метод синтеза замещенных N,N'-2,5-бис- (2,2'-битиофен)-, 2,2':5',2'':5'',2'''-кватертиофен, (2,2':5',2'')-тертиофен-5-ил 1,3,4-оксадиазолов и 2,5-бис- (5-бифенил-4-ил-4-децил-2-тиенил-1,3,4-оксадиазола (70-78d,83,105)**

Смесь диацилгидразина (61-69d,82,104) (0.5 ммоль) и оксихлорид фосфора (41.2 ммоль) нагревают при температуре 80-90 $^{\circ}\text{C}$  в течение 3-5 ч. Окончание реакции определяют с помощью ТСХ. Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры и выливают на смесь льда (10 г) и воды (50 мл). Продукт экстрагируют  $\text{CHCl}_3$  (3  $\times$  20 мл). Экстракт промывают насыщенным раствором соли и  $\text{NaHCO}_3$ , сушат над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Растворитель удаляют под вакуумом, продукт очищают коллонной хроматографией используя бензол или смесь  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /гексан (1/1) в качестве растворителя или перекристаллизацией.



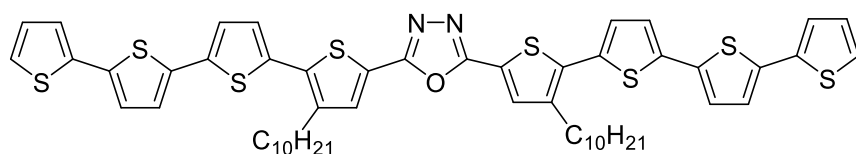
**2,5-Бис(3-децил-2,2'-битиофен-5-ил)-1,3,4-оксадиазол (70d)**

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.20, А.22). Элементный анализ, Тпл, выход (Приложение А, Таблица А.24)

**2,5-Бис(3-децил-5'-гексил-2,2'-битиофен-5-ил)-1,3,4-оксадиазол (71d)**

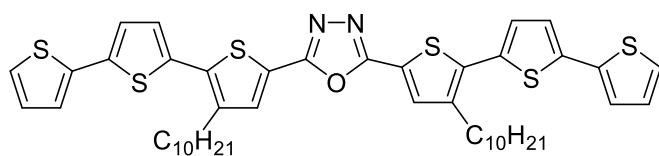
Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.20, А.22). Элементный анализ, Тпл, выход

(Приложение А, Таблица А.24)

**2,5-бис(3-децил-[2,2':5',2'':5'',2''':5''']-кватертиофен]-5-ил)-1,3,4-оксадиазол (72d)**

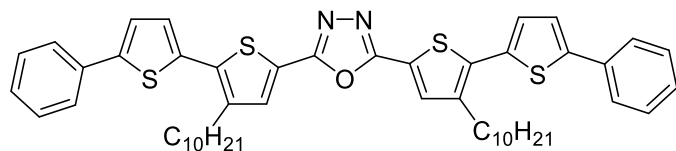
Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.20, А.22).

Элементный анализ, Тпл, выход (Приложение А, Таблица А.24)

**2,5-Бис(3-децил-2,2':5',2''-тетитиофен-5-ил)-1,3,4-оксадиазол(73d)**

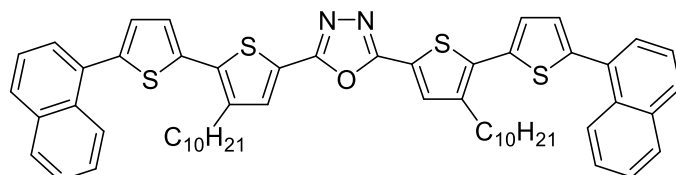
Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.20, А.22). Элементный анализ, Тпл, выход

(Приложение А, Таблица А.24)

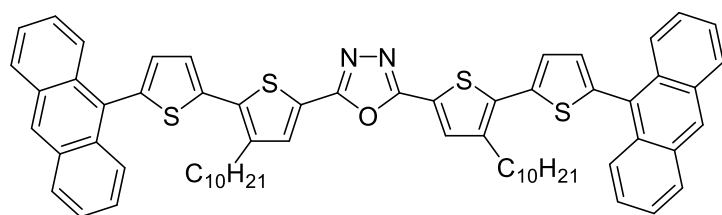
**2,5-бис(3-децил-5'-фенил-2,2'-битиен-5-ил)-1,3,4-оксадиазол (74d)**

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.20, А.22). Элементный анализ, Тпл, выход

(Приложение А, Таблица А.24)

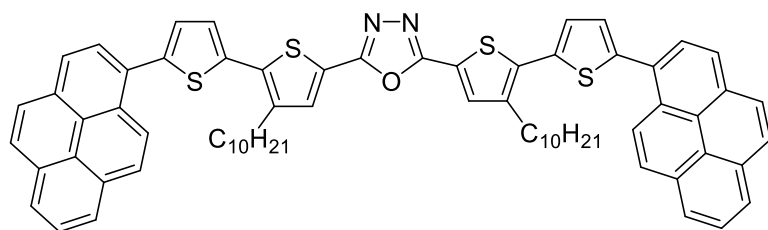
**2,5-Бис[3-децил-5'-(1-нафтил)-2,2'-битиен-5-ил]-1,3,4-оксадиазол (75d)**

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.20, А.22). Элементный анализ, Тпл, выход (Приложение А, Таблица А.24)

**2,5-Бис[5'-(9-антрил)-3-децил-2,2'-битиен-5-ил]-1,3,4-оксадиазол (76d)**

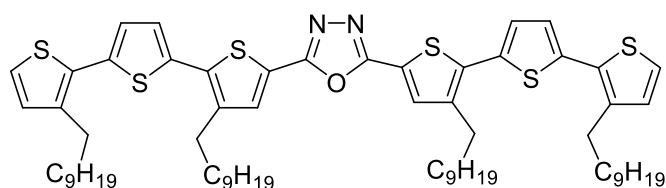
Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.20, А.22). Элементный анализ, Тпл, выход (Приложение А, Таблица

А.24)

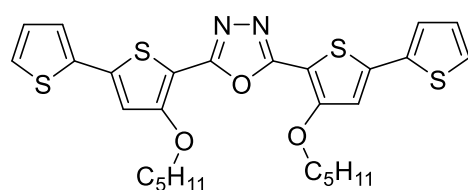
**2,5-Бис(3-децил-5'-пирен-1-ил-2,2'-битиен-5-ил)-1,3,4-оксадиазол (77d)**

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.20, А.22). Элементный анализ, Тпл, выход (Приложение А, Таблица

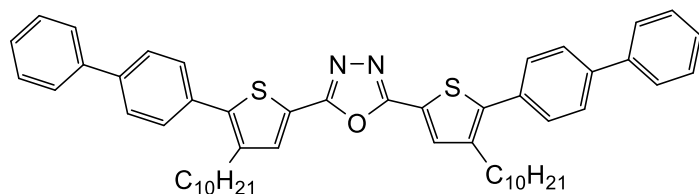
А.24)

**2,5-Бис(3,3''-дидецил-2,2':5',2''-тертиенил-5-ил)-1,3,4-оксадиазол (78d)**

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.20, А.22). Элементный анализ, Тпл, выход (Приложение А, Таблица А.24)

**2,5-Бис[4-(гекслюкси)-2,2'-битиофен-5-ил]-1,3,4-оксадиазол (83)**

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.20, А.22). Элементный анализ, Тпл, выход (Приложение А, Таблица А.24)

**2,5-Бис(5-бифенил-4-ил-4-децил-2-тиенил)-1,3,4-оксадиазол (105)**

Выход: 0.28 г (82%),  $R_f=0.56$  (силикагель, бензол-этилацетат, 20:1),  $T_{\text{пл}}=74-75^\circ\text{C}$ , желтый порошок. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1581

( $\text{C}=\text{N}$ ).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.:  $J/\text{Гц}$ : 0.85-0.88 (м., 6H,  $2\text{CH}_3$ ); 1.25-1.35 (м., 28H,  $14\text{CH}_2$ ); 1.60-1.72 (м., 4H,  $2\text{ThCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{H}_{17}$ ); 2.66-2.75 (м., 4H,  $2\text{Th-CH}_2\text{C}_9\text{H}_{19}$ ); 7.35-7.71 (м., 20H,  $2\text{Th-4-H}$ ,  $2\text{Ph-2,3,5,6-H}$ ,  $2\text{Ph-2',3',4',6'-H}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 14.07 ( $\text{CH}_3$ ); 22.65, 28.64, 28.73, 29.31, 29.36, 29.40, 29.54, 29.58, 30.80 ( $\text{CH}_2$ ); 127.03 (3,5-Ph); 127.38 (2',6'-Ph); 127.64 (4'-Ph); 128.87 (3',5'-Ph); 129.48(5-Th); 129.61 (2,6-Ph); 132.05 (4-Ph); 132.73(2-Th); 140.14 (4-Th); 140.25(1-Ph); 141.08 (1'-Ph); 142.78 (3-Th); 160.20 (2,5-Oxadiazole).

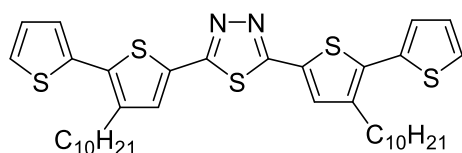
Найдено: С 79.28%, Н 7.55%, N 3.21%. Вычислено: С 79.17%, Н 7.63%, N 3.42%.



### Метод синтеза замещенных 2,5-бис-1,3,4-тиадиазолов (79-80d,106)

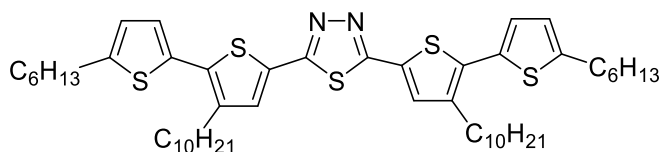
Смесь соединения **61-62d,104** (0.60 ммоль) и реагента Лавессона (0.27 г, 0.66 ммоль) в безводном толуоле (5 мл) кипятят в токе азота в течение 6-8 часов. Окончание реакции определяют с помощью ТСХ. Затем растворитель удаляют при пониженном давлении, продукт очищают колоночной хроматографией.

#### 2,5-Бис(3-децил-2,2'-битиофен-5-ил)-1,3,4-тиадиазол (79d)



Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.20, А.22). Элементный анализ, Тпл, выход (Приложение А, Таблица А.24)

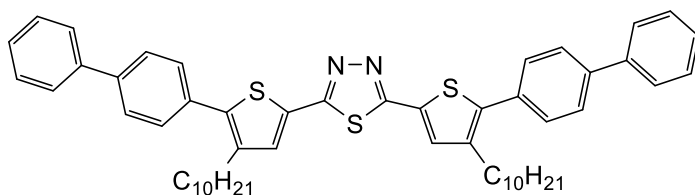
#### 2,5-Бис(3-децил-5'-гексил-2,2'-битиофен-5-ил)-1,3,4-тиадиазол (80d)



Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.20, А.22). Элементный анализ, Тпл, выход (Приложение А, Таблица А.24)

выход (Приложение А, Таблица А.24)

#### 2,5-Бис(5-бифенил-4-ил-4-децил-2-тиенил)-1,3,4-тиадиазол (106)



Выход: 0.27 г (54%),  $R_f=0.33$  (силикагель, бензол-гексан, 2:1),  $T_{\text{пл}}=43-44^\circ\text{C}$ , желтый порошок. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ :

1469 (C=N).

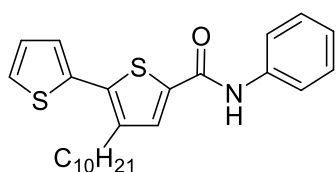
Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.:  $J/\text{Гц}$ : 0.86-0.89 (м., 6H,  $2\text{CH}_3$ ); 1.26-1.41 (м., 28H,  $14\text{CH}_2$ ); 1.63-1.70 (м., 4H,  $2\text{ThCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{H}_{17}$ ); 2.71 (т.,  $^3J=7.9$  Гц, 4 H,  $2\text{Th-CH}_2\text{C}_9\text{H}_{19}$ ); 7.35-7.68 (м., 20H, 2Th-4-H, 2Ph-2,3,5,6-H, 2Ph-2',3',4',5',6'-H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 14.09 ( $\text{CH}_3$ ); 22.66, 28.74, 29.31, 29.36, 29.39, 29.55, 29.58, 30.81, 31.88 ( $\text{CH}_2$ ); 127.01 (3,5-Ph); 127.33 (2',6'-Ph); 127.58 (4'-Ph); 128.85 (3',5'-Ph); 129.53 (2,6-Ph); 129.94 (5-Th); 131.79 (4-Ph); 132.58 (2-Th); 139.98 (1'-Ph); 140.28(1-Ph); 140.87 (3-Th); 141.88 (4-Th); 160.84 (2,5- Thiadiazole).

Найдено: С 77.71%, Н 7.56%, N 3.37%. Вычислено: С 77.65%, Н 7.48%, N 3.35%.

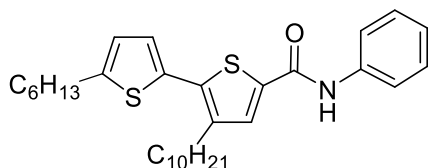
### Общий метод синтеза замещенных *N*-арил-2,2'-битиофен-5-карбоксамидов (84-88с,84d,89d)

К раствору 2,2'-битиофен-5-карбоновой кислоты **48с,d,49d** (5.7 ммоль) в безводном  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (8 мл) добавляют оксалил хлорид (2.0 мл, 23 ммоль) и 5 мкл диметилформамида при охлаждении водой со льдом. Реакционную смесь оставляют перемешиваться при комнатной температуре на 4 часа. Затем растворитель и избыток оксалилхлорида удаляют при пониженном давлении. К полученному хлорангидриду 2,2'-битиофен-5-карбоновой кислоты добавляют безводный хлористый метилен (10 мл) и анилин (5.7 ммоль). При охлаждении льдом, к раствору прикапывают пиридин (0.69 мл, 8.5 ммоль). Реакционную смесь оставляют перемешиваться при комнатной температуре на ночь. Затем растворитель и избыток пиридина удаляют при пониженном давлении. К остатку добавляют 7 мл воды, выпавший продукт отфильтровывают, очищают перекристаллизацией из метанола (**84d**) или колоночной хроматографией на силикагеле с использованием хлороформа (**84-88с**) или смеси гексан/этилацетат(4/1) в качестве элюента (**89d**).

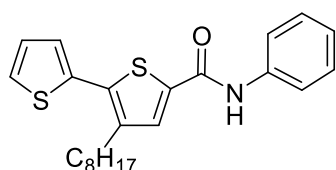
### 3-Децил-*N*-фенил-2,2'-битиофен-5-карбоксамид (**84d**)



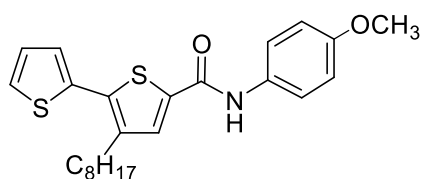
Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.25, А.26). Элементный анализ, Тпл, выход (Приложение А, Таблица А.27)

**3-Децил-5'-гексил-N-фенил-2,2'-битиофен-5-карбоксаимид (89d).**

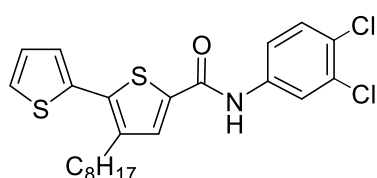
Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.25, А.26). Элементный анализ, Тпл, выход (Приложение А, Таблица А.27)

**3-Октил-N-фенил-2,2'-битиофен-5-карбоксаимид (84с)**

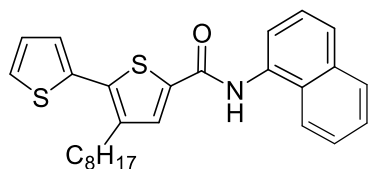
Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.25, А.26). Элементный анализ, Тпл, выход (Приложение А, Таблица А.27)

**3-Октил-N-(4-метоксифенил)-2,2'-битиофен-5-карбоксаимид (85с)**

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.25, А.26). Элементный анализ, Тпл, выход (Приложение А, Таблица А.27)

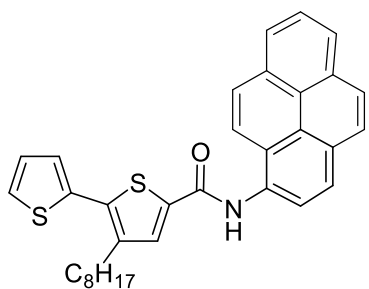
**3-Октил-N-(3,4-дихлорфенил)-2,2'-битиофен-5-карбоксаимид (86с)**

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.25, А.26). Элементный анализ, Тпл, выход (Приложение А, Таблица А.27)

**3-Октил-N-(нафт-1-ил)-2,2'-битиофен-5-карбоксаимид (87с)**

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.25, А.26). Элементный анализ, Тпл, выход (Приложение А, Таблица А.27)

**3-Октил-N-(пирен-1-ил)-2,2'-битиофен-5-карбоксаимид (88с)**



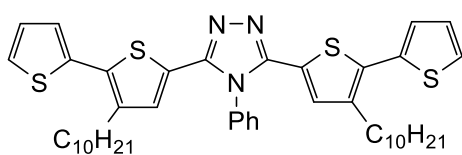
Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.25, А.26). Элементный анализ, Тпл, выход (Приложение А, Таблица А.27)

### Синтез замещенных 3,5-бис-(2,2'-бителиофен-5-ил)-4-арил-4*H*-1,2,4-триазолов (96-100с,96d,101d)

К раствору *N*-арил-2,2'-бителиофен-5-карбоксамида **84-88с,84d,89d** (1.13 ммоль) в 3-х мл безводного бензола добавляют  $\text{PCl}_5$  (0.23 г, 1.13 ммоль) при охлаждении водой со льдом. Реакционную смесь оставляют перемешиваться при комнатной температуре на 12 часов. Затем растворитель удаляют при пониженном давлении. Полученный таким образом имидоил хлорид используют для синтеза триазола без дальнейшей очистки.

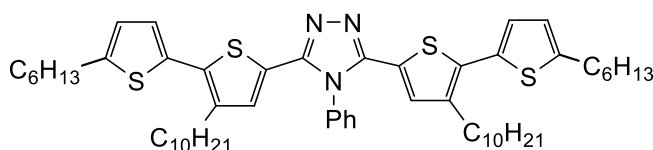
Смесь полученного имидоил хлорида **90-94с,90d,95d** (1.13 ммоль), гидразида **57с,d,58d** (1.13 ммоль) и 5 мл безводного *N,N*-диметилацетамида нагивают при  $165^\circ\text{C}$  в течение 5 ч в токе азота (окончание реакции определяют с помощью ТСХ). Растворитель удаляют под вакуумом. Продукт очищают колоночной хроматографией, используя в качестве элюента бензол/ $\text{EtOAc}$  (20/1) или  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /гексан (2/1).

### 3,5-Бис(3-децил-2,2'-бителиофен-5-ил)-4-фенил-4*H*-1,2,4-триазол (96d)



Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.21, А.23). Элементный анализ, Тпл, выход (Приложение А, Таблица А.24)

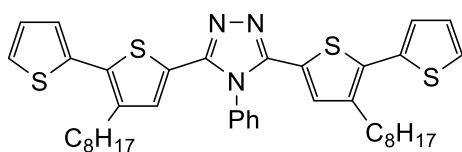
### 3,5-Бис(3-децил-5'-гексил-2,2'-бителиофен-5-ил)-4-фенил-4*H*-1,2,4-триазол (101d)



Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.21, А.23). Элементный анализ, Тпл, выход

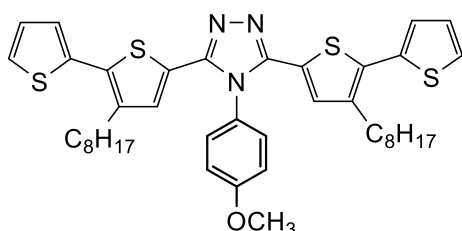
(Приложение А, Таблица А.24)

### 3,5-Бис(3-октил-2,2'-бителиофен-5-ил)-4-фенил-4*H*-1,2,4-триазол (96с)



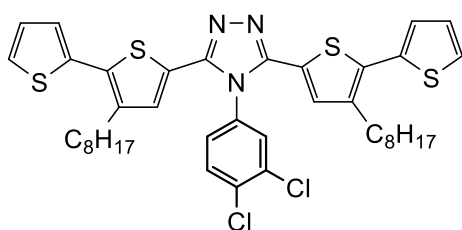
Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.21, А.23). Элементный анализ, Тпл, выход (Приложение А, Таблица А.24)

**3,5-Бис(3-октил-2,2'-битиофен-5-ил)-4-(4-метоксифенил)-4H-1,2,4-триазол (97с)**



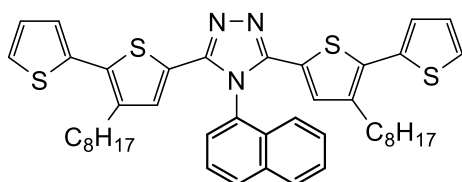
Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.21, А.23). Элементный анализ, Тпл, выход (Приложение А, Таблица А.24)

**3,5-Бис(3-октил-2,2'-битиофен-5-ил)-4-(3,4-дихлорфенил)-4H-1,2,4-триазол (98с)**



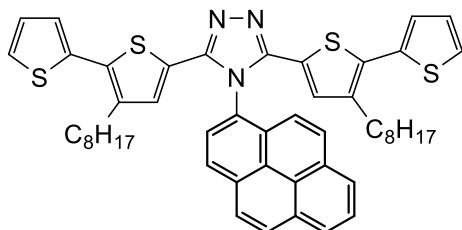
Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.21, А.23). Элементный анализ, Тпл, выход (Приложение А, Таблица А.24)

**3,5-Бис(3-октил-2,2'-битиофен-5-ил)-4-(нафт-1-ил)-4H-1,2,4-триазол (99с)**



Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.21, А.23). Элементный анализ, Тпл, выход (Приложение А, Таблица А.24)

**3,5-Бис(3-октил-2,2'-битиофен-5-ил)-4-(пирен-1-ил) -4H-1,2,4-триазол (100с)**



Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.21, А.23). Элементный анализ, Тпл, выход (Приложение А, Таблица А.24)

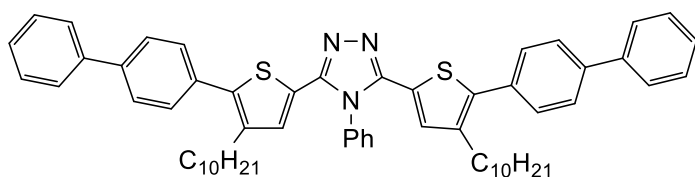
**Синтеза 3,5-бис(5-бифенил-4-ил-4-децил-2-тиенил)-4-фенил-4H-1,2,4-триазола (108) и 3,5-бис(3-децил-2,2'-битиофен-5-ил)-4-фенил-4H-1,2,4-триазола (96d)**

К раствору гидразина **61d**, **104** (0.40 г, 0.48 ммоль) в 4 мл тетрахлорметана добавляют  $\text{PCl}_5$  (0.52 г, 2.50 ммоль) при охлаждении льдом с водой. Спустя 4 часа

охлаждение убирают и оставляют перемешиваться при комнатной температуре на 20 ч. Окончание реакции контролируют с помощью ТСХ ( $R_f = 0.65$  (гексан/хлористый метилен, 1/1). По завершении реакции смесь выливают на лед, экстрагируют хлористым метиленом. Объединенные органические фракции промывают дистиллированной водой до нейтрального значения pH промывных вод и сушат над безводным сульфатом натрия. Хлористый метилен удаляют под вакуумом. Полученный таким образом бис-имидаил хлорид используют для синтеза триазола без дальнейшей очистки.

Смесь полученного бис-имидаил хлорида **102d,107** (0.36 г, 0.41 ммоль) и 2 мл анилина нагревают при 80°C в токе азота в течение 10 часов. После окончания реакции избыток анилина отгоняют под вакуумом. Продукт **96d,108** очищают колоночной хроматографией, используя в качестве элюента хлороформ.

### 3,5-Бис(5-бифенил-4-ил-4-децил-2-тиенил)-4-фенил-4H-1,2,4-триазол (108)



Выход: 0.19 г (44%),  $T_{пл} = 108-110^\circ\text{C}$ , желтый порошок.  
 $R_f = 0.49$  (хлороформ).  
 (силикагель, хлороформ). ИК

спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1483 (N=N).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.;  $J/\text{Гц}$ : Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.;  $J/\text{Гц}$ : 0.88 (т.,  $^3J = 7.8 \text{ Гц}$ , 6H,  $2\text{CH}_3$ ); 1.20-1.31 (м., 28H,  $14\text{CH}_2$ ); 1.44-1.47 (м., 4H,  $2\text{ThCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{H}_{17}$ ); 2.55 (т.,  $^3J = 7.7 \text{ Гц}$ , 4H,  $2\text{Th}-\text{CH}_2\text{C}_9\text{H}_{19}$ ); 6.94 (с., 2H, 2Th-4-H); 7.33-7.68 (м., 23H, 2Ph-2,3,5,6-H, 2Ph-2',3',4',5',6'-H, 1Ph-2,3,4,5,6-H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 14.09 ( $\text{CH}_3$ ); 22.66, 28.74, 29.31, 29.36, 29.39, 29.55, 29.58, 30.81, 31.88 ( $\text{CH}_2$ ); 125.87 (5-Th); 127.02 (3,5-Ph); 127.24 (2',6'-Ph); 127.55 (4'-Ph); 128.86 (3',5'-Ph); 129.10 (2,6-Ph(4-triazole)); 129.59 (2,6-Ph); 130.36 (4-Ph(4-triazole)); 130.49 (3,5-Ph(4-triazole)); 131.04 (3-Th); 132.79 (2-Th); 134.68 (4-Ph); 139.16 (1'-Ph); 140.44 (1-Ph); 140.52 (4-Th); 140.65 (1-Ph(4-triazole)); 150.48 (3,5-Triazole).

Найдено: C 80.64%, H 7.63%, N 4.65%. Вычислено: C 80.58%, H 7.55%, N 4.70%.

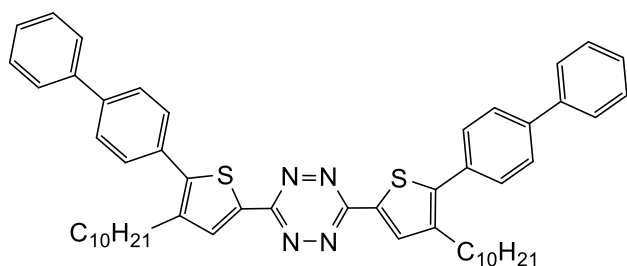


### Метод синтеза 3,6-бис(5-бифенил-4-ил-4-децил-2-тиенил)-1,2,4,5-тетразина (110)

К раствору гидразина **104** (0.40 г, 0.48 ммоль) в 4 мл тетрахлорметана добавляют  $\text{PCl}_5$  (0.52 г, 2.50 ммоль) при охлаждении льдом с водой. Спустя 4 часа охлаждение убирают и оставляют перемешиваться при комнатной температуре на 20 ч. Окончание реакции контролируют с помощью ТСХ ( $R_f = 0.65$  (гексан/хлористый метилен, 1/1)). По завершении реакции смесь выливают на лед, экстрагируют хлористым метиленом. Объединенные органические фракции промывают дистиллированной водой до нейтрального значения pH промывных вод и сушат над безводным сульфатом натрия. Хлористый метилен удаляют под вакуумом. Полученный таким образом бис-имидоил хлорид используют для синтеза триазола без дальнейшей очистки.

К раствору бисимидоил хлорида **107** (0.40 ммоль) в 7 мл тетрагидрофурана добавляют 0,02 мл абсолютного гидразин гидрата (0.40 ммоль). Реакция проводится в токе азота при постоянном перемешивании в течение 24 часов, температура  $50^\circ\text{C}$ . Окончание реакции контролируется с помощью ТСХ. Растворитель удаляют под вакуумом. Остаток промывают водой и оставляют сушиться в вакууме над  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Полученный продукт направляют в следующую стадию без предварительной очистки. ( $R_f = 0,60$  (гексан/хлористый метилен, 1/1)). К раствору 1,2-дигидро-1,2,4,5-тетразина **109** (0.40 ммоль) в 6 мл хлороформа добавляют хлоранил (0.40 ммоль) при комнатной температуре. Реакционную смесь нагревают при  $50\text{--}55^\circ\text{C}$  в течение 3 часов. По окончании реакции растворитель отгоняют на ротаторном испарителе, осадок перекристаллизовывают из гексана.

Суммарный выход по трем стадиям в пересчете на N,N'-бис(4-децил-2,4-бифенилтиофен-4-оил)-гидразин **104** составляет 21 %.  $T_{\text{пл.}} = 96\text{--}98^\circ\text{C}$ .  $R_f = 0.49$  (гексан/хлористый метилен, 1/1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1464 (N=N).



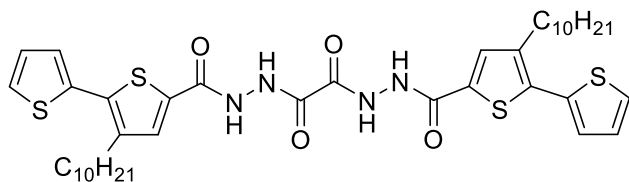
Спектр ЯМР  $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$ ,  $\delta$ , м.д.; J/Гц: 0.87 (т.,  $^3J = 6.8$  Гц, 6H,  $2\text{CH}_3$ ); 1.25-1.39 (м.,

28H, 14CH<sub>2</sub>); 1.68-1.75 (м., 4H, 2ThCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>); 2.77 (т., <sup>3</sup>J=7.8 Гц, 4 H, 2Th-CH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>); 7.36-7.71 (м., 18H, 2Ph-2,3,5,6-H, 2Ph-2',3',4',5',6'-H); 8.16 (с., 2H, 2Th-4-H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м.д.: 14.10 (CH<sub>3</sub>); 22.66, 28.84, 29.33, 29.39, 29.41, 29.56, 29.60, 30.76, 31.89 (CH<sub>2</sub>); 127.05 (3,5-Ph); 127.38 (2',6'-Ph); 127.64 (4'-Ph); 128.89 (3',5'-Ph); 129.54 (2,6-Ph); 132.74 (5-Th); 133.18 (4-Ph); 133.48 (2-Th); 140.29 (1'-Ph); 141.10(3-Th, 4-Th); 145.31 (1-Ph); 161.13 (3,6- tetrazin)

### Общий метод синтеза замещенных дигидразидов (111d,112d)

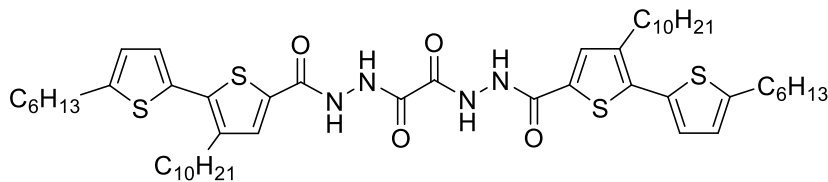
Оксалил хлорид (118 мкл, 1.4 ммоль) добавляют к раствору гидразида **57d,58d** (2.7 ммоль) в 5 мл сухого тетрагидрофурана при охлаждении льдом. Реакционную смесь перемешивают в течение 30 мин при охлаждении и 8 ч при комнатной температуре. Затем избыток растворитель удаляют под вакуумом. К остатку приливают 10 мл холодной воды и оставляют при перемешивании на 30 мин. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают водой и горячим метанолом.

#### N<sup>1</sup>,N<sup>2</sup>-бис [(3-децил-2,2'-битиенил-5-ил)карбоноил]этандигидразид (111d)



Спектры ЯМР <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H, ИК (Приложение А, Таблица А.28, А.29). Элементный анализ, Тпл, выход (Приложение А, Таблица А.32)

#### N<sup>1</sup>,N<sup>2</sup>-бис[(3-децил-5'-гексил-2,2'-битиенил-5-yl)карбоноил]этандигидразид (112d)



Спектры ЯМР <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H, ИК (Приложение А, Таблица А.28, А.29). Элементный анализ, Тпл, выход

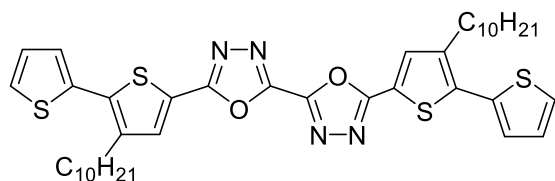
(Приложение А, Таблица А.32)

### Общий метод синтеза замещенных би-1,3,4-оксадиазолов (113d,114d)

Смесь дигидразида **111d,112d** (0.5 ммоль) и 0.5 мл оксихлорида фосфора нагревают при температуре 85-90<sup>0</sup>С в течение 8 часов. Окончание реакции определяют с помощью ТСХ. Реакционную смесь охлаждают до комнатной

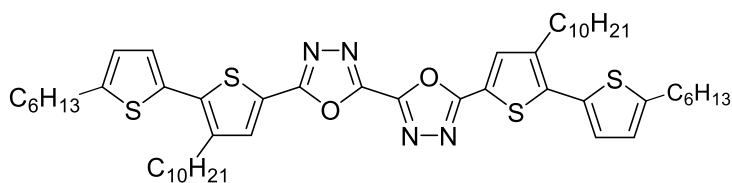
температуры и выливают на льда (50 г) и воды (10 мл). Продукт экстрагируют  $\text{CHCl}_3$  ( $3 \times 20$  мл). Экстракт промывают насыщенным раствором соли и  $\text{NaHCO}_3$ , сушат над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Растворитель удаляют под вакуумом, продукт очищают колонной хроматографией используя смесь  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /гексан (1/1) в качестве элюента.

**5,5'-Бис(3-децил-2,2'-битиофен-5-ил)-2,2'-би-1,3,4-оксадиазол (113d)**



Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.30, А.31). Элементный анализ, Тпл, выход (Приложение А, Таблица А.32)

**5,5'-Бис(3-децил-5'-гексил-2,2'-битиофен-5-ил)-2,2'-би-1,3,4-оксадиазол (114d)**

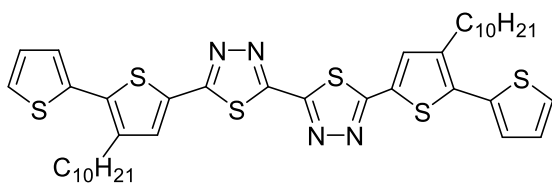


Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.30, А.31). Элементный анализ, Тпл, выход (Приложение А, Таблица А.32)

**Общий метод синтеза замещенных би-1,3,4-тиадиазолов (115d,116d)**

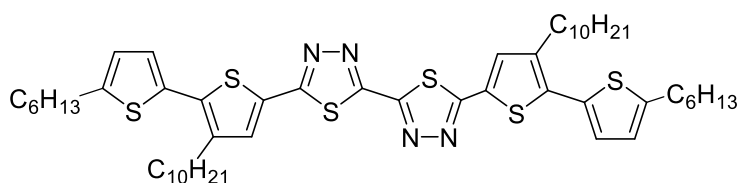
Смесь соединения **111d,112d** (0.50 ммоль) и реагента Лавессона (0.45 г, 1.1 ммоль) в безводном толуоле (4 мл) кипятят в токе азота в течение 6-8 часов. Окончание реакции определяют с помощью ТСХ. Затем растворитель удаляют при пониженном давлении, продукт очищают колонной хроматографией.

**5,5'-Бис(3-децил-2,2'-битиофен-5-ил)-2,2'-би-1,3,4-тиадиазол (115d)**



Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК (Приложение А, Таблица А.30, А.31). Элементный анализ, Тпл, выход (Приложение А, Таблица А.32)

**5,5'-Бис(3-децил-5'-гексил-2,2'-битиофен-5-ил)-2,2'-би-1,3,4-тиадиазол (116d)**



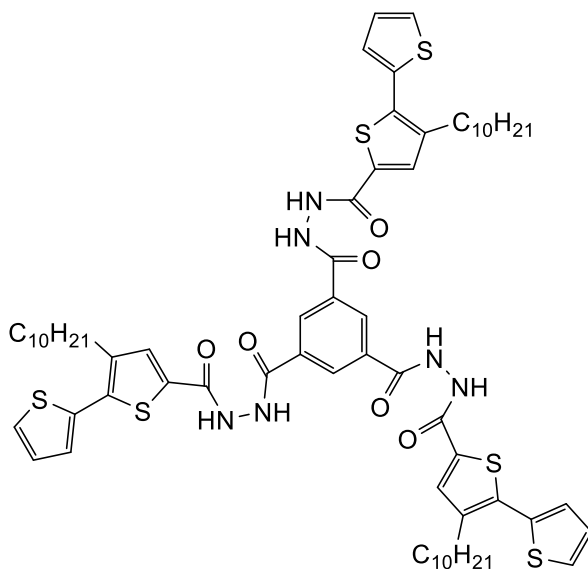
Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , ИК  
(Приложение А, Таблица А.30,  
А.31). Элементный анализ, Тпл,

выход (Приложение А, Таблица А.32)

**Методика синтеза замещенных  $N'^1, N'^3, N'^5$ -трис[(2,2'-бителиен-5-ил)карбонил]бензен-1,3,5-трикарбогидразидов (118-119d)**

Смесь бензол-1,3,5-трикарбоновой кислоты (0.10 г, 0.46 ммоль), хлористого тионила (0.20 мл, 2.75 ммоль) и 5 мкл N,N-диметилформаида нагреваю при  $T=50-60^\circ\text{C}$  в течении 4-х часов. По истечении времени избыток хлористого тионила удаляют при пониженном давлении. К остатку добавляют 5 мл безводного хлористого метилена, гидразид **57d,58d** (1.38 ммоль) и при охлаждении льдом прикапывают пиридин (0.37 мл 4.6 ммоль). Реакционную смесь оставляют перемешиваться при комнатной температуре на ночь. Затем пиридин и хлористый метилен отгоняют под вакуумом, приливают 10 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из спирта или этилацетата.

**$N'^1, N'^3, N'^5$ -трис[(3-децил-2,2'-бителиен-5-ил)карбонил]бензен-1,3,5-трикарбогидразид (118d)**



Выход: 0.45 г (78 %),  $T_{\text{разл}}=197^\circ\text{C}$   
(перекристаллизация из  
этилацетата/метанол, 1/1), желтый  
порошок. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1644  
(C=O), 3246 (N-H).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ,  $T=80^\circ\text{C}$ ),  $\delta$ ,  
м.д.;  $J/\text{Гц}$ : 0.86 (уш. с., 9H, 3CH<sub>3</sub>); 1.26-  
1.39 (м., 42H, 21CH<sub>2</sub>);

1.65 (уш. с., 6H, 3CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>); 2.75

(уш. с., 6H, 3CH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>); 7.15 (уш. с., 3H, 3Th-4'-H); 7.28 (уш. с, 3H, 3Th-3'-H);  
7.62 (уш. с., 3H, 3Th-5'-H); 7.82 (уш. с., 3H, 3Th-4-H); 8.62 (уш.с., 3H, Ph-2,4,6-H);  
10.40 (с., 3H, 3NH); 10.60 (с., 3H, 3NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 13.24 (CH<sub>3</sub>);

21.18, 28.09, 28.25, 28.38, 28.42, 29.26, 30.74 (CH<sub>2</sub>); 126.62 (3'-Th); 126.76 (4'-Th); 127.49 (5'-Th); 129.19 (2-Th); 131.52 (5-Th); 133.22 (4-Th); 133.87 (Ph-1,3,5); 134.00 (Ph-2,4,6); 134.82 (2'-Th); 139.32 (3-Th); 160.09 (ThCONH) 164.55 (PhCONH).

Найдено: С 63.40%, Н 6.80%, N 6.79%. Вычислено: С 63.43%, Н 6.77%, N 6.72%.

***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>3</sup>,*N*<sup>5</sup>-трис[(3-децил-5'-гексил-2,2'-бителиен-5-ил)карбонил]бензен-1,3,5-трикарбогидразид (119d)**

Выход: 0.57 г (82%), T<sub>разл</sub>=180<sup>0</sup>С (перекристаллизация из этилацетата), желтый

порошок. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1643 (C=O), 3248 (N-H).

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, T=80<sup>0</sup>С), δ, м.д.; J/Гц: 0.84-0.89 (м., 18H, 6CH<sub>3</sub>), 1.25-1.38 (м., 60H, 30CH<sub>2</sub>), 1.59-1.69 (м., 12H,

3ThCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>,

3ThCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 2.73 (т., <sup>3</sup>J=7.5

6H, 3Th-CH<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), 2.81 (т., <sup>3</sup>J=7.4

Гц, 6H, 3 Th-CH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>); 6.85

(д., <sup>3</sup>J=3.5 Гц, 3H, 3Th-4'-H); 7.08

(д., <sup>3</sup>J=3.5 Гц, 3H, 3Th-3'-H); 7.79

(с., 3H, 3Th-4-H); 8.63 (с., 3H, Ph-2,4,6-H); 10.41 (уш. с, 3H, 3NH); 10.62 (уш. с, 3H,

3NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м.д.: 13.23, 13.28(CH<sub>3</sub>); 21.43, 21.51, 27.57, 28.13, 28.21,

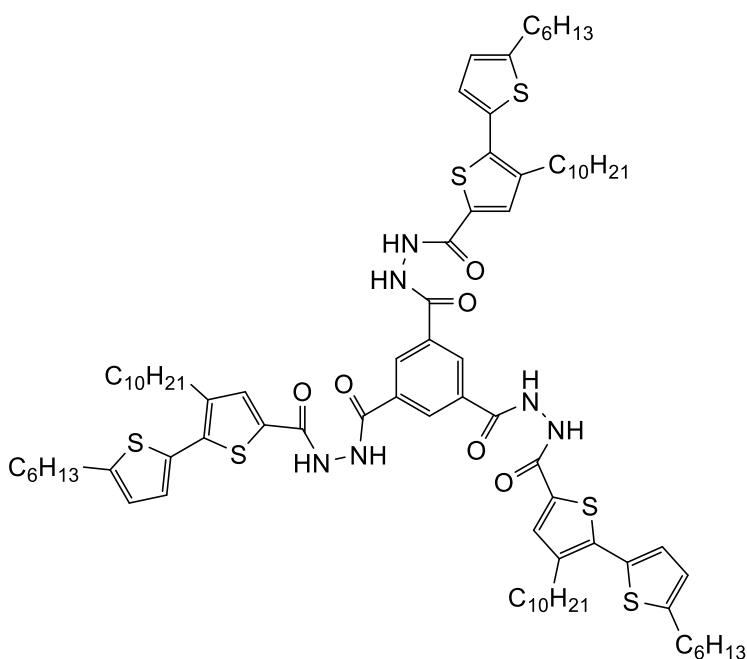
29.23, 28.40, 28.45, 28.87, 29.26, 30.42, 30.78 (CH<sub>2</sub>); 124.77 (3'-Th); 125.75 (4'-Th);

126.44 (2,4,6-Ph); 131.44 (2-Th); 131.57 (4-Th); 133.19 (5-Th); 135.34(1,3,5-Ph);

138.80 (2'-Th); 146.48 (3-Th); 151.99 (5'-Th); 160.10 (ThCONH); 163.67 (PhCONH).

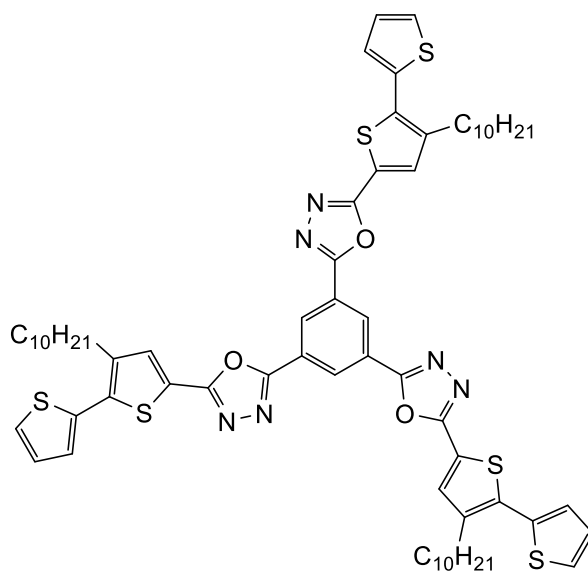
Найдено: С 67.23%, Н 8.13%, N 5.64%. Вычислено: С 67.16%, Н 8.05%, N 5.59%.

**Методика синтеза замещенных 2,2',2''-бензол-1,3,5-триилтрис[5-(2,2'-бителиен-5-ил)-1,3,4-оксадиазолов] (120d,121d)**



Смесь диацетилгидразина **118d,119d** (0.30 ммоль) и оксихлорида фосфора (3 мл, 32.7 ммоль) нагревают при температуре 90-95<sup>0</sup>С в течение 5 ч. Окончание реакции определяют с помощью ТСХ. Реакционную массу охлаждают до комнатной температуры и выливают на смесь льда (10 г) и воды (50 мл). Продукт экстрагируют CHCl<sub>3</sub> (3 × 20 мл). Экстракт промывают насыщенным раствором соли и NaHCO<sub>3</sub>, сушат над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Растворитель удаляют под вакуумом, продукт очищают с помощью колночной хроматографии используя бензол или смесь CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/гексан (1/1) в качестве элюента или перекристаллизацией.

**2,2',2''-бензол-1,3,5-триилтрис[5-(3-децил-2,2'-битиен-5-ил)-1,3,4-оксадиазол](120d)**



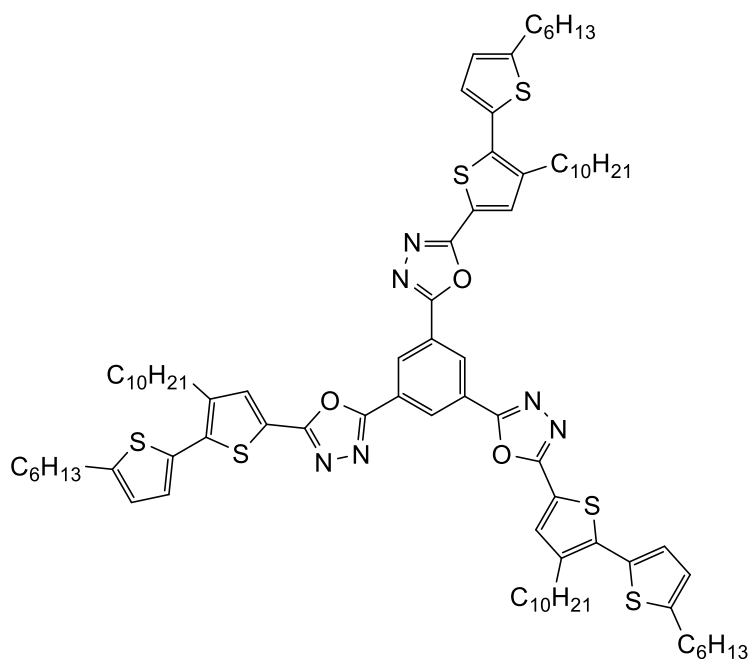
Выход: 0.20 г (55 %), R<sub>f</sub>=0.83 (бензол/этилацетат (20/1)), T<sub>пл</sub>=144-146<sup>0</sup>С (перекристаллизация из CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/гексан (1/3) или колоночная хроматография, бензол/этилацетат (20/1)), желтый порошок. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1588 (C=N).

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H(CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.; J/Гц:

0.86-0.89 (м., 9H, 3CH<sub>3</sub>); 1.27-1.45 (м., 42H, 21CH<sub>2</sub>); 1.70-1.79 (м., 6H, 3ThCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>); 2.83 (т., <sup>3</sup>J=7.8 Гц, 6H, 3ThCH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>); 7.11 (д.д., <sup>3</sup>J=4.9 Гц, <sup>3</sup>J=3.6 Гц, 3H, 3Th-4'-H); 7.25 (д., <sup>3</sup>J=3.6 Гц, 3H, 3Th-3'-H); 7.39 (д., <sup>3</sup>J=4.9 Гц, 3H, 3Th-5'-H); 7.77 (с., 3H, 3Th-4-H); 8.96 (с., 3H, Ph-2,4,6-H) Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м.д.: 14.09 (CH<sub>3</sub>); 22.70, 29.35, 29.40, 29.47, 29.61, 29.64, 29.72, 30.52, 31.95 (CH<sub>2</sub>); 121.56 (1,3,5-Ph); 126.17 (5-Th); 126.82 (3'-Th); 127.12 (2,4,6-Ph); 127.22 (5'-Th); 127.76 (4'-Th); 133.27 (4-Th); 134.73 (2-Th); 136.88 (3-Th); 140.79 (2'-Th); 161.59 (5-Oxadiazole); 162.15 (2-Oxadiazole).

Найдено: С 66.34%, Н 7.03%, N 7.10%. Вычислено: С 66.29%, Н 6.57%, N 7.03%.

**2,2',2''-бензол-1,3,5-триилтрис[5-(3-децил-5'-гексил-2,2'-битиен-5-ил)-1,3,4-оксадиазол](121d)**



Выход: 0.23 г (52 %),  $R_f=0.6$  ( $\text{CHCl}_3/\text{Гексан}(4/1)$ ),  $T_{\text{пл}}=95-97^\circ\text{C}$  (колоночная хроматография,  $\text{CHCl}_3/\text{Гексан}$  (4/1)), желтый порошок. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1589 ( $\text{C}=\text{N}$ ).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$ ,  $\delta$ , м.д.;  $J/\text{Гц}$ : 0.86-0.93 (м., 9 H,  $3\text{CH}_3$ ); 1.27-1.43 (м., 60H,  $30\text{CH}_2$ ); 1.86-1.78 (м., 12H,  $3\text{ThCH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $3\text{ThCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{H}_{17}$ ); 2.80-2.86 (м.,

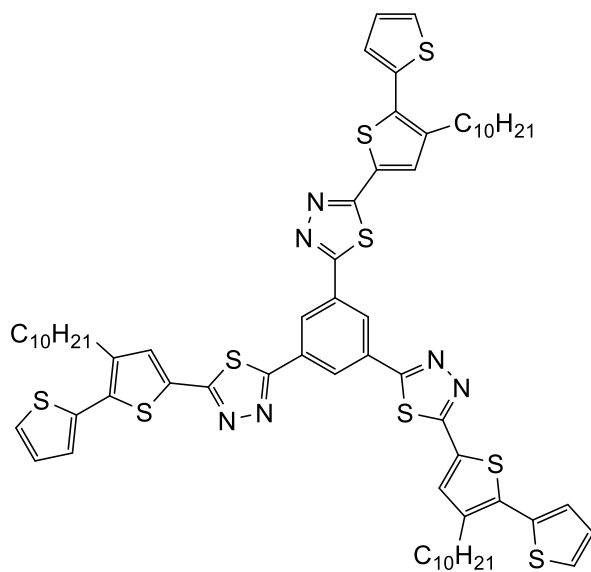
12H,  $3\text{ThCH}_2\text{C}_5\text{H}_{11}$ ,  $3\text{ThCH}_2\text{C}_9\text{H}_{19}$ ); 6.77 (д.,  $^3J=3.5$  Гц, 3H, 3Th-4'-H); 7.07 (д.,  $^3J=3.5$  Гц, 3H, 3Th-3'-H); 7.75 (с., 3H, 3Th-4-H); 8.95 (с, 3H, Ph-2,4,6-H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 14.09, 14.13 ( $\text{CH}_3$ ); 22.61, 22.71, 28.86, 29.38, 29.49, 29.62, 29.67, 30.19, 30.49, 31.55, 31.58, 31.96 ( $\text{CH}_2$ ); 120.68 (1,3,5-Ph); 124.76 (3'-Th); 126.06 (5-Th); 126.89 (4'-Th); 126.99 (2,4,6-Ph); 132.07 (2-Th); 133.33 (4-Th); 137.61 (3-Th); 139.93 (5'-Th); 147.95 (2'-Th); 161.61 (5-Oxadiazole); 162.04 (2-Oxadiazole).

Найдено: С 69.73%, Н 7.97%, N 5.87%. Вычислено: С 69.66 %, Н 7.93%, N 5.80%.

#### Методика синтеза замещенных 2,2',2''-бензол-1,3,5-триилтрис[5-(2,2'-бителиен-5-ил)-1,3,4-тиадиазолов] (122d,123d)

Смесь соединения **118d,119d** (0.29 ммоль) и реагента Лавессона (0.39 г, 0.95 ммоль) в безводном толуоле (6 мл) кипятят в токе азота в течение 6-8 часов. Окончание реакции определяют с помощью ТСХ. Затем растворитель удаляют при пониженном давлении, продукт очищают колоночной хроматографией.

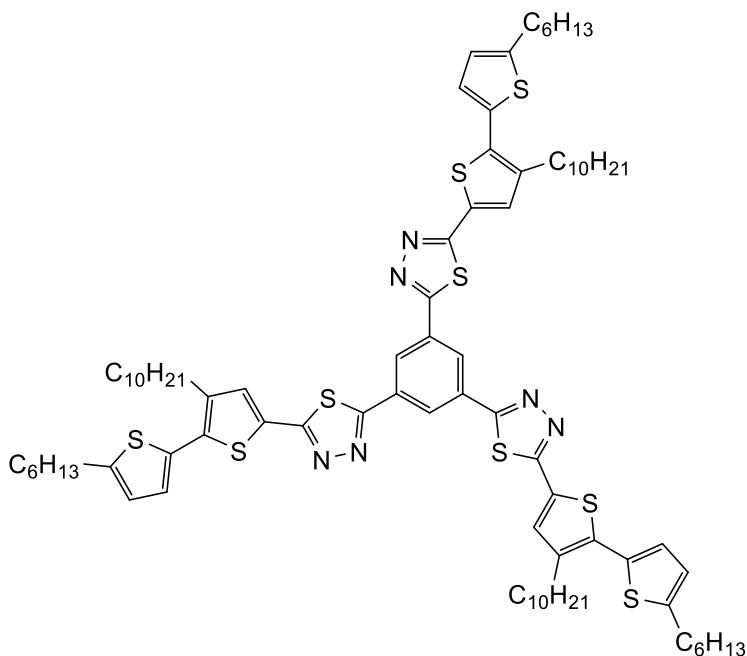
#### 2,2',2''-Бензол-1,3,5-триилтрис[5-(3-децил-2,2'-бителиен-5-ил)-1,3,4-тиадиазол] (122d)



Выход: 0.15 г (42%),  $R_f=0.32$  (бензол/этилацетат, 20/1)  $T_{пл}=125-127^{\circ}\text{C}$  (колоночная хроматография, бензол/этилацетат (20/1)), желтый порошок. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1462 ( $\text{C}=\text{N}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$ ,  $\delta$ , м.д.;  $J/\text{Гц}$ : 0.87-0.90 (м., 9H, 3 $\text{CH}_3$ ); 1.27-1.39 (м., 42H, 21 $\text{CH}_2$ ); 1.59-1.66 (м., 6H, 3Th $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{H}_{17}$ ); 2.65 (т.,  $^3J=7.8$  Гц, 6H, 3Th $\text{CH}_2\text{C}_9\text{H}_{19}$ ); 7.01 (д.д.,  $^3J=5.0$  Гц,  $^3J=3.8$  Гц, 3H, 3Th-4'-H); 7.10 (д.,  $^3J=3.8$  Гц,  $^4J=1.0$  Гц, 3H, 3Th-3'-H); 7.31 (д.,  $^3J=5.0$  Гц, 3H, 3Th-5'-H); 7.30 (с., 3H, 3Th-4-H); 8.38 (с., 3H, Ph-2,4,6-H) Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 14.10 ( $\text{CH}_3$ ); 22.68, 29.34, 29.39, 29.43, 29.63, 30.27, 31.91 ( $\text{CH}_2$ ); 126.19 (1,3,5-Ph); 126.55 (3'-Th); 127.50 (5'-Th); 127.81 (5-Th); 128.82 (4'-Th); 131.78 (4-Th); 132.77 (2,4,6-Ph); 135.11(2-Th); 135.57 (2'-Th); 140.17 (3-Th); 162.42 (5-тиадиазол); 164.48 (2-тиадиазол).

Найдено: С 63.79%, Н 6.40%, N 6.81%. Вычислено: С 63.72%, Н 6.32%, N 6.76%.

**2,2',2''-бензол-1,3,5-триилтрис[5-(3-децил-5'-гексил-2,2'-битиен-5-ил)-1,3,4-тиадиазол] (123)**



Выход: 0.27 г (62%),  $R_f=$  (колоночная хроматография,  $\text{CHCl}_3/\text{гексан}$  (4/1)),  $T_{пл}= 94-95^{\circ}\text{C}$ , желтый порошок. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1466 ( $\text{C}=\text{N}$ ).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$ ,  $\delta$ , м.д.;  $J/\text{Гц}$ : 0.87-0.94 (м., 9 H, 3 $\text{CH}_3$ ); 1.29-1.43 (м., 60H, 30 $\text{CH}_2$ ); 1.62-



1.74 (м., 12H, 3ThCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 3ThCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>); 2.70 (т., <sup>3</sup>J=7.8 Гц, 6H, 3ThCH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>); 2.70 (т., <sup>3</sup>J=7.6 Гц, 6H, 3ThCH<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), 6.71 (д., <sup>3</sup>J=3.5 Гц, 3H, 3Th-4'-H); 6.97 (д., <sup>3</sup>J=3.5 Гц, 3H, 3Th-3'-H); 7.35 (с., 3H, 3Th-4-H); 8.49 (с, 3H, Ph-2,4,6-H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м.д.: 14.06, 14.11 (CH<sub>3</sub>); 22.62, 22.73, 28.91, 29.40, 29.45, 29.51, 29.66, 29.70, 30.22, 30.40, 31.55, 31.63, 31.98 (CH<sub>2</sub>); 124.64 (3'-Th); 126.58 (4'-Th); 128.13 (2,4,6-Ph); 128.47 (5-Th); 132.11 (1,3,5-Ph); 132.55 (2-Th); 132.83 (4-Th); 136.48 (5'-Th); 139.73 (3-Th); 147.50 (2'-Th); 162.67 (5-thiadiazole); 162.04 (2-thiadiazole).

Найдено: С 67.48%, Н 7.73%, N 5.67%. Вычислено: С 67.42 %, Н 7.68%, N 5.62%.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований был разработан и реализован подход к синтезу органических молекул донор-акцептор-донор. Он основан на построении акцепторного гетероцикла, такого как 1,3,4-оксадиазол, 1,3,4-тиодиазол, N-арил-1,2,4-триазол, би(1,3,4-оксадиазол) и 2,2'-би(1,3,4-тиадиазол) из «строительных блоков», представляющих собой замещенные тиофеновые циклы, содержащие функциональную группу, длинную алкильную цепь и ароматический заместитель. Такие строительные блоки были получены на основе тиофена, 2-гексилтиофена, 2,2'-битиофена, 2,2':5',2"-тертиофена и бифенила, которые ацилированием превращали в алкиларилкетоны, затем реакцией Вильсмейера - в 3-хлор акриальдегиды и, на последнем этапе, из них формировали новый тиофеновый цикл реакцией Фиссельмана.

Алкильные боковые цепи делали эти сопряженные системы растворимыми в обычных органических растворителях, что важно с технологической точки зрения для изготовления электронных устройств. Их симметричная структура позволяла получать регулярные полимеры. Соединения, содержащие терминальные незамещенные тиофеновые циклы, были подвергнуты окислительной электрохимической полимеризации.

Для синтезированных соединений были изучены электронные и оптические свойства и показано, 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 расширения системы сопряжения за счет включения в нее неподеленной пары электронов заместителя, введения дополнительных ароматических ядер или полимеризации происходит сужение ширины запрещенной зоны, вследствие 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.

Таким образом, 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. На основе синтезированных соединений были изготовлены светодиоды голубого и зеленого цвета с высокой светоотдачей и яркостью.

**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 функциональнозамещенные), 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, диацилгидразины. Установлено, что формилирование, ацилирование, бромирование эфиров 3-алкил-2,2'-битиофен-5-карбоновых кислот протекают по положению C(5'). На

основе этилового эфира 3-децил-5'-додеканоил-2,2'-битиофен-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'-битиофен-5-карбоновых кислот.

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

4. На основе производных 3-алкил-2,2'-битиофен-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'-битиофензамещенные 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

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

EA – энергия сродства к электрону

IP – потенциал ионизации

B3MO – высшая заполненная молекулярная орбиталь

HCMO – низшая свободная молекулярная орбиталь

LED, СИД – светоизлучающие диоды

OLED – органические светоизлучающие диоды

FETs – полевые транзисторы

ДМФА (DMF) – N,N'-диметилформамид

DCC – N,N'-Дициклогексилкарбодиимид

NBS – N-бромсукцинимид

Pu – пиридин

NMP – N-метлпирролидон

DDQ – 2,3-дихлор-5,6-дицианобензохинон

Ac – ацетил

Alk – алкил

Ar – арил

ТГФ (THF) – тетрагидрофуран

DIBAH – диизопропилалюмогидрид

PivOH – пивалевая кислота

PCu<sub>3</sub>NBF<sub>4</sub> – трициклогексилфосфин тетрафторборат

PES – фотоэлектронная спектроскопия

IPES – обратная электронная спектроскопия

Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>– трис(дибензилиденацетон)дипаллadium(0)

ТВАНРФ, Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>– тетрабутиламмоний гексафторофосфат

ТВАВ – тетрабутиламмоний бромид

DBU – диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен

SCE– каломельный электрод

DMCO (DMSO)– диметилсульфоксид

ДМА – N,N-Диметилацетамид

L.R. – реаген Лавессона

МС – масс-спектрометрия

ТМС – тетраметилсилан

$E_g^{ec}$  – электрохимическая ширина запрещенной зоны

$E_g^{opt}$  – оптическая ширина запрещенной зоны

ЦВ – циклическая вольтамперометрия

ТСХ – тонкослойная хроматография

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

$\Phi_f$  – квантовый выход флуоресценции

Cat – катализатор

DIPEA – диизопропилэтиламин

Et – этил

Me – метил

Bu – бутил

Ph – фенил

Tf – трифторметансульфонил (трифлил)

TMS – триметилсилил

Ts – тозил (*n*-толуолсульфонил)

$\Delta$  – кипячение

$\delta$  – химический сдвиг

$\lambda$  – длина волны

PVC – поли(N-винилкарбазол)

PBD – 2-трет-бутилфенил-5-бифенил-1,3,4-оксадиазол

PEDOT - PSS – поли(3,4-этилендиокситиофена) допированный поли(стиролсульфонатом)

ITO – оксид индия легированный оловом

TPBi – 1,3,5-трис(1-фенил-1H-бензимидазол-2-ил)бензол

mCP – 1,3-бис(N-карбазолил)бензол

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mishra, A. Functional Oligothiophenes: Molecular Design for Multidimensional Nanoarchitectures and Their Applications / A. Mishra, C.-Q. Ma, P. Bäuerle // *Chem. Rev.* – 2009. – V.109. – P.1141-1276.
2. Pron, A. Electroactive materials for organic electronics: preparation strategies, structural aspects and characterization techniques / A. Pron, P. Gawrys, M. Zagorska, D. Djuradoa, R. Demadrille // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. – V. 39. – P. 2577–2632.
3. Hains, A. W. Molecular Semiconductors in Organic Photovoltaic Cells / A.W. Hains, Z.Q. Liang, M.A. Woodhouse, B.A. Gregg // *Chem. Rev.* – 2010. – V. 110. – P. 6689–6735.
4. Cheng, Y.-J. Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications / Y.-J. Cheng, S.-H. Yang, C.-S. Hsu // *Chem. Rev.* – 2009. – V.109. – P. 5868–5923.
5. Bujak, P. Polymers for electronics and spintronics / P. Bujak, I. Kulszewicz-Bajer, M. Zagorska, V. Maurel, I. Wielgus, A. Pron // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – V.42. – P. 8895-8999.
6. Lee, M.J. Anisotropy of Charge Transport in a Uniaxially Aligned and Chain-Extended, High-Mobility, Conjugated Polymer Semiconductor / M.J. Lee, D. Gupta, N. Zhao, M. Heeney, I. McCulloch, H. Sirringhaus // *Adv. Funct. Mater.* – 2011. – V. 21. – P. 932–940.
7. Lee, M.J. Electrooptical Spectroscopy of Uniaxially Aligned Polythiophene Films in Field-Effect Transistors / M.J. Lee, Z. Chen, Di Pietro R., M. Heeney, H. Sirringhaus // *Chem. Mater.* – 2013. – V. 25. – P. 2075–2082.
8. Hartmann, L. 2D Versus 3D Crystalline Order in Thin Films of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Oriented by Mechanical Rubbing and Epitaxy / L. Hartmann, K. Tremel, S. Uttiya, E. Crossland, S. Ludwigs, N. Kayunkid, C. Vergnat, M. Brinkmann // *Adv. Funct. Mater.* – 2011. – V. 21. – P. 4047–4057.
9. Kurach, E. Semiconducting Alkyl Derivatives of 2,5-Bis(2,2'-bithiophene-5-yl)-



- 1,3,4-thiadiazole – Effect of the Substituent Position on the Spectroscopic, Electrochemical, and Structural Properties / E. Kurach, K. Kotwica, J. Zapala, M. Knor, R. Nowakowski, D. Djurado, P. Toman, J. Pflegler, M. Zagorska, A. Pron // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – V. 117. – P. 15316–15326.
10. Kotwica, K. 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 // *Electrochim. Acta.* – 2013. – V. 111. – P. 491–498.
11. McCairn, M. C. Microwave accelerated synthesis and evaluation of conjugated oligomers based on 2,5-di-thiophene-[1,3,4]thiadiazole / M.C. McCairn, T. Kreouzis, M.L. Turner // *J. Mater. Chem.* – 2010. – V. 20. – P. 1999–2006.
12. Zapala, J. Self-Assembly Properties of Semiconducting Donor–Acceptor–Donor Bithienyl Derivatives of Tetrazine and Thiadiazole – Effect of the Electron Accepting Central Ring // J. Zapala, M. Knor, T. Jaroch, A. Maranda-Niedbala, E. Kurach, K. Kotwica, R. Nowakowski, D. Djurado, J. Pecaut, M. Zagorska, A. Pron // *Langmuir.* – 2013. – V. 29. – P. 14503–14511.
13. Mitschke, U. Synthesis and Characterization of Mixed Oligoheterocycles Based on End-capped Oligothiophenes / U. Mitschke, E. M. Osteritz, T. Debaerdemaeker, M. Sokolowski, P. Bäuerle // *Chem. Eur. J.* – 1998. – V. 4. – P. 2211–2224.
14. Mitschke, U. Structure–Property Relationships in Mixed Oligoheterocycles Based on End-Capped Oligothiophenes / U. Mitschke, T. Debaerdemaeker, P. Bäuerle // *Eur. J. Org. Chem.* – 2000. – V. 3. – P. 425–437.
15. Fisyuk, A. S. Mixed alkylthiophene-based heterocyclic polymers containing oxadiazole units via electrochemical polymerisation: spectroscopic, electrochemical and spectroelectrochemical properties / A. S. Fisyuk, R. Demadrille, C. Querner, M. Zagorska, J. L. Bleuse, A. Pron // *New J. Chem.* – 2005. – V. 29. – P. 707–713.
16. Lee, T. Synthesis, Structural Characterization, and Unusual Field-Effect Behavior of Organic Transistor Semiconductor Oligomers: Inferiority of Oxadiazole Compared

with Other Electron-Withdrawing Subunits / T Lee, C.A Landis, B.M. Dhar, B.J. Jung, J. Sun, A. Sarjeant, H.-J. Lee, H. E. Katz // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V.131. – P. 1692–1705.

17. Levi, M. D. Unusually high stability of a poly(alkylquaterthiophene-alt-oxadiazole) conjugated copolymer in its n and p-doped states / M. D. Levi, A. S. Fisyuk, R. Demadrille, E. Markevich, Y. Gofer, D. Aurbach, A. Pron // *Chem. Comm.* – 2006. – V. 31. – P. 3299–3301.

18. Pomerantz, Z. UV-Vis-NIR spectroelectrochemical and in situ conductance studies of unusual stability of n- and p-doped poly(dimethyldioctylquaterthiophene-alt-Oxadiazole) under high cathodic and anodic polarizations / Z. Pomerantz, M.D. Levi, G. Salitra, R. Demadrille, A. Fisyuk, A. Zaban, D. Aurbach, A. Pron // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2008. – V.10. – P. 1032–1042.

19. Mullekom, H.A.M. Developments in the chemistry and band gap engineering of donor-acceptor substituted conjugated polymers / H.A.M. van Mullekom, J.A.J.M. Vekemans, E.E. Havinga, E.W. Meijer // *Materials Science and Engineering A.* – 2001. – V.32. – P.1–40.

20. McCullough, R.D. The Chemistry of Conducting Polythiophenes / R.D. McCullough // *Adv. Mater.* –1998. – V.2. – P.94–116.

21. Yamamoto, T. The Chemistry of Conducting Polythiophenes  $\pi$ -Conjugated Donor-Acceptor Copolymers Constituted of  $\pi$ -Excessive and  $\pi$ -Deficient Arylene Units. Optical and Electrochemical Properties in Relation to CT Structure of the Polymer / T. Yamamoto, Z. Zhou, T. Kanbara, M. Shimura, K. Kizu, T. Maruyama, Y. Nakamura, T. Fukuda, B.-L. Lee, N. Ooba, S. Tomaru, T. Kurihara, T. Kaino, K. Kubota, S. Sasaki // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – V.118. – P.10389–10399.

22. Audebert, P. Synthesis of new substituted tetrazines: electrochemical and spectroscopic properties / P. Audebert, S Sadki, F. Miomandre, G. Clavier, M. C. Vernières, M.Saouda, P. Hapio // *New J. Chem.* – 2004. – V.28. – P. 387–392.

23. Лукевиц, Э. Молекулярная структура соединений, содержащих 2,2'-битиенильный фрагмент / Э. Лукевиц, Дж. Барбарелла, П. Арсенян, С. Беляков, О.

Пудова // *XTC*. – 2000. – N. 6. – С. 725-760.

24. Capobianco, M. L. Oligothiophenes as Fluorescent Markers for Biological Applications / M. L. Capobianco, G. Barbarella, A. Manetto // *Molecules*. – 2012. – V. 17. – P. 910–933.

25. Krompiec, S. Multifaceted Strategy for the Synthesis of Diverse 2,2'-Bithiophene Derivatives / S. Krompiec, M. Filapek, I. Grudzka-Flak, A. Slodek, S. Kula, J. G. Malecki, J. Malarz, G. Szafraniec-Gorol, M. Penkala, E. Schab-Balcerzak, M. Paluch, M. Mierzwa, M. Matussek, A. Szlapa, M. Pajak, D. Blach, B. Marcol, W. Danikiewicz, B. Boharewicz, A. Iwan // *Molecules*. – 2015. – V. 20 – P. 4565–4593.

26. Bäuerle, P. Synthesis and Characterization of Mixed Oligoheterocycles Based on Endcapped Oligothiophenes Suited for LED Applications / P. Bäuerle, U. Mitschke, E. Mena-Osteritz, M. Sokolowski, D. Müller, M. Groß, K. Meerholz // *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* – 1998. – V. 3476. – P. 32–39.

27. Hong, X.M. Thiophene-Phenylene and Thiophene-Thiazole Oligomeric Semiconductors with High Field-Effect Transistor On/Off Ratios / X.M. Hong, H.E. Katz, A. J. Lovinger, B.-C. Wang, K. Raghavachari // *Chem. Mater.* – 2001. – V.13. – P. 4686–4691.

28. Ключникова, О.А. Некоторые реакции в ряду тетразолилтиофенов / А.О. Ключникова, В. Ю. Юдашкин // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. – 2005. – Т.48. – N.10. – С.53–58.

29. Cebrián, C. Microwave-Assisted Stille Reactions as a Powerful Tool for Building Polyheteroaryl Systems Bearing a (1H)-1,2,4-Triazole Moiety / C. Cebrián, A. de Cózar, P. Prieto, A. Díaz-Ortiz, A. de la Hoz, J. R. Carrillo, A. M. Rodriguez, F. Montilla // *Synlett*. – 2010. – N.1. – P. 55–60.

30. Sato, T. Photophysical properties of bis(2,2'-bithiophene-5-yl)benzenes / T. Sato, K. Hori, M. Fujitsuka, A. Watanabe, O. Ito, Kazuyoshi Tanaka // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1998. – V.94. – N16. – P. 2355-2360.

31. Fraind, A.M. Comparative Survey of Conducting Polymers Containing Benzene, Naphthalene and Anthracene Cores: Interplay of Localized Aromaticity and Polymer

Electronic Structures / A.M. Fraind, J.D. Tovar // *J. Phys. Chem. B.* – 2010. – V. 38— P. 3104–3116.

32. Tian, H. Novel thiophene-aryl co-oligomers for organic thin film transistors / H. Tian, J. Wang, J. Shi, D. Yan, L. Wang, Y. Geng, F. Wang // *J. Mater. Chem.* – 2005. – V. 15. – P. 3026–3033.

33. Zyryanov, G. V. Oligomeric Semiconductors with High Field-Effect Transistor On/Off Ratios Simple Molecule-Based Fluorescent / G.V. Zyryanov, M. A. Palacios, P. Anzenbacher // *Org. Lett.* – 2008. – V. 10. – P. 3681-3684.

34. Ponomarenko, S.A. Decyl-End-Capped Thiophene-Phenylene Oligomers as Organic Semiconducting Materials with Improved Oxidation Stability / S.A. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, A. Elschner, N. M. Alpatova, M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid // *Chem. Mater.* – 2006. – V.18. – P. 579–586.

35. Rapta, P. Charged states in diphenylamino endcapped thiophenes with a 1,4-phenylene core: In situ electron spin resonance/ultraviolet–visible–near infrared and nuclear magnetic resonance spectroelectrochemistry and quantum chemical study / P. Rapta, K. Haubner, P. Machata, V. Lukeš, M. Rosenkranz, S. Schiemenz, S. Kloda, H. Kivelä, C. Kvarnström, H. Hartmann, L. Dunsch // *Electrochimica Acta.* – 2013. – V.110. – P.670–680.

36. Ponomarenko, S.A. 1,4-bis(5-decyl-2,2'-bithien-5-yl)benzene as new stable organic semiconductor for high performance thin film transistors / S. A. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, A. Karbach, D. Drechsler, N. M. Alpatova // *Synthetic Metals.* – 2005. – V.149. – P. 231–235.

37. Takeuchi, M. Allosteric Fluoride Anion Recognition by a Doubly Strapped / M. Takeuchi, T. Shioya, T.M. Swager // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2001. – V. 113. – N. 18. – P. 3372–3376.

38. Song, C. Highly Conductive Poly(phenylene thienylene)s: m-Phenylene Linkages Are Not Always Bad / C. Song, T. M. Swager // *Macromolecules.* – 2005. – V. 38. – P. 4569–4576.

39. Omar, O.-H. Synthesis of D-glucose and L-phenylalanine substituted

- phenyleneethiophene oligomers / Omar, O.- H., Babudri F., Farinola G. M., Naso F., Operamolla A., Pedone A // *Tetrahedron*. – 2011. – V.67. – P.486–494.
40. Rochefort, A. Anisotropic growth of the thiophene-based layer on Si(111)–B / A. Rochefort, Y. Makoudi, A. Maillard, J. Jeannoutot, J. Blier, F. Chérioux, F. Palmino // *Chem. Commun.*– 2014.–V.50.– P. 5484–5486.
41. Ogoshi, T. Achiral guest-induced chiroptical changes of a planar-chiral pillar[5]arene containing one  $\pi$ -conjugated unit / T. Ogoshi, D. Yamafuji, T. Akutsu, M. Naitob, T. Yamagishia // *Chem. Commun.*– 2013.–V.49.– P. 8782–8784.
42. Pelter, A. The Preparations and Some Properties of Mixed Aryl-Thienyl Oligomers and Polymers / A. Pelter, I. Jenkins, D.E. Jones // *Tetrahedron*. – 1997. – V. 53. – N. 30. – P.10357–10400.
43. Crouch, D. J. Thiophene and Selenophene Copolymers Incorporating Fluorinated Phenylene Units in the Main Chain: Synthesis, Characterization, and Application in Organic Field-Effect Transistors / D. J. Crouch, P. J. Skabara, J. E. Lohr, J. J. W. McDouall, M. Heeney, I. McCulloch, D. Sparrowe, M. Shkunov, S. J.Coles, P. N. Horton, M. B. Hursthouse // *Chem. Mater.*– 2005. – V17. – N.26. – P. 6567–6578.
44. Poduval, M. K. K. Partially Ladder-Type Molecule-Based Donor-Acceptor Conjugated Oligomer: Synthesis and Properties Bull / M.K. K. Poduval, S.-J. Hahn, T.-H. Kim // *Bull. Korean Chem. Soc.*– 2012.– V. 33.–N. 6.–P. 20140-2042.
45. Crouch, D. J. Hexyl-substituted oligothiophenes with a central tetrafluorophenylene unit: crystal engineering of planar structures for p-type organic semiconductors / D. J. Crouch, P.J. Skabara, M. Heeney, I. McCulloch, S. J. Coles, M. B. Hursthouse // *Chem. Commun.*– 2005.– P. 1465–1467.
46. Zhao, C. Derivatives of 4,9-Dihydro-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene-4,9-dione: Synthesis and Properties / Zhao C., Zhang Y., Ng M.-K. // *J. Org. Chem.* – 2007. – V. 72. – N. 17. – P. 6364–6371.
47. Wang, J.-L. Rational Design of Small Molecular Donor for Solution-Processed Organic Photovoltaics with 8.1% Efficiency and High Fill Factor via Multiple Fluorine Substituents and Thiophene Bridge / J.-L. Wang, Q.-R. Yin, J.-S. Miao, Z. Wu, Z.-F.

- Chang, Y. Cao, R.-B. Zhang, J.-Y. Wang, H.-B. Wu, Y. Cao // *Adv. Funct. Mater.* – 2015. –V.25. –N.23. –P. 3514–3523. DOI: 10.1002/adfm.201500190.
48. Yoshika N., Mechanistic Study of the Manganese-Catalyzed  $[2 + 2 + 2]$ . Annulation of 1,3-Dicarbonyl Compounds and Terminal Alkynes / N. Yoshika, S.-L. Zhang, K. Yamagata, H. Tsuji, E. N Yoshika // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. –V. 131. –P. 4099–4109.
49. Sonar, P. Pyridine-Incorporated Dihexylquaterthiophene: A Novel Blue Emitter for Organic Light Emitting Diodes (OLEDs) / P. Sonar, S.G. Santamaria, T.T. Lin, A. Sellinger, H. Bolink // *Aust. J. Chem.* – 2012. – V.65. – P.1244–1251.
50. Krompiec, M. Synthesis and electropolymerization of 3,5-dithienylpyridines, their complexes and N-methylpyridinium cation / M. Krompiec, S. Krompiec, H. Ignasiak, M. Łapkowski, M. Sajewicza, K. Gębarowska // *Synthetic Metals.* – 2008. – N.158. –P. 831–838
51. Krompiec, M. A cross-linked conjugated metallopolymer comprised of bisaxially coordinated ruthenium tetra-t-butyl phthalocyanine connected by quaterthiophene linkers / M. Krompiec, S. Krompiec, H. Ignasiak, M. Łapkowski, M. Sajewicza, K. Gębarowska // *Electrochimica Acta.* – 2011. – V.56. – P. 6824– 6830.
52. Kojima, T. Organic field-effect transistors based on heterocyclic co-oligomers containing a pyrazine ring / T. Kojima, J.-i. Nishida, S. Tokito, H. Tadac, Y. Yamashita // *Chem. Commun.* – 2007. – P.1430–1432. doi: 10.1039/b617573b
53. Bouffard, J. Iptycene-Derived Pyridazines and Phthalazines / J. Bouffard, R. F. Eaton, P. Müller, T. M. Swager // *J. Org. Chem.* – 2007. – V. 72. – N. 26. – P. 10166–10180.
54. Bera, M. K. Synthesis and Properties of Branched Oligo(2-thienyl)- and Oligo(2,2'-bithien-5-yl)-Substituted Pyridine Derivatives / M.K. Bera, S.L. Gholap, P. Hommes, K. Neuthe, D. Trawny, J. P. Rabe, D. Lentz, R. Zimmer, H.-U. Reissig // *Adv. Synth. Catal.* – 2013. –V. 355. –P. 3463 – 3474.
55. Kurach, E. Effect of substituents on redox, spectroscopic and structural properties of conjugated diaryltetrazines – a combined experimental and theoretical study / E.

- Kurach, D. Djurado, J. Rimarčík, A. Kornet, M. Wlostowski, V. Lukeš, J. Pécaut, M. Zagorska, A. Pron // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – V. 13. – P.2690–2700.
56. Audebert, P. First example of an electroactive polymer issued from an oligothiophene substituted tetrazine / Audebert P., Sadki S., Miomandre F., Clavier G // *Electrochemistry Communications*. – 2004. –V.6. – P.144–147.
57. Cheng, W. Tian. Donor–acceptor copolymers incorporating polybenzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene and tetrazine for high open circuit voltage polymer solar cells / W. Cheng, Z. Wub, S. Wenc, B. Xu, H. Li, F. Zhu, W. Tian // *Organic Electronics*. – 2013. –V.14. –P. 2124–2131. doi:10.1016/j.orgel.2013.05.015
58. Durso, M. Synthesis by MW-assisted direct arylation, side-arms driven self-assembly and functional properties of 9,10-dithienylanthracene orthogonal materials / M. Durso, M. Zambianchi, A. Zanelli, M. G. LoBello, F. De Angelis, S. Toffanin, S. Cavallini, D. Gentili , F. Tinti, M. Cavallini, N. Camaioni, M. Melucci // *Tetrahedron*. – 2014. –V. 70. –№36. – P. 6222–6228. doi:10.1016/j.tet.2014.03.010
59. Jia Z., Li S., Nakajima K., Kanno K., Song Z., T. Takahashi. Application of zirconacyclopentadienes (metalla-heterocycles) and cross-coupling for the convenient preparative method of 6,13-disubstitued pentaceneheterocycles / Jia Z., Li S., Nakajima K., Kanno K., Song Z., T. Takahashi. // *Heterocycles*. – 2012. –V.86. –N.2. – P. 1495 – 1506.
60. Wang, J. New Oligothiophene-Pentacene Hybrids as Highly Stable and Soluble Organic Semiconductors / J. Wang, K. Liu, Y.-Y. Liu, C.-L. Song, Z.-F. Shi, J.-B. Peng, H.-L. Zhang, X.-P. Cao / *Org. Lett.* – 2009. – V. 11. – N.12. – P. 2563–2566. doi: 10.1021/ol900838a
61. Zhu, E. Direct access to 4,8-functionalized benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophenes with deep low-lying HOMO levels and high mobilities / E. Zhu, G. Ge, J. Shu, M. Yi, L. Bian, J. Hai, J. Yu, Y. Liu, J. Zhoua, W. Tang // *J. Mater. Chem. A*. – 2014. –V. 2. – P.13580–13586.
62. Mullekom, H. A. M. Band-Gap Engineering of Donor - Acceptor-Substituted p-Conjugated Polymers / H. A. M. Mullekom, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer //

*Chem. Eur. J.* – 1998. – V.4. – N. 7. – P. – 1235–1243.

63. Zhou, E. Indolo[3,2-b]carbazole-based alternating donor–acceptor copolymers: synthesis, properties and photovoltaic application / E. Zhou, S. Yamakawa, Y. Zhang, K. Tajima, C. Yanga, K. Hashimoto // *J. Mater. Chem.* – 2009. – V. 19. – P.7730–7737.

64. Li, W. Benzothiadiazole-Based Linear and Star Molecules: Design, Synthesis, and Their Application in Bulk Heterojunction Organic Solar Cells / W. Li, C. Du, F. Li, Y. Zhou, M. Fahlman, Z. Bo, F. Zhang // *Chem. Mater.* – 2009. – V.21. – N.21. – P.5327–5334.

65. Sonar P., Singh S. P., Sudhakar S., Dodabalapur A., Sellinger A. High-Mobility Organic Thin Film Transistors Based on Benzothiadiazole-Sandwiched Dihexylquaterthiophenes / P. Sonar, S. P. Singh, S. Sudhakar, A. Dodabalapur, A. Sellinger // *Chem. Mater.* – 2008. – V. 20. – N. 9. – P. 3184–3190.

66. Delbosc N., Yahya W. Z. N., Lemaitre N., Berson S., Fuchs F., B. Grévin, J. Faure-Vincent, J.-P. Travers, R. Demadrille. Synthesis, optoelectronic and photovoltaic properties of conjugated alternating copolymers incorporating 2,1,3-benzothiadiazole or fluorenone units: a comparative study / N. Delbosc, W.Z.N. Yahya, N. Lemaitre, S. Berson, F. Fuchs, B. Grévin, J. Faure-Vincent, J.-P. Travers, R. Demadrille // *RSC Adv.* – 2014. – V.4. – P.15236–15244.

67. Luponosov, Y. N. Synthesis and photovoltaic effect in red/near-infrared absorbing A-D-A-DA- type oligothiophenes containing benzothiadiazole and thienothiadiazole central units / Y. N. Luponosov, J. Min, D.A. Khanin, D. Baran, S. A. Pisarev, S. M. Peregodova, P. V. Dmitryakov, S. N. Chvalun, G.V. Cherkaev, E. A. Svidchenko, T.A. Christoph, J. Brabec, S. A. Ponomarenko // *Journal of Photonics for Energy.* – 2015. – V.5. – N. 1. – P. 27213. doi: 10.1117/1.JPE.5.057213

68. Ellinger, S. Donor–Acceptor–Donor-based  $\pi$ -Conjugated Oligomers for Nonlinear Optics and Near-IR Emission / S. Ellinger, K. R. Graham, P. Shi, R. T. Farley, T. T. Steckler, R. N. Brookins, P. Taranekar, J. Mei, L.A. Padilha, T.R. Ensley, H. Hu, S. Webster, D.J. Hagan, E.W. Van Stryland, K.S. Schanze, J.R. Reynolds // *Chem. Mater.* – 2011. – V. 23. – P.3805–3817.



69. Bundgaard, E. Low-Band-Gap Conjugated Polymers Based on Thiophene, Benzothiadiazole, and Benzobis(thiadiazole) / E. Bundgaard, F.C. Krebs // *Macromolecules*. – 2006. – V.39. – N.8. – P.2823–2831.
70. Chen, Z. Enhanced charge transport by incorporating additional thiophene units in the poly(fluorene-thienyl-benzothiadiazole) polymer / Z. Chen, J. Fang, F. Gao, T.J.K. Brenner, K.K. Banger, X. Wang, W.T.S. Huck, H. Sirringhaus // *Organic Electronics*. – 2011. – V.12. – P. 461–471.
71. Choi, Y.-S. Synthesis and Characterization of Quinoxaline-Based Thiophene Copolymers as Photoactive Layers in Organic Photovoltaic Cells Bull / Y.-S. Choi, W. Lee, Kim J.-R., Lee S.-K., Shin W.-S., Moon S.-J., Park J.-W., Kang I.-N // *Korean Chem. Soc.* 2011. – V. 32. – N. 2. – P. 417–423.
72. Su, Y. Synthesis and Physical Properties of Benzopyridazine-Based Conjugated Molecules / Y. Su, W. Xu, F. Qiu, D. Wu, P. Liu, M. Xue, F. Zhang // *Chin. J. Chem.* – 2013. – V. 31. – P. 1397–1403.
73. Peart, P.A. Methano[10]annulene Revisited: Extended Delocalization through Conjugated Polymers Bearing Larger Hückel Aromatics / P.A. Peart, J.D. Tovar // *Org. Lett.* – 2007. – V. 9. – N.16. – P. 3041–3044.
74. Jang, S.H. Synthesis and Physical Properties of Decylbithiophene End-Capped Oligomers Based on Naphthalene, Anthracene and Benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene / S.H. Jang, T.B. Tai, M.K. Kim, J.W. Han, Y.-H. Kim, S.C. Shin, Y.J. Yoon, S.K. Kwon, S.-G. Lee // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2009. – V. 30. – N. 3. – P. 618–622.
75. Ando, S. Synthesis, physical properties, and field-effect transistors of novel thiophene/thiazolothiazole co-oligomers / S. Ando, J. Nishida, Y. Inoue, S. Tokito, Y. Yamashita // *J. Mater. Chem.* – 2004. – V.14. – P. 1787–1790.
76. Ando, S. Characterization and Field-Effect Transistor Performance of Heterocyclic Oligomers Containing a Thiazolothiazole Unit / S. Ando, J. Nishida, E. Fujiwara, H. Tada, Y. Inoue, S. Tokito, Y. Yamashita // *Chemistry Letters*. – V.33. – N.9. – P.1170–1171.
77. Wan J.-H., Feng J.-C., Wen G.-A., Wei W., Fan Q.-L., Wang C.-M., Wang H.-

Y., Zhu R., Yuan X.-D., Huang C.-H., Huang W. Effective Tuning of HOMO and LUMO Energy Levels by p-n Diblock and Triblock Oligomer Approaches.// *J. Org. Chem.* – 2006. – V. 71. – N. 7. – P. 2565-2571.

78. Wan, J.-H. New p–n diblock and triblock oligomers: effective tuning of HOMO/LUMO energy levels / J.-H. Wan, J.-C. Feng, G.-A. Wen, H.-Y. Wang, Q.-L. Fan, W. Wei, C.-H. Huang, W. Huang // *Tetrahedron Letters*. – 2006. – V.47. – P.2829–2833.

79. Li, W. Field-Effect Transistors Based on Thiophene Hexamer Analogues with Diminished Electron Donor Strength / W. Li, H.E. Katz, A.J. Lovinger, J. G. Laquindanum // *Chem Mater.* – 1999. – V. 11. – N.2. – P. 458-465.

80. Cao, J. Synthesis and Characterization of Bis(3,4-ethylene-dioxythiophene)-(4,4'-dialkyl-2,2'-bithiazole) co-oligomers for Electronic Applications / J. Cao, J. W. Kampf, M. D. Curtis // *Chem. Mater.* – 2003. – 15. – N. 2. – P. 404–411.

81. Demadrille, R. Conjugated alternating copolymer of dialkylquaterthiophene and fluorenone: synthesis, characterisation and photovoltaic properties / R. Demadrille, N. Delbosc, Y. Kervella, M. Firon, R. Bettignies, M. Billon, P. Rannou, A. Pron // *J. Mater. Chem.* – 2007. – V. 17. – P. 4661–4669.

82. Grisorio, R. Novel bifluorene based conjugated systems: synthesis and properties / R. Grisorio, A. Dell'Aquila, G. Romanazzi, G. P. Suranna, P. Mastorilli, P. Cosma, D. Acierno, E. Amendola, G. Ciccarella, C.F. Nobile // *Tetrahedron*. – 2006. – V.62. – P.627–634.

83. Braun, S. Energy-Level Alignment at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces / S. Braun, W. R. Salaneck, M. Fahlman // *Adv. Mater.* – 2009. – V. 21. – P. 1450–1472.

84. Trasatti, S. The absolute electrode potential: an explanatory note / S. Trasatti // *Pure Appl. Chem.* – 1986. – V.58. – N. 7. – P.955–966.

85. Cardona C.M., Li W., Kaifer A.E., Stockdale D., Bazan G.C. Electrochemical Considerations for Determining Absolute Frontier Orbital Energy Levels of Conjugated Polymers for Solar Cell Applications / C.M. Cardona, W. Li, A.E. Kaifer, D.

Stockdale, G.C. Bazan // *Adv. Mater.* – 2011. – V 23. – P. 2367–2371.

86. Grykien, R. Photo- and electroluminescent properties of bithiophene disubstituted 1,3,4-thiadiazoles and their application as active components in organic light emitting diodes / R. Grykien, B. Luszczynska, I. Glowacki, E. Kurach, R. Rybakiewicz, K. Kotwica, M. Zagorska, A. Pron, P. Tassini, M. G. Maglione, A. D.G. Del Mauro, T. Fasolino, R. Rega, G. Pandolfi, C. Minarini, S. Aprano // *Optical Materials.* – 2014. – V. 37. – P. 193–199.

87. Grebner, D. Size-Dependent Properties of Oligothiophenes by Picosecond Time-Resolved Spectroscopy / D. Grebner, M. Helbig, S. Rentsch // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V.99. – N 46. – P.16991–16998.

88. Becker, R.S. Comprehensive Evaluation of the Absorption, Photophysical, Energy Transfer, Structural, and Theoretical Properties of  $\alpha$ -Oligothiophenes with One to Seven Rings / R.S. Becker, J. S. de Melo, A. L. Macüanita, F. Elisei // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100. – N. 48. – P. 18683–18695.

89. Nessakh, B. Cyclic voltammetry and differential cyclic voltabsorptometry of soluble oligothiophenes: evidence for a four-fold charged  $\pi$ -dimer in duodecithiophene / B.Nessakh, G. Horowitz, F. Gamier, F. Deloffre, P. Srivastava, A. Yassar // *Journal of Electroanalytical Chemistry.* – 1995. – V.399. – P.97–103.

90. Clavies, G. s-Tetrazines as Building Blocks for New Functional Molecules and Molecul and Molecular Materials / G. Clavier, P. Audebert // *Chem. Rev.* – 2010. – V.110. – P. 3299–3314.

91. Gong, Y. H. Synthesis and Physical Chemistry of s-Tetrazines: Which Ones are Fluorescent and Why?/ Y. H. Gong, F. Miomandre, R. Meallet-Renault, S. Badre, L. Galmiche, J. Tang, P. Audebert, G. Clavier // *Eur. J. Org. Chem.* – 2009. – V. 35. – P. 6121–6128.

92. Zhang, Y. Synthesis, Optical, and Electrochemical Properties of a New Family of Dendritic Oligothiophenes / Y. Zhang, Z. Chunchang, J. Yang, M. Kapiamba, O. Haze, L. J. Rothberg, M.-K. Ng // *J. Org. Chem.* – 2006. – V 71. – № 25. – P. 9475–9483.

93. Jaafari, A. Synthesis and optical properties of novel 1,3-propanedione bearing

- oligothiophene substituents / A. Jaafari, V. Ouzeau, M. Ely, F. Rodriguez, K. Chan-  
ching, A. Yassar, J. Aaron // *Synthetic Metals*.– 2004. – V.147. –P.183–189.
94. Organic Syntheses, Wiley & Sons: New York.– 1964.– V. 44.– P. 9–11.
95. Ng, M.-K. Wang L., Yu L. Photorefractive Effects and Structure/Property  
Correlation of Oligothiophenes Functionalized with Nonlinear Optical Chromophores /  
M.-K. Ng, L. Wang, L. Yu // *Chem. Mater.* – 2000. – V.12. – P. 2988–2991.
96. Li, J. J. Fiesselman thiophene synthesis. In Name Reactions: A Collection of  
Detailed Mechanisms and Synthetic Applications.– 4th ed.– Springer: Dordrecht,  
Heidelberg, London, New York.– 2009.– 225–226.
97. Bezboruah, P. KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PEG-400: An Efficient Catalytic System for the  
Fiesselman-Type Synthesis of Thiophene Derivatives / P. Bezboruah, P. Gogoi, J.  
Gogoi, R. C. Boruah // *Synthesis*.– 2013.– V. 45.– P. 1341–1348.
98. Пат. 2470930 РФ, МПК C07D409/04. Способ получения 3-алкил(арил)-2,2'-  
битиофен-5-карбоновых кислот и их эфиров / А.С. Фисюк, А.М. Аверков;  
заявитель и патентообладатель Омский государственный университет им. Ф.М.  
Достоевского (RU).– 2011129494/04; заявл. 15.07. 2011; опубл. 27.12.2012, бюл.  
№ 36.
99. Gally, C. Acylation of Arenes and Heteroarenes with in situ Generated Acyl  
Trifluoroacetates / C. Gally // *Synthesis*.– 1979. – V.4.– P. 303–304.
100. Руолен, Ю.И. Синтез 4-алкил-4-цианодифенилов / Ю.И. Руолен, П.В.  
Адоменас, Р.Ф. Сируткайтис, Г.И Денис // *ЖОрХ*.– 1991.– Т. 27. – С. 247–251.
101. Minkin V. I., Sadekov I. D., Rivkin B. B., Zakharov A. V., Nivorozhkin V. L.,  
Kompan O. E., Struchkov Yu. T. Synthesis and structure of [3-tellurovinylcarbonyl  
compounds / V. I. Minkin, I. D. Sadekov, B. B. Rivkin, A. V. Zakharov, V. L.  
Nivorozhkin, O. E. Kompan, Yu. T. Struchkov // *J. Organomet. Chem.* –1997. – V.  
536– 537. – P. 233–248.
102. R.J. Mullins, D. R. Williams. Fiesselman Thiophene Synthesis.– In book Name  
Reactionsin Heterocyclic Chemistry; Ed. Jie-Jack Li.– John Wiley & Sons. – 2005.–  
P.184-192.

103. Chatterjee, A. Efficient synthesis of 4-oxo-4,5-dihydrothieno[3,2-c]quinoline-2-carboxylic acid derivatives from aniline / A. Chatterjee, S. J. Cutler, I. A. Khan, J. S. Williamson // *Mol Divers.* – 2014. – V. 18. – P.51–59.
104. Jiang, Y. Highly Diastereoselective and Enantioselective Synthesis of  $\alpha$ -Hydroxy  $\beta$ -Amino Acid Derivatives: Lewis Base Catalyzed Hydrosilylation of  $\alpha$ -Acetoxy  $\beta$ -Enamino Esters / Y. Jiang, X. Chen, Y. Zheng, Z. Xue, C. Shu, W. Yuan, X. Zhang // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – V. 50. – P. 7304–7307.
105. Gozzi, Ch. Direct thiophene arylation catalysed by Palladium / Ch. Gozzi, L. Lavenot, K. Ilg, V. Penalva and M. Lemaire // *Tetrahedron Lett.*, 1997. – V. 38. – N 5. – P. 8867–8870.
106. Yokooji, A. Synthesis of 5,5'-diarylated 2,2'-bithiophenes via palladium-catalyzed arylation reactions / A. Yokooji, T. Satoh, M. Miura, M. Nomura // *Tetrahedron.* – 2004. – V. 60. – P. 6757–6763.
107. Bellina, F. Recent advances in the synthesis of (hetero)aryl-substituted heteroarenes via transition metal-catalysed direct (hetero)arylation of heteroarene C–H bonds with aryl halides or pseudohalides, diaryliodonium salts, and potassium aryltrifluoroborates / F. Bellina, R. Rossi // *Tetrahedron.* – 2009. – V. 65. – P. 10269–10310.
108. Katsiel, A.L. A new synthetic route to 4H-thieno[3,2-c] [1]benzopyran-2-carbaldehydes / A.L. Katsiel, A.N. Sharipova, A.S. Fisyuk // *Mendeleev Commun.* – 2008. – V. 18. – P. 169–170.
109. Fisyuk, A. S. Synthesis of 4h-thieno[3,2-c]chromenes by intramolecular arylation of 4-aryloxy-methyl-5-iodothiophene-2-carbaldehydes / A. S. Fisyuk, Yu. P. Bogza, L. V. Belyaeva, V. B. Belyaev // *Chemistry of Heterocyclic Compounds.* – 2012. – V. 48. – №7. – P. 1078–1084.
110. Бочкарёв, М.Н. Органические светоизлучающие диоды (OLED)/ М.Н. Бочкарёв, А. Г. Витухновский, М.Г. Каткова. – Н. Новгород: Деком, 2011. – 60с.
111. Schubert, U.S. Modern Terpyridine Chemistry / U.S. Schubert, H. Hofmeier,

G.R. Newkome. – Wiley-VCH, 2006. – 37p.

112. Yuan, J. Synthesis and luminescence properties of lanthanide(III) chelates with polyacid derivatives of thienyl-substituted terpyridine analogues / J. Yuan, M.Tan, G. Wang // *Journal of Luminescence*. – 2004. – V.106. – P. 91–101.

113. Husson, J. 2,2':6',2''-Terpyridines Functionalized with Thienyl Substituents: Synthesis and Applications / J. Husson, M. Knorr // *J. Heterocyclic Chem.* – 2012. – V.49. –P. 453–478.

114. Kröhnke, F. The specific synthesis of pyridines and oligopyridines / F. Kröhnke // *Synthesis*. –1976. – P. 1–24

115. Schubert, U.S. Terpyridine-based Materials: For Catalytic, Optoelectronic and Life Science Applications / U.S. Schubert, A.Winterand, G.R. Newkome. – Wiley-VCH, 2012. – 14p.

116. Husson, J. Synthesis of New Terpyridines under Solventless Conditions Using Alumina / J. Husson, E. Migianu, M. Beley, G. Kirsch // *Synthesis*. – 2004. – N2. – P. 267–270.

117. Meng, H. Novel Photoluminescent Polymers Containing Oligothiophene and m-Phenylene-1,3,4-oxadiazole Moieties: Synthesis and Spectroscopic and Electrochemical Studies / H. Meng, W. Huang // *J. Org. Chem.*– 2000. – V. 65. – N 13. – P. 3894–3901.

118. Yang, L. Theoretical Study on Electronic Structure and Optical Properties of Phenothiazine-Containing Conjugated Oligomers and Polymers / L. Yang, J.K. Feng, A.M. Ren // *J.Org.Chem.* – 2005. – V.70. – N15. – P. 5987–5996.

119. Suwiński, J. Szczepankiewicz, W. 1,3,4-Oxadiazoles. In Comprehensive Heterocyclic Chemistry III / A. R. Katritzky, C. A. Ramsden, E.F.V. Scriven, R.J.K. Taylor–Eds.; Elsevier:Amsterdam, 2008. –V. 5. –P. 398–466. doi:10.1016/B978-008044992-0.00506-X

120. Koutentis, P. A. Constantinides, C. P. 1,3,4-Thiadiazoles. In Comprehensive Heterocyclic Chemistry III / A. R. Katritzky, C. A. Ramsden, E.F.V. Scriven, R.J.K. Taylor. – Eds. Elsevier: Amsterdam, 2008. – V. 5. – P 567–605. doi:10.1016/B978-008044992-0.00510-1

121. Curtis, A. D. M., Jennings, N. 1,2,4-Triazoles. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III* / A. R. Katritzky, C.A. Ramsden, E.F.V. Scriven, R.J.K. Taylor.– Eds. Elsevier: Amsterdam, 2008. –V.5. – P.159–209. doi:10.1016/B978-008044992-0.00502-2
122. Wang, Y.-G. An efficient route to vinyl substituted oxadiazoles and triazoles using phenylselenanyl derivatives as precursor / Y.-G. Wang, X. Huang, Y.-Z. Wu // *Tetrahedron*. – 2007. – V. 63. – P. 7866–7873. doi:10.1016/j.tet.2007.05.080
123. Chiriac, C.I. Triazyl-s-triazoles from diazoylhydrazines by a new direct condensation reaction / C.I. Chiriac // *Rev. Roum. Chim.* – 1982. – V.28 – P. 977–980.
124. Kakefuda, A. Discovery of 4,5-Diphenyl-1,2,4-triazole Derivatives as a Novel Class of Selective Antagonists for the Human V1A Receptor / A. Kakefuda, T. Suzuki, T. Tobe, A. Tahara, S. Sakamoto, S.-i. Tsukamoto // *Bioorg. Med. Chem.* – 2002. – V.10.– P.1905–1912. doi:10.1016/S0968-0896(02)00009-3.
125. Korotkikh, N. I. Recyclization of 1,3,4-oxadiazoles and bis-1,3,4-oxadiazoles into 1,2,4-triazole derivatives. Synthesis of 5-Unsubstituted 1,2,4-Triazoles / N.I. Korotkikh, A.V. Kiselev, A.V. Knishevitsky, G.F. Raenko, T.M. Pekhtereva, O.P. Shvaika // *Chem. Heterocycl. Compd.* – 2005. – V.41. – N 7. – P. 866–871. doi:10.1007/s10593-005-0240-2
126. Gautun, O.R. Synthesis of bis( $\alpha$ -alkilaminobenzylidene)hydrazines and their transformation into 4-alkyl-4H-1,2,4-triazoles / O.R. Gautun, P.H.J. Carlson // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1991. – V.45. – P. 609–616.
127. F. Morgenroth. Dendritic and Hyperbranched Polyphenylenes via a simple Diels-Alder Route / F. Morgenroth, K. Miullen // *Tetrahedron*. – 1997. – V.55. – N45. – P. 15349–15366.
128. Kanibolotsky, A.L. Star-shaped p-conjugated oligomers and their applications in organic electronics and photonics / A.L. Kanibolotsky, I. F. Perepichka, P. J. Skabara // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. – V. 39. – P. 2695–2728.
129. Wang, Y. / Broadly tunable deep blue laser based on a star-shaped oligofluorene truxenen // Y. Wang, G. Tsiminis, Y. Yang, A. Ruseckas, A.L. Kanibolotsky, I.F.

- Perepichka, P. J. Skabara, G. A. Turnbull, I.D.W. Samuel // *Synth. Met.* – 2010. – V. 160. – P. 1397–1400.
130. Teo, E.Y.H. Non-volatile WORM memory device based on an acrylate polymer with electron donating carbazole pendant groups / Q.D. Ling, Y. Song, Y.P. Tan, W. Wang, E.T. Kang, D.S.H. Chan, X. Zhu // *Organic Electronics.* – 2006. – V. 7. – P. 173–180.
131. Ponomarenko, S. A. Star-Shaped Oligothiophenes for solution- processible organic field-effect transistors / S.A. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, A. Eschner, B.-H. Huisman, A. Karbach, D. Drechsler // *Adv. Funct. Mater.* – 2003. – V.13. – P. 591–596.
132. Roncali, J. Molecular Engineering of the Band Gap of p-Conjugated Systems: Facing Technological Applications / J. Roncali // *Macromol. Rapid Commun.* – 2007. – N.28. – P.1761–1775.
133. Справочник химика /под ред. Б.П.Никольского-М-Л.:Химия, 1982, т.1, стр. 328.
134. Armarego, W. L. F. Ultraviolet Spectra of Heterocycles. In Physical Methodes in Heterocyclic Chemistry / A.R. Katritzky, Ed.; Academic Press: New York, 1971. – V. 3. –P. 67–222. doi:10.1016/B978-0-12-401103-8.50011-X
135. Holze, R. Optical and Electrochemical Band Gaps in Mono-, Oligo-, and Polymeric Systems: A Critical Reassessment / R. Holze // *Organometallics.* – 2014. – V.33. – P. 5033–5042.
136. Bredas, J.-L. Mind the gap! / J.-L. Bredas // *Mater. Horiz.* – 2014. – V.1. – P.17.
137. Соловьев, К.Н. Внутримолекулярный эффект тяжелого атома в фотофизике органических молекул / К.Н. Соловьев, Е.А. Борисевич // *Успехи физ. Наук.* – 2005. –Т. 175. – N3. – с. 247–270.
138. Becker, H.G.O.Einführung in die Photochemie / Becker H. G. O., Böttcher H., Dietz F., El'cov A. V., Rehorek D., Roewer G., Schiller K., Studzinskij O. P., Timpe H.-J, 2nd ed.; Thieme: Stuttgart. – New York, 1983.
139. Wiosna-Salyga, G. Diketopyrrolopyrroles disubstituted with alkylated thiophenes: effect of the donor unit size and solubilizing substituents on their redox,



- photo and electroluminescence properties / G. Wiosna-Salyga, M. Gora, M. Zagorska, P. Toman, B. Luszczynska, J. Pflieger, I. Glowacki, J. Ulanski, J. Mieczkowski, A. Pron. *RSC Adv.* – 2015. – V. 5. – P. 59616–59629.
140. Baldo, M.A. Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence / M.A. Baldo, S. Lamansky, P.E. Burrows, M.E. Thompson, S.R. Forrest // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – V. 75. – P.4–6. doi: 10.1063/1.124258.
141. Geffroy, B. Organic Light-Emitting Diode (OLED) Technology: Material, Devices and Display Technologies/ B. Geffroy, P. le Royand, C. Prat // *Society of Chemical Industry. Polym. Int.* – V.55. – 572–582.
142. Williams, A.T.R. Relative Fluorescence Quantum Yields Using a Computer-Controlled Luminescence Spectrometer / A.T.R. Williams, S.A. Winfield, J.N. Miller // *Analyst.* – 1983. – V.108. – N9. – P. 1067–1071.
143. Brouwer, A. M. Standards for Photoluminescence Quantum Yield Measurements in Solution (IUPAC Technical Report) / A.M.Brouwer // *Pure Appl. Chem.* – 2011. – V.83. – P. 2213–2228.
144. Sundby, E. Lipase catalysed resolution and microbial reduction for obtaining enantiopure 1-(2-thienyl) alkanols / E. Sundby, B.H. Hoff, M.M. Andersen, T. Anthonsen // *ARKIVOC.* – 2001. – (x). – P.76–84.
145. Adak, L. Palladium(0) nanoparticle-catalyzed sp<sup>2</sup> C–H activation: a convenient route to alkyl–aryl ketones by direct acylation of aryl bromides and iodides with aldehydes / L. Adak, S. Bhadra, B.C. Ranu // *Tetrahedron Lett.* – 2010. – V.51. – P. 3811–3814.
146. Baumgartner, M.T. Synthesis of 2-Phenyl-1-(2-thienyl)- and 2-Aryl-1-(2-furyl)ethanones by the SRN1 Mechanism. Relative Reactivities of Enolate Ions of Ketones / M.T. Baumgartner, M.H. Gallego, A.B. Pierini // *J.Org.Chem.* – 1998. – V.63. – P.6394–6397.
147. Дорофеев, Г.Н. Препаративная химия пирилиевых солей / Г.Н. Дорофеев, Е.И. Седакова, Е.В. Кузнецов // Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1972. – с.110.

148. Talukdar, S. Fang. Direct transformation of aldehydes to nitriles using iodine in ammonia water / S. Talukdar, J.-L. Hsu, T.-C. Chou, J.-M. Fang // *Tetrahedron Letters*. – 2001. – V.42. – P. 1103–1105.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

Данные ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , ИК спектроскопии, элементного анализа, температуры плавления и выходы полученных соединений

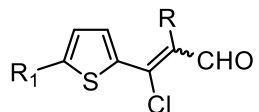
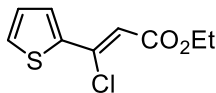
**Z,E- 11a-g,12-14d****22**

Таблица А.1 – Данные спектров ЯМР 3-хлор-2-замещенных-3-(2-тиофен)акриальдегидов (**11a-g,12-14d,22**) (растворитель  $\text{CDCl}_3$ )

Соединение	Химические сдвиги (δ), м.д. и константы ССВ, Гц (p-p CDCl <sub>3</sub> )							ИК-спектр, см <sup>-1</sup>					
	CHO	R( или CO <sub>2</sub> Et-22)				R <sup>1</sup>	Th						
							( <sup>3,3</sup> J <sub>HH</sub> )	( <sup>3,3</sup> J <sub>HH</sub> ) ( <sup>3,4</sup> J <sub>HH</sub> )		C=C	CO	NH-C=O	NH
<u>1</u>	2	3				4	5		6	7	8	9	
<b>11a</b>	<b>CHO</b>	<b>CH<sub>3</sub></b>				<b>H</b>	<b>Th-4-H</b>	<b>Th-3-H</b>	1595	1670			
<u>11a(E)</u>	9.72c	2.09 с				7.55 д.д. (5.1;1.2)	7.05 д.д. (3.6; 5.1)	7.20 д.д. (3.6;1.2)					
<u>11a(Z)</u>	10.38c	2.15 с				7.61-7.62 м	7.16 д.д. (3.9; 5.1)	7.61-7.62 м.					
<b>11b</b>	<b>CHO</b>	<b>n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub></b>				<b>H</b>	<b>Th-4-H</b>	<b>Th-3-H</b>	1567	1669			
		<b>CH<sub>3</sub></b>	<b>4CH<sub>2</sub></b>	<b>=C-CH<sub>2</sub>-</b>									
<u>11b(E)</u>	9.67c	0.86-0.91 м.	1.26-1.52 м.	2.55-2.60 м.		7.54д. (5.1)	7.04 д.д. (3.6;5.1)	7.18 д. (3.6)					
<u>11b(Z)</u>	10.35c	0.86-0.91 м.	1.26-1.52 м.	2.55-2.60 м.		7.58 д. (5.1)	7.13-7.15 м.						
<b>11e</b>	<b>CHO</b>	<b>Ph</b>				<b>H</b>	<b>Th-4-H</b>	<b>Th-3-H</b>					1593
<u>11e(E)</u>	9.90c	7.26-7.46 м.				7.64 д.д. (5.1; 1.2)	7.12 д.д. (3.7; 5.1)	7.26-7.46 м					
<u>11e(Z)</u>	10.55c	7.14-7.46 м.				7.14-7.46 м.	6.92 д.д. (4.0; 5.1)	7.14-7.46 м					
<b>11f</b>	<b>CHO</b>	<b>3,4-MeO-Ph</b>					<b>H</b>	<b>Th-4-H</b>	<b>Th-3-H</b>	1582	1671		
		<b>Ph-3-OCH<sub>3</sub></b>	<b>Ph-4-OCH<sub>3</sub></b>	<b>Ph-2-H</b>	<b>Ph-6-H</b>	<b>Ph-5-H</b>							
<u>11f(E)</u>	9.88c	3.89 с.	3.92 с.	6.81д. (1.9)	6.87 д.д. (8.2; 1.9)	6.93-6.96 м.	7.65 д.д. (5.1; 1.3)	7.12 д.д. (3.6;5.1)	7.37 д.д. (3.6; 1.3)				
<u>11f(Z)</u>	10.55c	3.81с.	3.93с.	6.62д. (1.9)	6.72д.д. (8.2;1.9)	6.93-6.96м.	7.40 д.д. (5.1; 1.2)	6.93-6.96 м.	7.50 д.д. (3.9; 1.2)				

(Продолжение Таблицы А.1)															
1	2	3					4			5		6	7	8	9
11g	CHO	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NHCOPh					H	Th-4-H	Th-3-H	1579	1717	1657	3088		
		2CH <sub>2</sub>	=C-CH <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> - NHC(O)- Ph	Ph- 2,3,4,5,6- H	>NH									
11g(E)	9.67c	1.43- 1.87 м.	2.63т. (7.8)	3.86-3.93 м.	7.47-7.59 м.	8.91-8.93 м.	7.47-7.59 м.			7.05д.д. (3.6; 5.1)	7.20 д.д. (3.6; 1.2)				
11g(Z)	10.34c	1.43- 1.87 м.	2.92 т. (7.3)	3.86-3.93 м.	7.47-7.59 м.	8.91-8.93 м.	7.61д.д. (5.1; 1.2)			7.12д.д. (3.7; 5.1)	7.71 д.д. (3.7; 1.2)				
11d	CHO	н-С <sub>10</sub> H <sub>21</sub>				=C-CH <sub>2</sub> -	H			Th-4-H	Th-3-H	1601	1669		
		CH <sub>3</sub>	8CH <sub>2</sub>												
11d(E)	9.67 c	0.86- 0.90 м.	1.27-1.50 м.		2.56 т. (7.8)	7.56 д.д. (5.0;1.2)			7.05 д.д. (3.7;5.0)	7.18д.д. (3.7;1.2)					
11d(Z)	10.35 c.	0.86- 0.90 м.	1.27-1.50 м.		2.56 т. (7.8)	7.57д.д. (5.0;1.2)			7.14 д.д. ( 3.7;5.0)	7.56- 7.57м.					
13d	CHO	н-С <sub>10</sub> H <sub>21</sub>				=C-CH <sub>2</sub> -	н-С <sub>6</sub> H <sub>13</sub>			Th-4-H	Th-3-H	1583	1672		
		CH <sub>3</sub>	8CH <sub>2</sub>				CH <sub>3</sub>	4CH <sub>2</sub>	Th-CH <sub>2</sub>						
13d(E)	9.68 c	0.86- 0.91 м.	1.26-1.73м.		2.52-2.61 м.	0.86-0.91 м.	1.26-1.73м.	2.80-2.87 м.	6.99 д. (3.5)	6.72 д. (3.5)					
13d(Z)	10.33c	0.86- 0.91 м.	1.26-1.73м.		2.52-2.61 м.	0.86-0.91 м.	1.26-1.73м.	2.80-2.87 м.	7.43 д. (3.8)	6.81 д. (3.8)					
14d	CHO	н-С <sub>10</sub> H <sub>21</sub>				=C-CH <sub>2</sub> -	Th'			Th-4-H	Th-3-H	1581	1667		
		CH <sub>3</sub>	8CH <sub>2</sub>				Th-4'-H	Th-3'-H	Th-5'-H						
14d(E)	9.74 c	0.86- 0.90 м.	1.27-1.51м.		2.55-2.58 м.	7.05д.д. (3.7; 5.1)	7.24д.д. (3.7;1.2)	7.30д.д., (5.1; 1.2)	7.07-7.10 м.	7.07-7.10 м.					
14d(Z)	10.34 c	0.86- 0.90 м.	1.27-1.51м.		2.55-2.58 м	7.07-7.10 м.	7.18 д., (4.1)	7.32 д. д. (5.1; 1.2)	7.51 д. (4.1)	7.18 д. (4.1)					
11c	CHO	н-С <sub>8</sub> H <sub>17</sub>				=C-CH <sub>2</sub> -	H			Th-4-H	Th-3-H	1584	1670		
		CH <sub>3</sub>	6CH <sub>2</sub>												
11c(E)	9.60 c.	0.87- 0.90 м.	1.27 1.51 м.		2.54-2.60 м.	7.55-7.56 м.			7.05 д.д. (3.7; 5.1)	7.18 д.д. (3.7; 1.2)					
11c(Z)	10.35 c	0.87- 0.90 м.	1.27 1.51 м.		2.54-2.60 м.	7.58 д.д.(5.1; 1.2)			7.13 д.д. (3.7; 5.1)	7.55-7.56 м.					

(Продолжение Таблицы А.1)													
<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>			<u>4</u>			<u>5</u>		<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>
<u>12d</u>	CHO	н-С <sub>10</sub> H <sub>21</sub>			Th'- Th''			Th-4-H	Th-3-H	1569	1668		
		CH <sub>3</sub>	8CH <sub>2</sub>	=C-CH <sub>2</sub> -	Th-4'-H	Th-3'-H							
<u>12d(E)</u>	9.75	0.84-0.92 м.	1.24-1.51 м.	1.57 т.(7.7)	7.14 д. (3.7)	7.10 д (3.7)		7.07-7.09 м.	7.07-7.09 м.				
					Th''								
					Th-4''-H	Th-3''-H	Th-5''-H						
					7.03 д.д (3.7;5.1)	7.20 д.д. (3.7;1.2)	7.25 д.д. (5.1;1.2)						
<u>12d(Z)</u>	CHO	CH <sub>3</sub>	8CH <sub>2</sub>	=C-CH <sub>2</sub> -	Th-4'-H		Th-3'-H		Th-4-H	Th-3-H			
	10.34	0.84-0.92 м.	1.24-1.51 м.	1.62 т.(7.7)	7.17 д (3.7)		7.10-7.12 м.		7.07-7.09 м.	7.07-7.09 м.			
					Th''								
					Th-4''-H	Th-3''-H	Th-5''-H						
					7.03-7.05 м.	7.20-7.21 м.	7.26-7.27 м.						
<u>22</u>	-	CO <sub>2</sub> Et		C(Cl)=CH	H			Th-4-H	Th-3-H	1606	1721		
		CH <sub>3</sub>	COCH <sub>2</sub> -										
=	-	1.33 т, (7.1)	4.26 к. (7.2)	6.53 с.	7.41д.д (5.0;1.0)			7.06 д.д. (5.0;3.8)	7.55 д.д (3.8;1.0)				

Таблица А. 2 – Данные спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  3-хлор-2-замещенных-3-(2-тиофен)акриальдегидов (**11a-g,12-14d,22**)  
(растворитель  $\text{CDCl}_3$ )

Соеди- нение	Химические сдвиги (δ), м.д. (p-p CDCl <sub>3</sub> )															
<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>							<u>4</u>			<u>5</u>				
<u>11a</u>	CHO	CH <sub>3</sub>							H	4-Th	3-Th	2-Th	<u>=C- CHO</u>	Cl-C=		
									5-Th							
<u>11a(E)</u>	189.79	14.01							130.50	132.25	127.11	146.29	137.34	137.96		
<u>11a(Z)</u>	191.75	14.33							130.86	131.74	127.57	146.33	140.06	140.91		
<u>11b</u>	CHO	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>							H	4-Th	3-Th	2-Th	<u>=C- CHO</u>	Cl-C=		
		CH <sub>3</sub>	5CH <sub>2</sub>						5-Th							
<u>11b(E)</u>	189.85	14.08	22.58, 27.70, 28.54, 29.38, 31.58							130.59	132.37	127.07	146.07	138.21	141.62	
<u>11b(Z)</u>	192.04	14.11	28.27, 28.49, 29.70, 31.47							130.41	131.10	127.46	140.99	135.80	139.33	
<u>11e</u>	CHO	Ph							H	4-Th	3-Th	2-Th	<u>=C- CHO</u>	Cl-C=		
		2,6-Ph	4-Ph	3,5-Ph			1- Ph		5-Th							
<u>11e(E)</u>	189.41	128.27	129.30	129,86			140.99		131,61	133.30	127.46	146.64	134.20	138.49		
<u>11e(Z)</u>	191.09	128,55	129.12	130,37					132.71	133.39	126.89		134.10			
<u>11f</u>	CHO	3,4-MeO-Ph								H	4-Th	3-Th	2-Th	<u>=C- CHO</u>	Cl-C=	
		Ph-3-OCH <sub>3</sub>	Ph-4-OCH <sub>3</sub>	2-Ph	5-Ph	6-Ph	1-Ph	3-Ph	4-Ph	5-Th						
<u>11f(E)</u>	189.82	55.85	55.96	110.88	113.14	122.79	126.49	148.65	149.29	131.66	133.36	127.46	146.33	138.71	140.64	
<u>11f(Z)</u>	191.43	55.87	55.94	111.94	123.02	126.79	126.05	149.84	149.91	133.09	133.46	128.33	143.04	134.24	139.16	
<u>11g</u>	CHO	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NHCOPh							H	4-Th	3-Th	2-Th	<u>=C- CHO</u>	Cl-C=		
		CH <sub>2</sub>	2,6-Ph	3,5-Ph		4-Ph	1- Ph	-C(O)-Ph	5-Th							
<u>11g(E)</u>	189.64	25.07, 26.58, 27.95, 40.30	128.82	128.96		132.11	140.84	172.37	130.76	131.72	127.14	146.56	133.77	138.01		
<u>11g(Z)</u>	192.99	24.22, 25.93, 28.11, 39.09				132.53	141.46	191.83	130.53	131.31	127.56	144.45	135.19	139.06		

(Продолжение Таблицы А.2)																	
<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>				<u>4</u>				<u>5</u>							
<u>11d</u>	<u>CHO</u>	<u>н-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub></u>				<u>Н</u>				<u>4-Th</u>	<u>3-Th</u>	<u>2-Th</u>	<u>=C-CHO</u>	<u>Cl-C=</u>			
		<u>CH<sub>3</sub></u>				<u>5-Th</u>											
<u>11d(E)</u>	189.90	14.14	22.70, 27.75, 28.55, 29.34, 29.40, 29.56, 29.60, 29.73, 31.90 31.90				130.61				132.40	127.07	146.12	138.80	141.57		
<u>11d(Z)</u>	192.09		28.26, 29.30				130.44				131.13	127.46	141.03	135.73	139.41		
<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>				<u>4</u>				<u>5</u>							
<u>13d</u>	<u>CHO</u>	<u>н-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub></u>				<u>н-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub></u>				<u>4-Th</u>	<u>3-Th</u>	<u>2-Th</u>	<u>=C-CHO</u>	<u>Cl-C=</u>			
		<u>C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>CH<sub>3</sub></u>	<u>9CH<sub>2</sub></u>			<u>4CH<sub>2</sub></u>	<u>CH<sub>3</sub></u>	<u>5-Th</u>									
<u>13d(E)</u>	190.03	14.11	22.54, 22.70, 28.58, 29.62, 29.73, 27.84, 28.61, 29.35; 28.76, 30.36, 31.38, 31.50, 31.93, 29.42				14.04		146.81		124.34	132.73	152.52	135.56	140.73		
<u>13d(Z)</u>	192.20		28.16, 28.47, 29.32, 30.28, 31.36								124.84	131.66		134.57	141.50		
<u>14d</u>	<u>CHO</u>	<u>н-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub></u>				<u>Th'</u>					<u>4-Th</u>	<u>3-Th</u>	<u>2-Th</u>	<u>=C-CHO</u>	<u>Cl-C=</u>		
		<u>CH<sub>3</sub></u>	<u>9CH<sub>2</sub></u>			<u>4'-Th</u>	<u>3'-Th</u>	<u>5'-Th</u>	<u>2'-Th</u>	<u>5-Th</u>							
<u>14d(E)</u>	189.55	14.11	22.70, 27.83, 28.75, 29.35, 29.41, 29.57, 29.62, 29.74, 31.92				128.17	123.32	126.05	142.92	145.61	133.31	125.04	141.56	136.56	135.99	
<u>14d(Z)</u>	191.89		24.97, 28.26, 28.48, 29.29, 29.50				128.21	123.79	126.14	142.64	146.57	132.23	125.07	140.53	137.42	135.36	
<u>11c</u>	<u>CHO</u>	<u>н-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub></u>				<u>Н</u>					<u>4-Th</u>	<u>3-Th</u>	<u>2-Th</u>	<u>=C-CHO</u>	<u>Cl-C=</u>		
		<u>CH<sub>3</sub></u>	<u>7CH<sub>2</sub></u>			<u>5-Th</u>											
<u>11c(E)</u>	189.85	14.11	22.67, 27.76, 28.56, 29.22, 29.36, 29.73				130.57					132.36	127.08	146.05	138.24	141.68	
<u>11c(Z)</u>	192.04		28.28, 29.26, 31.85				130.37					131.08	127.46	140.97	135.89	139.38	
<u>12d</u>	<u>CHO</u>	<u>н-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub></u>				<u>Th'-Th''</u>					<u>4-Th</u>	<u>3-Th</u>	<u>2-Th</u>	<u>=C-CHO</u>	<u>Cl-C=</u>		
		<u>CH<sub>3</sub></u>	<u>9CH<sub>2</sub></u>			<u>4'-Th</u>	<u>3'-Th</u>	<u>5'-Th</u>	<u>2'-Th</u>	<u>5-Th</u>							
<u>12d(E)</u>	189.52	14.14	22.70, 27.83, 28.78, 29.35, 29.40, 29.57, 29.62, 29.75, 31.92				123.14	124.23	141.51	136.62	145.56	133.44	128.02	138.06	136.53	134.49	
							4''-Th	3''-Th	5''-Th	2''-Th							
							125.67	124.53	125.10	142.61							
<u>12d(Z)</u>	<u>CHO</u>	<u>н-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub></u>				<u>4'-Th</u>	<u>3'-Th</u>	<u>5'-Th</u>	<u>2'-Th</u>	<u>5-Th</u>	<u>4-Th</u>	<u>3-Th</u>	<u>2-Th</u>	<u>=C-CHO</u>	<u>Cl-C=</u>		
		<u>CH<sub>3</sub></u>	<u>9CH<sub>2</sub></u>														
	<u>12d(Z)</u>	191.90	-	28.24, 28.44, 29.30, 29.59				124.26	123.62	142.33	137.42	-	132.37	-	-	137.34	135.24
								4''-Th	3''-Th	5''-Th	2''-Th						
<u>22</u>	-	<u>CO<sub>2</sub>Et</u>				<u>Н</u>					<u>4-Th</u>	<u>3-Th</u>	<u>2-Th</u>	<u>=CH-</u>	<u>Cl-C=</u>		
		<u>CH<sub>3</sub></u>	<u>COCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub></u>		<u>CO</u>												
			14.27	60.57		164.01		129.16					129.46	128.09	141.09	113.39	151.65

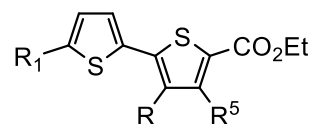


Таблица А.3 – Данные спектров ЯМР эфиров замещенных 2,2'-бителиофен-, 2,2':5',2''-тертиофен-5-карбоновых кислот (**16a-g,17-19d,20,23,24**) (растворитель CDCl<sub>3</sub>)

**16 a-g,17-19d,20,23,24**

	Химические сдвиги (δ), м.д. и константы ССВ, Гц (p-p CDCl <sub>3</sub> )										ИК-спектр, (p-p CHCl <sub>3</sub> )				
Соединение	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		R (R <sup>5</sup> )					R <sub>1</sub>	Th	Th'		(p-p CHCl <sub>3</sub> )			
	<sup>(3</sup> J <sub>HH</sub> )		<sup>(3,4</sup> J <sub>HH</sub> )					<sup>(3,4</sup> J <sub>HH</sub> )		<sup>(3,3</sup> J <sub>HH</sub> ) ( <sup>3,4</sup> J <sub>HH</sub> )		CO	NH-C=O	NH	
1	2		3					4	5	6		7	8	9	
16a	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>					H	Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	1694			
	1.37 т. (7.1)	4.33 к. (7.1)	2.38 с.					7.35 д.д. (5.1;1.1)	7.56 с	7.07 д.д. (3.7; 5.1)	7.22 д.д. (3.7;1.1)				
16b	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>					H	Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	1703			
			CH <sub>3</sub>	3CH <sub>2</sub>	ThCH <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>		ThCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>								
	1.25-1.39 м	4.34 к. (7.1)	0.88 т. (6.5)	1.25-1.39 м.	2.74 т. (7.3)		1.60-1.67 м.	7.36 д. (5.1)	7.62 с.	7.08 д.д. (3.6 ;5.1)	7.19 д. (3.6)				
16e	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Ph					H	Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	1690			
			Ph-2,3,4,5,6-H												
	1.38 т. (7.1)	4.37 к. (7.1)	7.31-7.39 м.					7.22 д.д. (5.1;1.2)	7.73с.	6.94 д.д. (3.7; 5.1)	7.04 д.д. (3.7;1.2)				
16f	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3,4-MeO-Ph					H	Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	1691			
			Ph-3-OCH <sub>3</sub>	Ph-4-OCH <sub>3</sub>	Ph-2-H	Ph-6-H	Ph-5-H								
	1.39 т. (7.1)	4.36 к. (7.1)	3.76 с.	3.91 с.	6.82 д. (1.8)	6.92 д.д. (8.3; 1.8)	6.87 д. (8.3)	7.24 д.д. (5.1;1.2)	7.73 с.	6.95 д.д. (3.6; 5.1)	7.08 д.д. (3.6;1.2)				
16g	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NHCOPh					H	Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	1703	1632	3088	
			2CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH COPh	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NHCOPh	Ph-3,4,5-H	Ph-2, 6-H								>NH
	1.37 т. (7.1)	4.34 к. (7.2)	1.63-1.76 м.	2.80 т. (7.3)	3.43-3.48 м.	7.38-7.50 м.	7.73-7.76 м.	6.24 с., уш	7.34 д.д. (5.1;1.2)	7.61 с.	7.06 д.д. (3.7; 5.1)	7.18 д.д. (3.7; 1.2)			



(Продолжение Таблицы А.3)															
1	2		3				4			5			6	7	8
16d	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	н-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>				Н			Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	1703		
	CH <sub>3</sub>	7CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>											
	1.37т. (7.1)	4.34 к. (7.1)	0.88 т. (6.8)	1.25-1.33 м.	1.59-1.67 м.	2.73 т. (7.9)	7.36 д.д. (5.2; 1.2)			7.62 с.	7.07д.д. (3.6;5.2)	7.19 д.д. (3.6;1.2)			
18d	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	н-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>				н-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>			Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	1710		
	CH <sub>3</sub>	8CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	CH <sub>3</sub>	4CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>									
	1.37 т. (7.1)	4.33к. (7.1)	0.86-0.91 м.	1.26-1.73 м.	2.72 т. (7.8)	0.86-0.91 м.	1.26-1.73 м.	2.81 т. (7.6)	7.60 с.	6.73д. (3.5)	7.00 д. (3.5)				
19d	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	н-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>				Th''			Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	1708		
	CH <sub>3</sub>	7CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	Th-4''-H	Th-3''-H	Th-5''-H								
	1.25-1.39 м.	4.34 к. (7.2)	0.87 т(7.1)	1.25-1.39 м.	1.60-1.69 м.	2.76 т. (7.8)	7.03 д.д. (3.7;5.1)	7.20 д.д. (3.7 ;1.1)	7.24 д.д., (5.1 ;1.1)	7.62 с.	7.13 д. (3.8)	7.10 д. (3.8)			
16c	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	н-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>				Н			Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	1705		
	CH <sub>3</sub>	5CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>											
	1.37 т. (7.1)	4.34 к. (7.1)	0.88 т. (6.9)	1.26-1.33 м.	1.59-1.67 м.	2.73 т. (7.8)	7.35 д.д. (5.1; 1.2)			7.62 с.	7.07 д.д. (3.5; 5.1)	7.19 д.д. (3.5; 1.2)			
17d	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	н-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>				Th'''-Th''			Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	1714		
	CH <sub>3</sub>	7CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	Th-4'''-H	Th-3'''-H									
	1.38 т (7.1)	4.34 к. (7.1)	0.86-0.89 м.	1.26-1.36 м.	1.65-1.69 м.	2.76 т. (7.8)	7.11 д.(2.9)	7.11 д.(2.9)		7.63 с.	7.09 д. (2.5)	7.09 д. (2.5)			
							Th-4''''-H	Th-3''''-H	Th-5''''-H						
							7.02 д.д. (3.5;5.1)	7.18 д.д. (3.5;1.2)	7.22 д.д. (5.1;3.5)						
24	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>				Н			Th-3-H	Th-4'-H	Th-3'-H	1700		
	CH <sub>3</sub>	3CH <sub>2</sub>	O- CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	O-CH <sub>2</sub> -C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>											
	1.33-1.38 м.	4.31 к (7.0)	0.92 т. (7.0)	1.33-1.52 м.	1.80-1.89 м.	4.15 т (6.7)	7.30 д.д. (5.1;1.2)			6.90 с.	7.04д.д. (5.1;3.5)	7.27 д.д. (3.7;1.2)			
23	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	ОН				Н			Th-3-H	Th-4'-H	Th-3'-H	1645		
	1.38 т. (7.1)	4.36 к. (7.2)	9.69 с.												

Таблица А.4 – Данные спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  эфиров замещенных 2,2'-битиофен-, 2,2':5',2''-тертиофен-5-карбоновых кислот (**16a-g, 17-19d, 20, 23, 24**)

Химические сдвиги (δ), м.д. и константы ССВ, Гц (p-p CDCl <sub>3</sub> )																		
Соед и- нение	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>			R (R <sup>5</sup> )							R <sup>1</sup>	Th				Th'		
	(J <sub>HH</sub> )			(J <sup>3,4</sup> <sub>HH</sub> )							(J <sup>3,4</sup> <sub>HH</sub> )	(J <sup>3,3</sup> <sub>HH</sub> ) (J <sup>3,4</sup> <sub>HH</sub> )				(J <sup>3,3</sup> <sub>HH</sub> ) (J <sup>3,4</sup> <sub>HH</sub> )		
1	2			3							4	5				6		
16a CDCl <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> C H <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> C H <sub>3</sub>	C=O	CH <sub>3</sub>							H	4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th
											5'-Th							
	14.36	61.09	162.1 2	15.45							126.64	137.0 7	134.3 4	135.7 0	130.4 1	127.6 6	126.39	138.3 1
16b CDCl <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> C H <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> C H <sub>3</sub>	C=O	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>							H	4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th
				CH <sub>3</sub>	5CH <sub>2</sub>						5'-Th							
	14.38	61.12	162.2 1	14.06	22.58, 29.12, 29.22, 30.42, 31.60						126.94	135.8 2	140.0 5	135.1 9	130.7 4	127.5 9	126.52	137.7 9
16c CDCl <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> C H <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> C H <sub>3</sub>	C=O	Ph							H	4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th
				4-Ph	3,5-Ph	2,6-Ph	1-Ph				5'-Th							
	14.36	61.28	162.0 7	127.4 9	128.57	129.33	135.05				127.36	136.1 8	139.3 5	135.4 6	131.1 8	127.9 1	126.95	138.5 1
16f CDCl <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> C H <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> C H <sub>3</sub>	C=O	3,4-MeO-Ph							H	4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th
				Ph-3- OCH <sub>3</sub>	Ph-4- OCH <sub>3</sub>	2-Ph	5-Ph	6-Ph	1-Ph	3-Ph	4-Ph							
	14.63	61.56	162.3 8	56.13	56.06	112.7 2	111.4 2	121.9 5	131.19	139.42	149.13	127.55	136.3 4	139.4 2	135.3 8	128.1 1	127.7 7	127.21
16g CDCl <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> C H <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> C H <sub>3</sub>	C=O	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NHCOPh							H	4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th
				4CH <sub>2</sub>	2,6-Ph	3,5-Ph	4-Ph	1-Ph	NHCO Ph	5'-Th								
	14.37	61.19	167.5 4	27.75, 28.79, 29.45, 39.76	126.89	128.56	131.36	134.8 1	162.13	127.17	135.6 2	139.2 6	134.9 3	131.1 4	127.7 1	126.69	138.1 3	
16d CDCl <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> C H <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> C H <sub>3</sub>	C=O	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>							H	4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th
				CH <sub>3</sub>	9CH <sub>2</sub>						5'-Th							
	14.38	61.10	162.2 1	14.09	22.69, 29.24, 29.33, 29.42, 29.45, 29.56, 29.61, 30.45, 31.93						126.99	135.8 1	140.1 5	135.2 8	130.9 2	127.6 0	126.52	137.8 3

(Продолжение Таблицы А.4)

Продолжение Таблицы А.4)																			
1	2			3			4				5				6				
18d CDCl <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> C H <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> C H <sub>3</sub>	C=O	н-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>			н-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>				4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th	5'-Th	
	CH <sub>3</sub>	9CH <sub>2</sub>		CH <sub>3</sub>		5CH <sub>2</sub>													
	14.39	61.04	162.3 1	14.11	22.70, 29.25, 29.35, 29.43, 29.45, 29.58, 29.62, 30.16, 31.58,		14.06		22.59, 28.81, 30.43, 31.55, 31.93										132.9 0
19d CDCl <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> C H <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> C H <sub>3</sub>	C=O	н-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>			Th''				4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th	5'-Th	
	CH <sub>3</sub>	9CH <sub>2</sub>		Th-5''-H	3'''-Th	4''-Th	2''-Th												
	14.38	61.15	162.1 5	14.09	22.69, 29.34, 29.36, 29.42, 29.45, 29.57, 29.62, 30.39, 31.93		124.91	127.55	127.95	138.51									135.9 2
16c CDCl <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> C H <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> C H <sub>3</sub>	C=O	н-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>			H				4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th		
	CH <sub>3</sub>	7CH <sub>2</sub>																	
	14.38	61.12	162.2 1	14.11	22.67, 29.22, 29.37, 29.45, 30.45, 31.87		126.95												135.8 3
17d CDCl <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> C H <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> C H <sub>3</sub>	C=O	н-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>			Th'''-Th''				4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th	5'-Th	
				CH <sub>3</sub>	9CH <sub>2</sub>		5''-Th	3'''-Th	4''-Th	2''-Th									
	14.38	61.18	162.1 5	14.11	22.70, 29.35, 29.37, 29.42, 29.45, 29.58, 29.62, 30.37, 31.93			135.45	124.00	123.89	134.11	135.9 6	138.1 3	140.1 7	130.7 5	124.4 2	127.9 4	136.9 7	136.8 3
								5'''-Th	3'''-Th	4'''-Th	2'''-Th								
								124.71	124.63	127.60	137.47								
24 CDCl <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> C H <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> C H <sub>3</sub>	C=O	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>			H				4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th		
				CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	COCH <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	5'-Th												
	14.39	60.42	161.7 0	14.00	22.55, 25.47, 29.30, 31.50		72.11	126.45				161.0 9	112.9 4	112.9 4	136.6 9	128.1 2	124.9 7	141.03	
23 CDCl <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> C H <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> C H <sub>3</sub>	C=O	OH			H				4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th		
				5'-Th															
	14.37	61.07	164.4 7	-			126.63				136.4 8	102.2 7	102.2 7	125.4 0	128.1 4	114.9 6	142.32		

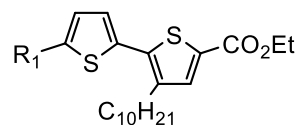


Таблица А.5 – Данные спектров ЯМР  $^1H$  3-децил-5'-арил-2,2'- битиофен-5- карбоновых кислот, эфиров 2,2':5',2''-тертиофен-5-карбоновой и 5,5''-дикарбоновой кислот (**29-32d, 43d,47d**) (растворитель  $CDCl_3$ )

**29-32d, 43d,47d**

	Химические сдвиги (δ), м.д. и константы ССВ, Гц (p-p CDCl <sub>3</sub> )												ИК-спектр,	
Соединение	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>				R <sub>1</sub>				Th	Th'		(p-p CHCl <sub>3</sub> )
	(³J <sub>HH</sub> )		(³J <sub>HH</sub> )				(³,⁴J <sub>HH</sub> )				(³,³J <sub>HH</sub> ) (³,⁴J <sub>HH</sub> )			CO
1	2		3				4				5	6		7
29d	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	7CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	Ph				Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	1698
							Ph-4-H	Ph-3,5-H		Ph-2,6-H				
	1.38 т. (7.1)	4.34 к. (7.2)	0.87т. (6.8)	1.26-1.34 м.	1.63-1.70 м.	2.78 т. (7.7)	7.29-7.31 м.	7.36-7.40 м.		7.59-7.62 м.	7.62 с.	7.26 д. (3.9)	7.16 д. (3.9)	
30d	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	7CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	нафтил-				Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	1705
							нафтил-2,3,7-H	нафтил-4-H	нафтил - 5,8-H	нафтил -6-H				
	1.38 т. (7.1)	4.35 к. (7.1)	0.84-0.87 м.	1.24-1.36 м.	1.65-1.72 м.	2.81 т. (7.8)	7.47-7.54 м.	7.58 д.д. (7.0; 1.2)	7.85-7.91 м.	8.25-8.29 м.	7.64 с.	7.27 д (3.6)	7.21 д. (3.6)	
31d	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	7CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	антрацил-				Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	1705
							антрацил-7,6,2,3-H	антрацил-1,8-H	антрацил-4,5-H	антрацил-10-H				
	1.40 т. (7.1)	4.38 к. (7.2)	0.85 т. (6.9)	1.22-1.40 м.	1.66-1.74 м.	2.84 т. (7.9)	7.44-7.51 м.	7.95 м.	8.04 м.	8.54 с.	7.67 с.	7.41 д. (3.5)	7.15 д. (3.5)	
32d	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	7CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	пиренил				Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	1709
							пиренил-2,3,4,5,6,7,8,10-H		пиренил-9-H					
	1.40 т. (7.1)	4.37 к. (7.2)	0.84 т. (6.9)	1.23-1.36 м.	1.66-1.74 м.	2.83 т. (7.8)	7.99-8.20 м.		8.53 д. (9.2)		7.66 с.	7.34 м.	7.34 м.	
47d	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	7CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	Th''-3-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>				Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	1710
							Th-4''-H		Th-5''-H					
	1.38 т. (6.4)	4.35 к., (7.2)	0.85-0.89 м.	1.25-1.33 м.	1.58-1.70 м.	2.75-2.80 м.	6.94 д. (5.4)		7.18 д. (5.4)		7.25 с.	7.07 д. (3.9)	7.15 д. (3.7)	

(Продолжение Таблицы А.5)														
1	2		3				4				5	6		7
							н-С <sub>10</sub> Н <sub>21</sub>							
							СН <sub>3</sub>	8СН <sub>2</sub>	СН <sub>2</sub> С <sub>9</sub> Н <sub>19</sub>	СН <sub>2</sub> СН <sub>2</sub> С <sub>8</sub> Н <sub>17</sub>				
							1.38 т. (6.4)	1.25-1.33 м.	2.75-2.80 м.	1.58-1.70 м.				
43d	ОСН <sub>2</sub> СН <sub>3</sub>	ОСН <sub>2</sub> СН <sub>3</sub>	СН <sub>3</sub>	8СН <sub>2</sub>	СН <sub>2</sub> С <sub>9</sub> Н <sub>19</sub>		Тн''-3-С <sub>10</sub> Н <sub>21</sub> -5-СО <sub>2</sub> Et				Тн-4-Н	Тн-4'-Н	Тн-3'-Н	1709
							Тн-4''-Н	СН <sub>3</sub>	8СН <sub>2</sub>	СН <sub>2</sub> С <sub>9</sub> Н <sub>19</sub>				
	1.25-1.75 м.	4.36 к. ( 7.1)	0.85-0.89 м.	1.25-1.75 м.	2.77 т. (7.8)		7.63с.	0.85-0.89 м.	1.25-1.75 м.	2.77 т. (7.8)	7.63с.	7.17 с.	7.17 с.	
							ОСН <sub>2</sub> СН <sub>3</sub>		ОСН <sub>2</sub> СН <sub>3</sub>					
							1.25-1.75 м.		4.36 к. ( 7.1)					

Таблица А.6 – Данные спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  замещенных этиловых эфиров 3-децил-5'-арил-2,2'-битиофен-5- карбоновых кислот , эфиров 2,2':5',2"-тертиофен-5-карбоновой и 5,5"-дикарбоновой кислот (**29-32d**, **43d**,**47d**) (растворитель  $\text{CDCl}_3$ )

	Химические сдвиги (δ), м.д. и константы CCB, Гц (p-p CDCl <sub>3</sub> )																		
Соединение	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>			n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>		R <sub>1</sub>				Th				Th'					
1	2			3		4				5				6					
29d	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C=O	CH <sub>3</sub>	9CH <sub>2</sub>	Ph				4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th	5'-Th		
						2,6-Ph	4-Ph	3,5-Ph	1-Ph										
	14.39	61.13	162.20	14.08	22.69, 29.35, 29.39, 29.44, 29.48, 29.59, 29.63, 30.43, 31.93	125.85	127.93	129.03	133.92	135.93	140.11	134.63	130.78	123.58	127.86	137.92	145.49		
30d	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C=O	CH <sub>3</sub>	9CH <sub>2</sub>	нафтил-				4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th	5'-Th		
						2,6,7,3, 8,4,5-нафтил													
	14.40	61.14	162.23	14.07	22.67, 29.33, 29.45, 29.50, 29.59, 29.62, 30.48, 31.91	126.18,126.68,127.13,127.91,128.18, 128.48, 128.82				135.97	143.15	131.76	130.80	125.28	125.62	135.57	137.90		
						1-нафтил		4а-нафтил										8а-нафтил	
						131.80		134.03										140.08	
31d	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C=O	CH <sub>3</sub>	9CH <sub>2</sub>	антрацил-				4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th	5'-Th		
						1,2,3,4,5,6,7,8-антрацил													
	14.37	61.15	162.24	14.07	22.62, 29.28, 29.40, 29.45, 29.53, 29.55, 30.41, 31.84	126.12, 126.35, 128.35, 131.18				136.64	140.28	129.96	128.30	125.30	126.86	136.02	137.83		
						9-антрацил	10-антрацил	8а,9а-антрацил										4а, 10а-антрацил	
						130.57	127.67	131.70	139.96										

(Продолжение Таблицы А.6)																					
1	2			3		4				5				6							
32d	OCH <sub>2</sub> <u>CH</u> <sub>3</sub>	O <u>CH</u> <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C=O	<u>CH</u> <sub>3</sub>	9CH <sub>2</sub>	пиренил				4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th-	2'-Th	5'-Th				
					2,3,4,5,9,10,6,7,8-pyren																
	14.40	61.18	162.26	14.09	22.66, 29.33, 29.45, 29.50, 29.59, 29.62, 30.46, 31.89	124.63, 125.50, 126.22, 127.25, 127.30, 127.93, 128.16, 128.19, 128.41															
						10с -пиренил		10b-пиренил	3а-пиренил												
						125.07		128.92										128.96			
						5а-пиренил	8а-пиренил	10а-пиренил	1-пиренил												
130.62	131.21	136.05	143.77																		
47d	OCH <sub>2</sub> <u>CH</u> <sub>3</sub>	O <u>CH</u> <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C=O	<u>CH</u> <sub>3</sub>	9CH <sub>2</sub>	Th''-3-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>				4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th	5'-Th				
					5''-Th	3''-Th	4''-Th	2''-Th													
					124.14	139.69	129.99	136.00													
	14.39	61.16	162.21	14.13	22.70, 29.33, 29.36, 29.37, 29.41, 29.46, 29.50, 29.57, 29.60, 29.64, 30.46, 30.73, 31.92	н-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>				130.18	140.11	134.83	130.54	127.06	126.19	137.52	137.69				
						9CH <sub>2</sub>		<u>CH</u> <sub>3</sub>													
						22.70, 29.33, 29.36, 29.37, 29.41, 29.46, 29.50, 29.57, 29.60, 29.64, 30.46, 30.73, 31.92		14.13													
43d	OCH <sub>2</sub> <u>CH</u> <sub>3</sub>	O <u>CH</u> <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C=O	<u>CH</u> <sub>3</sub>	9CH <sub>2</sub>	Th''-3-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> -5-CO <sub>2</sub> Et				4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th	5'-Th				
					5''-Th	3''-Th	4''-Th	2''-Th													
					136.26	140.41	135.96	131.11													
	14.38	61.23	162.10	14.11	22.70, 29.35, 29.44, 29.45, 29.49, 29.59, 29.63, 30.44, 31.92	н-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>		CO <sub>2</sub> Et		135.96	140.41	136.26	131.11	127.22	127.22	137.10	137.10				
						<u>CH</u> <sub>3</sub>	9CH <sub>2</sub>	OCH <sub>2</sub> <u>C</u> H <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> <u>C</u> H <sub>3</sub>									CO			
						14.11	22.70, 29.35, 29.44, 29.45, 29.49, 29.59, 29.63, 30.44, 31.92	14.38	61.23									162.10			

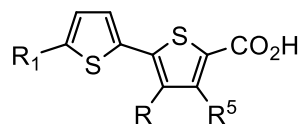


Таблица А.7 – Данные спектров ЯМР замещенных 2,2'-бителифен-, 2,2':5',2''-тертифен-5-карбоновых кислот (**48a-g, 49-51d,56d,81**)

**48a-g, 49-51d,56d,81**

	Химические сдвиги ( $\delta$ ), м.д. и константы ССВ, Гц (р-р CDCl <sub>3</sub> )										ИК-спектр, (KBr)		
Соединение	<b>R(R<sup>5</sup>)</b> ( <sup>3,4</sup> J <sub>HH</sub> )					<b>R<sub>1</sub></b> ( <sup>3,4</sup> J <sub>HH</sub> )		<b>Th</b>	<b>Th'</b> ( <sup>3,3</sup> J <sub>HH</sub> ) ( <sup>3,4</sup> J <sub>HH</sub> )		CO	OH	NH
<u>1</u>	2					3		4	5		6	7	8
<b>48a</b> (CDCl <sub>3</sub> )	<b>CH<sub>3</sub></b>					<b>H</b>		<b>Th-4-H</b>	<b>Th-4'-H</b>	<b>Th-3'-H</b>	1664	2400-3200	
	2.41 с.					7.39 д.д. (5.1;1.0)		7.66 с.	7.10 д.д. (5.1;3.7)	7.26 д.д. (3.7;1.0)			
<b>48b</b> (CDCl <sub>3</sub> )	<b>n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub></b>					<b>H</b>		<b>Th-4-H</b>	<b>Th-4'-H</b>	<b>Th-3'-H</b>	1673	2200-3400	
	<b>CH<sub>3</sub></b>	<b>6CH<sub>2</sub></b>	<b>ThCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub></b>	<b>ThCH<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub></b>									
	0.88 т. (6.5)	1.25-1.40 м.	1.61-1.69 м.	2.76 т. (7.8)	7.39 д. (5.1; 1.0)	7.72 с.	7.09 д.д. (5.1; 3.6)	7.23 д. (3.6; 1.0)					
<b>48e</b> (CDCl <sub>3</sub> )	<b>Ph</b>					<b>H</b>		<b>Th-4-H</b>	<b>Th-4'-H</b>	<b>Th-3'-H</b>	1652	2300-3150	
	Ph-2,3,4,5,6-H												
	7.32-7.36 м.					7.27 д.д. (5.1; 1.2)		7.67с.	6.96 д.д. (5.1; 3.6)	7.03 д.д. (3.6; 1.2)			
<b>48f</b> (CDCl <sub>3</sub> )	<b>3,4-MeO-Ph</b>					<b>H</b>		<b>Th-4-H</b>	<b>Th-4'-H</b>	<b>Th-3'-H</b>	1667	2300-3074	
	Ph-3-OCH <sub>3</sub>	Ph-4-OCH <sub>3</sub>	Ph-2-H	Ph-6-H	Ph-5-H								
	3.77 с.	3.92 с.	6.83 д. (1.9)	6.93 д.д. (8.2; 1.9)	6.87 д. (8.3)	7.26 д.д. (5.1; 1.2)		7.82 с.	6.97 д.д. (3.6; 5.1)	7.12 д.д. (3.6; 1.2)			
<b>48g</b> (DMSO-d <sub>6</sub> )	<b>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>NHCOPh</b>					<b>H</b>		<b>Th-4-H</b>	<b>Th-4'-H</b>	<b>Th-3'-H</b>	1673	2300-3311	3311
	2CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH COPh	CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NHCOPh	Ph-3,4,5-H	Ph-2, 6-H								
	1.54-1.69 м.	2.76г. (7.5)	3.26-3.31 м.	7.41-7.51 м.	7.80-7.82 м.	8.39 т. (5.5)	7.64 д.д. (5.2; 1.1)		7.63 с.	7.14 д.д. (3.6; 5.2)			
<b>48d</b> (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	<b>n-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub></b>					<b>H</b>		<b>Th-4-H</b>	<b>Th-4'-H</b>	<b>Th-3'-H</b>	1671	2200-3300	
	<b>CH<sub>3</sub></b>	<b>7CH<sub>2</sub></b>	<b>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>8</sub>H<sub>17</sub></b>	<b>CH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>H<sub>19</sub></b>									
	0.93т. (6.8)	1.22-1.47 м.	1.45 м.	2.55 м.	6.81 д.д. (5.1; 1.0)	7.72 с.	6.65 д.д. (5.1; 3.6)	7.00 д.д. (3.6;1.0)					



(Продолжение Таблицы А.7)

(Продолжение Таблицы А.7)													
1	2				3			4	5		6	7	8
49d (CDCl <sub>3</sub> )	н-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>				н-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>			Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	1660	2500-3400	
	CH <sub>3</sub>	8CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>		CH <sub>3</sub>	4CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>						
	0.86-0.92 м.	1.26-1.74 м.	2.74 т (7.8)		0.86-0.92 м.	1.26-1.74 м.	2.82т. (7.6)						
51d (CDCl <sub>3</sub> )	н-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>				Th''			Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	1668	2200-3300	
	CH <sub>3</sub>	7CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	Th-4'''-H	Th-3'''-H	Th-5'''-H						
	0.88 т. (6.8)	1.26-1.40 м.	1.63-1.71 м.	2.78 т. (7.8)	7.03 д.д. (3.6; 5.1)	7.21д.д (3.6; 1.0)	7.24 д.д. (5.1; 1.0)						
48c (CDCl <sub>3</sub> )	н-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>				H			Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	1676	2560-3300	
	CH <sub>3</sub>	5CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>									
	0.88 т. (6.7)	1.25-1.40 м.	1.61-1.68 м.	2.75 т. (7.7)									
50d (DMSO-d <sub>6</sub> )	н-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>				Th'''-Th''			Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	1661	2450-2600	
	CH <sub>3</sub>	7CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	Th-4'''-H		Th-3'''-H						
	0.82 т. (6.8)	1.20-1.35 м.	1.55-1.64	2.75 т. (7.6)	7.31-7.32 м.		7.28 д. (3.7)						
					Th-4''''-H	Th-3''''-H	Th-5''''-H						
					7.09 д.д. (5.1;3.5)	7.31-7.32 м.	7.49 д.д. (5.1;1.0)						

(Продолжение Таблицы А.7)													
1	2				3	4	5		6	7	8		
81 (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>				H	Th-3-H	Th-4'-H	Th-3'-H	1649	2556-2930			
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	COCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	COCH <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>									
	0.83 т. (7.0)	1.25-1.50 м	1.72-1.77 м.	4.21 (6.7)								7.47 д.д (5.1;1.2)	7.19 с.
56d (CDCl <sub>3</sub> )	H-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>				Th''-3-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>		Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	1663	2400-3446		
	CH <sub>3</sub>	7CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	Th-4''-H								Th-5''-H
	0.86-0.89	1.25-1.39	1.61-1.71	2.76-2.81	6.94 д. (5.1)								7.20 д. (5.1)
					H-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>								
					CH <sub>3</sub>	8CH <sub>2</sub>							CH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>
					0.86-0.89	1.25-1.39, 1.61-1.71							2.76-2.81



Таблица А.8 – Данные спектров ЯМР замещенных 2,2'-бителиофен-, 2,2':5',2''-тертилиофен-5-карбоновых кислот (**48a-g, 49-51d, 56d, 81**)

**48a-g, 49-51d, 56d, 81**

	Химические сдвиги ( $\delta$ ), м.д. и константы ССВ, Гц (p-p CDCl <sub>3</sub> )																	
Соеди- нение	CO <sub>2</sub> H ( <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> )	R(R <sup>5</sup> ) ( <sup>3,4</sup> J <sub>HH</sub> )						R <sub>1</sub> ( <sup>3,4</sup> J <sub>HH</sub> )		Th ( <sup>3,3</sup> J <sub>HH</sub> ) ( <sup>3,4</sup> J <sub>HH</sub> )				Th' ( <sup>3,3</sup> J <sub>HH</sub> ) ( <sup>3,4</sup> J <sub>HH</sub> )				
<u>1</u>	2	3						4		5				6				
<b>48a</b> CDCl <sub>3</sub>	>C=O	<u>CH</u> <sub>3</sub>						<u>H</u>		4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th		
							5'-Th											
	167.77	15.58						127.77		138.84	140.36	134.61	128.77	126.93	126.82	135.36		
<b>48b</b> CDCl <sub>3</sub>	>C=O	<u>CH</u> <sub>3</sub>		<u>5CH</u> <sub>2</sub>				<u>H</u>		4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th		
							5'-Th											
	167.64	14.04	22.58, 29.11, 29.24, 30.37, 30.60				127.68		137.51	140.43	134.97	129.46	127.30	126.90	139.88			
<b>48e</b> CDCl <sub>3</sub>	>C=O	<u>Ph</u>						<u>H</u>		4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th		
	4-Ph	3,5-Ph	2,6-Ph		1-Ph		5'-Th											
	163.42	132.19	128.46	129.06		134.73		127.36		135.76	139.09	135.18	127.79	127.33	126.95	137.83		
<b>48f</b> CDCl <sub>3</sub>	>C=O	<u>3,4-MeO-Ph</u>								<u>H</u>		4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th-	2'-Th
	Ph-3- <u>OCH</u> <sub>3</sub>	Ph-4- <u>OCH</u> <sub>3</sub>	2-Ph	5-Ph	6-Ph	1-Ph	3-Ph	4-Ph	5'-Th									
		167.46	55.89	55.83	112.47	111.21	127.34	129.48	148.99	148.87	127.81		137.77	139.48	134.86	127.57	127.36	121.76

(Продолжение Таблицы А.8)																			
1	2	3						4		5				6					
48g DMSO -d6	>C=O	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NHCOPh						H		4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th			
		4CH <sub>2</sub>	2,6-Ph	3,5-Ph	4-Ph	1-Ph	NHCO Ph	5'-Th											
	162.4 0	27.16, 28.16, 28.78, 38.74	126.96	128.01	128.01	134.6 7	166.05	130.74		135.60	139.49	131.52	134.00	127.48	127.15	136.60			
48d C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> -d <sub>6</sub>	>C=O	н-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>						H		4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th			
		CH <sub>3</sub>	9CH <sub>2</sub>					5'-Th											
	168.3 1	14.34	23.09, 29.44, 29.74, 29.76, 29.96, 30.01, 30.57, 32.30					127.80		137.91	140.58	135.25	130.26	127.53	126.93	140.10			
49d CDCl <sub>3</sub>	>C=O	н-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>						н-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>		4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th	5'-Th		
		CH <sub>3</sub>	9CH <sub>2</sub>					CH <sub>3</sub>	5CH <sub>2</sub>										
	167.6 0	14.10	22.70, 29.26, 29.35, 29.42, 29.45, 29.58, 29.62, 30.18, 31.57					14.05	22.59, 28.81, 30.37, 31.54, 31.94	132.58	139.71	132.39	128.71	127.04	124.74	140.6 7	148.0 7		
51d CDCl <sub>3</sub>	>C=O	н-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>						Th''				4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th	5'-Th
		CH <sub>3</sub>	9CH <sub>2</sub>					5''-Th	3''-Th	4''-Th	2''-Th								
	167.1 6	14.09	22.70, 29.35, 29.38, 29.42, 29.45, 29.59, 29.63, 30.36, 31.94					125.06	127.9 2	127.9 9	139.5 8	137.58	140.49	133.77	129.37	124.19	124.25	138.9 6	136.7 2
48c CDCl <sub>3</sub>	>C=O	н-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>						H		4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th			
		CH <sub>3</sub>	7CH <sub>2</sub>					5'-Th											
	167.7 0	14.11	22.67, 29.22, 29.24, 29.37, 29.45, 30.40, 31.87					127.68		137.50	140.43	134.98	129.49	127.29	126.88	139.88			
50d CDCl <sub>3</sub>	>C=O	н-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>						Th'''-Th''				4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th	5'-Th
		CH <sub>3</sub>	9CH <sub>2</sub>					Th-5''-H	3''-Th	4''-Th	2''-Th								
	162.0 2	13.36	21.60, 28.21, 28.47, 28.52, 29.21, 30.86	134.02	124.46	124.05	133.02	135.29	136.80	139.89	131.69	124.59	127.96	135.6 6	135.5 6				
				Th-5'''-H	3'''-Th	4'''-Th	2'''-Th												
			125.41	125.1 2	127.8 8	135.8 8													

(Продолжение Таблицы А.8)																
1	2	3		4				5				6				
81 (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	>C=O	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>		H				4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th		
		CH <sub>3</sub>	5CH <sub>2</sub>	5'-Th												
	160.2 8	12.31	21.29, 24.22, 28.26, 30.23, 71.05		125.76				159.73	112.64	107.42	135.32	127.32	124.39	139.97	
56d CDCl <sub>3</sub>	>C=O		n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>		Th''-3-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>				4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th	5'-Th
		CH <sub>3</sub>	9CH <sub>2</sub>		5''-Th	3''-Th	4''-Th	2''-Th								
	167.4 3	14.13	22.70, 29.36, 29.36, 29.42, 29.46, 29.51, 29.58, 29.60, 29.64, 30.41, 30.73, 31.92	126.23	140.2 4	130.2 0	134.5 4	137.61	140.24	129.90	129.26	124.23	127.40	139.6 5	137.9 3	
				n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>												
				9CH <sub>2</sub>		CH <sub>3</sub>										
				22.70, 29.36, 29.36, 29.42, 29.46, 29.51, 29.58, 29.60, 29.64, 30.41, 30.73, 31.92		14.13										

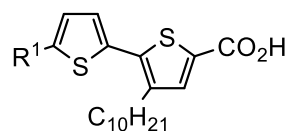


Таблица А.9 – Данные спектров ЯМР <sup>1</sup>Н 3-децил-5'-арил-2,2'- битиофен-5- карбоновых кислот  
(52-55d)

52-55d

	Химические сдвиги (δ), м.д. и константы ССВ, Гц (p-p CDCl <sub>3</sub> )										ИК- спектр, (KBr) CO	
Соеди- нение	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> ( <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> )				R <sub>1</sub> ( <sup>3,4</sup> J <sub>HH</sub> )			Th	Th'			
<u>1</u>	2				4			5	6			
52d CDCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	7CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	Ph			Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	1661	
	Ph-4-H		Ph-3,5-H		Ph-2,6-H							
	0.87 т. (6.8)	1.26-1.44 м.	1.64-1.72 м.	2.80 т. (7.9)	7.32м.	7.37-7.41 м.		7.60-7.63м.	7.72 с.	7.28 д. (3.7)		7.20д. (3.7)
53d CDCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	7CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	нафтил-			Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	1676	
	нафтил-2,3,6,7- Н		нафтил-4-Н	нафтил -5,8-Н								
	0.71- 0.74 м.	1.04-1.25 м.	1.49 уш. с.	2.55 уш. с.	7.21-7.30 м.	8.11 д. (8.4)	7.66-7.75 м.	7.53 уш. с.	7.03 уш. с.	6.89 уш. с.		
54d CDCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	7CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	антрацил-				Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	1670
	антрацил- 7,6,2,3-Н		антрацил-1,8- Н	антрацил-4,5- Н	антрацил-10- Н							
	0.79 т. (6.9)	1.15-1.35 м.	1.62-1.70 м.	2.78 т. (7.8)	7.30-7.41 м.	7.89д. (8.8)	7.96д. (8.2)	8.46 с.	7.70 с.	7.30-7.41 м.	7.05 д. (3.5)	
55d DMSO- d6	CH <sub>3</sub>	7CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	пиренил				Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	1667
	пиренил-2,3,4,5,6,7,8,10- Н			пиренил-9-Н								
	0.63 т. (6.9)	0.97-1.23 м.	1.48-1.56 м.	2.71 т. (7.6)	8.02-8.28 м.		8.44 д. (9.4)		7.58 с.	7.42 д. (3.7)	7.40 д. (3.7)	

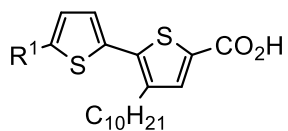


Таблица А.10 – Данные спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  3-децил-5'-арил-2,2'- битиофен-5- карбоновых кислот (52-55d).

**52-55d**

	Химические сдвиги (δ), м.д. и константы ССВ, Гц (p-p CDCl <sub>3</sub> )														
Соеди- нение	CO <sub>2</sub> H	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>		R <sup>I</sup>				Th				Th'			
1	2	3		4				5				6			
52d	C=O	CH <sub>3</sub>	9CH <sub>2</sub>	Ph				4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th	5'-Th
				2,6-Ph	4-Ph	3,5-Ph	1-Ph								
	167.28	14.08	22.69, 29.35, 29.40, 29.43, 29.47, 29.59, 29.63, 30.38, 31.93	125.89	128.19	129.05	133.84	137.61	140.41	134.32	129.29	123.65	128.03	139.95	145.92
53d	C=O	CH <sub>3</sub>	9CH <sub>2</sub>	нафтил-				4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th	5'-Th
				2,3,4,5,6,7,8-нафтил											
	165.97	14.01	22.61, 29.38, 29.45, 29.84, 29.89, 30.46, 31.87	125.83, 127.59, 128.18, 127.92, 126.39, 126.55, 127.59				134.84	141.89	131.98	131.50	125.11	125.63	136.32	139.84
				1-нафтил		4а-нафтил	8а-нафтил								
			133.92		136.32	139.84									
54d	C=O	CH <sub>3</sub>	9CH <sub>2</sub>	антрацил-				4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th	5'-Th
				1,2,3,4,5,6,7,8-антрацил											
	167.30	14.03	22.62, 29.29, 29.45, 29.58, 29.53, 29.62, 29.64, 30.45, 31.86	126.97, 128.23, 128.30, 129.97				136.67	140.28	131.25	127.76	125.26	126.07	138.51	140.20
				9-антрацил	10-антрацил	8а,9а-антрацил	4а, 10а-антрацил								
			136.84	126.41	131.74	131.25									
55d	C=O	CH <sub>3</sub>	9CH <sub>2</sub>	пиренил				4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th	5'-Th
				2,3,4,5,6,7,8,9,10-пиренил											
	162.76	13.76	21.96, 28.60, 28.62, 28.65, 28.88, 28.91, 29.69, 31.18	123.98, 128.95, 128.34, 127.70, 125.71, 127.19, 126.54, 127.96, 128.02				135.52	139.89	130.91	127.94	124.90	125.27	135.35	135.99
				10с-пиренил		10b-пиренил	3а-пиренил								
				123.83		124.24	128.08								
				5а-пиренил	8а-пиренил	10а-пиренил	1-пиренил								
			130.62	131.21	136.05	143.77									

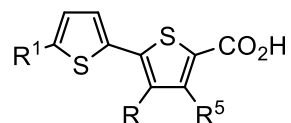


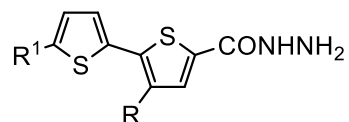
Таблица А.11 – Свойства и выходы замещенных 2,2'-бителиофен-, 2,2':5',2''-тертиофен-5-карбоновых кислот (**48a-g**, **49-56d,81**)

**48a-g, 49-56d,81**

Соединение	Заместители		Найдено, %			Формула	Вычисл., %			Тпл.С° (р-ритель)	Метод	Выход %
	R (R <sup>5</sup> )	R <sup>1</sup>	C	H	N		C	H	N			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
<b>48a</b>	Me	H	53.30	3.58	-	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	53.55	3.59	-	Тпл= 144-146 °С(метанол), светло-желтый порошок	А	80
<b>48b</b>	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	60.93	6.08	-	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	61.19	6.16	-	Тпл= 67-68 °С(метанол), белый порошок	А	93
<b>48e</b>	Ph	H	62.90	3.56	-	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	62.91	3.52	-	Тпл > 230 °С(метанол), светло-желтый порошок	А	79
<b>48f</b>	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -3,4-(OMe) <sub>2</sub>	H	58.50	4.00	-	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	58.94	4.07	-	Тпл=206–207 °С(метанол), светло-желтый порошок	А	78
<b>48g</b>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NHCOPh	H	62.20	3.53	4.91	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	62.31	3.63	4.97	Тпл=158-160 °С(метанол), белый порошок	А	70
<b>48d</b>	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	65.20	7.52	-	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	65.10	7.48	-	Тпл=58–60 °С(метанол), белый порошок	А,Б	85, 89
<b>49d</b>	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	69.00	8.86	-	C <sub>25</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	69.07	8.81	-	Тпл=53-54 °С(метанол), белый порошок	А	88
<b>51d</b>	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	тиенил	63.78	6.50	-	C <sub>23</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	63.85	6.52	-	Тпл=125–126 °С(метанол), желтый порошок	Б	83
<b>48c</b>	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	H	63.45	6.99	-	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	63.31	6.88	-	Тпл=75-78 °С(метанол), белый порошок	А	77
<b>50d</b>	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	битиенил	63.10	5.95	-	C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	62.99	5.87	-	Тпл=145-147 °С(ацетон), оранжевый порошок	Б	77
<b>81</b>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	58.13	5.96	-	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	58.04	5.84	-	Тпл=134-136 °С(метанол), белый порошок	А	87
<b>56d</b>	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	Тиенил-3'''- n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	69.16	8.45	-	C <sub>33</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	69.18	8.44	-	Тпл= 95-96 °С(этанол), желтый порошок	А	68



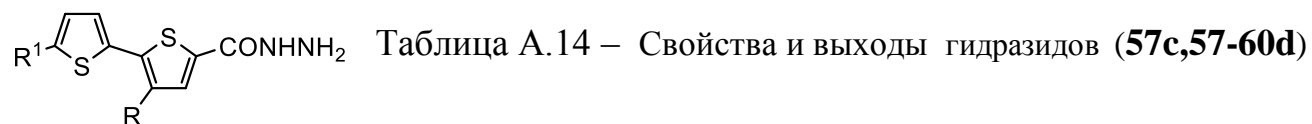
(Продолжение Таблицы А.11)												
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
<b><u>52d</u></b>	н-С <sub>10</sub> Н <sub>21</sub>	Ph	70.41	7.13	-	C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	70.38	7.09	-	Тпл= 126-128 °С(этилацетат), желтый порошок	Б	70
<b><u>53d</u></b>	н-С <sub>10</sub> Н <sub>21</sub>	нафтил-	73.12	7.83	-	C <sub>29</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	73.07	6.77	-	Тпл= 163-165 °С(этилацетат), желтый порошок	Б	83
<b><u>54d</u></b>	н-С <sub>10</sub> Н <sub>21</sub>	антрил-	75.26	6.54	-	C <sub>33</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	75.24	6.51	-	Тпл= 115-118 °С(этилацетат), желтый порошок	Б	86
<b><u>55d</u></b>	н-С <sub>10</sub> Н <sub>21</sub>	пиренил-	76.40	6.28	-	C <sub>35</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	76.32	6.22	-	Тпл= 173-175 °С(этилацетат), оранжевый порошок	Б	87

Таблица А.12 – Данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  гидразидов (**57c, 57-60d**)**57c, 57-60d**

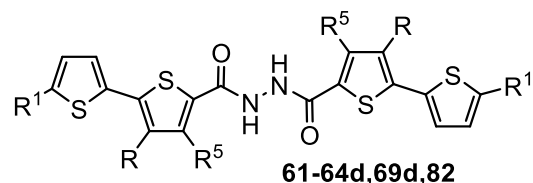
			Химические сдвиги (δ), м.д. и константы ССВ, Гц (p-p CDCl <sub>3</sub> )										ИК-спектр,			
Соединение			R				R <sub>1</sub>				Th	Th'		(KBr)		
			<sup>(3,4)</sup> J <sub>HH</sub>				<sup>(3,4)</sup> J <sub>HH</sub>				<sup>(3,3)</sup> J <sub>HH</sub> <sup>(3,4)</sup> J <sub>HH</sub>				CO	NH
<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>				<u>5</u>				<u>6</u>	<u>7</u>		<u>8</u>	<u>9</u>	
<b>57d</b> (CDCl <sub>3</sub> )	<u>NH</u>	<u>NH<sub>2</sub></u>	н-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>				H				Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	1623	3076-3272	
	7.74 с.	4.12 с.	CH <sub>3</sub>	7CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	7.35 д.д. (5.1; 1.0)				7.43 с.	7.07 д.д. (5.1; 3.6)	7.16 д.д. (3.6;1.0)			
<b>57c</b> (CDCl <sub>3</sub> )	<u>NH</u>	<u>NH<sub>2</sub></u>	н-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>				H				Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	1623	3100-3300	
	7.93с.	4.17 с.	CH <sub>3</sub>	5CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	7.35 д.д. (5.1;1.2)				7.45 с.	7.06 д.д. (5.1; 3.5)	7.16 д.д. (3.5; 1.2)			
<b>58d</b> (CDCl <sub>3</sub> )	<u>NH</u>	<u>NH<sub>2</sub></u>	н-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>				н-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>				Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	1619	3167-3260	
	7.55 с.	4.12 с.	CH <sub>3</sub>	7CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>3</sub>	2CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	7.39 с.	6.73 д. (3.5)	6.97 д. (3.5)			
<b>59d</b> (CDCl <sub>3</sub> )	<u>NH</u>	<u>NH<sub>2</sub></u>	н-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>				Th''				Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	1622	3160-3260	
	7.41с.	4.10 с	CH <sub>3</sub>	7CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	Th-4''-H	Th-3''-H	Th-5''-H		7.40-7.41 м.	7.06 д. (3.9)	7.11 д. (3.9)			
<b>60d</b> (CDCl <sub>3</sub> )	<u>NH</u>	<u>NH<sub>2</sub></u>	н-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>				Th''-3-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>				Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	1622	3065-3274	
	7.44 с.	4.12с.	CH <sub>3</sub>	7CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	5'' -Th		4''-Th		7.40 с.	7.12 д. (3.4)	7.06 д. (3.4)			
							7.19 д. (4.9)		6.94 д. (4.9)							
							н-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>									CH <sub>3</sub>
			0.85-0.88 м.	1.25-1.39 м.	2.77 т. (7.3)	1.61-1.68 м.	0.85-0.88 м.	1.25-1.39 м.	2.77 т. (7.3)	1.61-1.68 м.						

Таблица А.13 – Данные спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  гидразидов (**57c, 57-60d**)

	Химические сдвиги (δ), м.д. и константы ССВ, Гц (p-p CDCl <sub>3</sub> )														
Соеди- нение	CONHNH <sub>2</sub>	R		R <sub>1</sub>	Th				Th'						
	( <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> )	( <sup>3,4</sup> J <sub>HH</sub> )		( <sup>3,4</sup> J <sub>HH</sub> )	( <sup>3,3</sup> J <sub>HH</sub> ) ( <sup>3,4</sup> J <sub>HH</sub> )				( <sup>3,3</sup> J <sub>HH</sub> ) ( <sup>3,4</sup> J <sub>HH</sub> )						
<u>1</u>	2	3		4	5				6						
<u>57d</u> (CDCl <sub>3</sub> )	>C=O	н-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>		H	4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th				
	CH <sub>3</sub>	9CH <sub>2</sub>	5'-Th												
		163.32	14.12	22.68, 29.26, 29.33, 29.41, 29.46, 29.57, 29.59, 30.50, 31.90	127.58	131.47	134.96	135.79	132.86	126.93	126.46	140.12			
<u>57c</u> (CDCl <sub>3</sub> )	>C=O	н-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>		H	4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th				
	CH <sub>3</sub>	7CH <sub>2</sub>	5'-Th												
		163.31	14.03	22.58, 29.16, 29.19, 29.29, 29.40, 30.43, 31.78	127.50	131.39	134.94	135.73	132.92	126.83	126.37	140.06			
<u>58d</u> (CDCl <sub>3</sub> )	>C=O	н-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>		н-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>		4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th	5'-Th		
	CH <sub>3</sub>	14CH <sub>2</sub>													
		163.43	14.06, 14.11	22.59, 22.70, 28.81, 29.28, 29.35, 29.43, 29.47, 29.60, 29.63, 30.15, 30.49, 31.55, 31.57, 31.93		131.62	132.35	136.53	132.11	126.68	124.61	147.57	139.44		
<u>59d</u> (CDCl <sub>3</sub> )	>C=O	н-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>		Th''				4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th	5'-Th
	CH <sub>3</sub>	9CH <sub>2</sub>	5''-Th	3''-Th	4''-Th	2''-Th									
		163.24	14.13	22.69, 29.35, 29.38, 29.42, 29.47, 29.59, 29.62, 30.45, 31.91	124.90	127.52	127.95	136.70	131.58	138.42	135.55	132.74	124.05	124.07	140.17
<u>60d</u> (CDCl <sub>3</sub> )	>C=O	н-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>		Th'''-3-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>				4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th	5'-Th
	CH <sub>3</sub>	9CH <sub>2</sub>	5'''-Th	3'''-Th	4'''-Th	2'''-Th									
	163.23	14.13	22.69, 29.33, 29.36, 29.44, 29.46, 29.51, 29.58, 29.63, 30.51, 30.73, 31.91	126.15	140.01	129.93	132.57	130.16	137.50	135.67	131.62	127.08	124.13	140.10	134.54
				н-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>											
				CH <sub>3</sub>		9CH <sub>2</sub>									
				14.13		22.69, 29.33, 29.36, 29.44, 29.46, 29.51, 29.58, 29.63, 30.51, 30.73, 31.91									

**57c,57-60d**

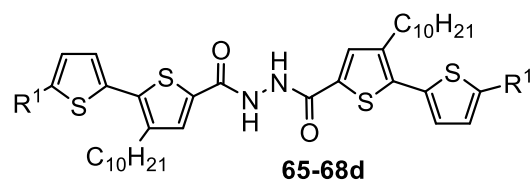
Соединение	Заместители		Найдено, %			Формула	Вычисл., %			Тпл.С° (р-ритель) <sup>1)</sup> R <sub>f</sub>	Выход %
	R	R <sup>1</sup>	C	H	N		C	H	N		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<b>57d</b>	H- C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	62.47	7.60	7.64	C <sub>19</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> OS <sub>2</sub>	62.60	7.74	7.68	T <sub>пл</sub> =79-81 <sup>0</sup> C (метанол), R <sub>f</sub> =0.62 (CHCl <sub>3</sub> /EtOAc/EtOH, 6/3/1), желтый порошок	83
<b>57c</b>	H- C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	H	60.75	7.30	8.41	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	60.68	7.19	8.32	T <sub>пл</sub> =79-81 <sup>0</sup> C (метанол), R <sub>f</sub> =0.60 (CHCl <sub>3</sub> /EtOAc/EtOH, 6/3/1), желтый порошок	72
<b>58d</b>	H- C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	66.89	8.96	6.20	C <sub>25</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> OS <sub>2</sub>	66.91	8.98	6.24	T <sub>пл</sub> =93-95 <sup>0</sup> C (метанол), R <sub>f</sub> =0.17 (силикагель, CHCl <sub>3</sub> ), желтый порошок.	77
<b>59d</b>	H- C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	Тиенил	61.89	6.77	6.31	C <sub>23</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> OS <sub>3</sub>	61.84	6.77	6.27	T <sub>пл</sub> =109-111 <sup>0</sup> C(метанол), R <sub>f</sub> =0.32 (силикагель, EtOAc/CHCl <sub>3</sub> , 4/1), желтый порошок	73
<b>60d</b>	H- C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	Тиенил-3''-H- C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	66.76	8.42	5.02	C <sub>33</sub> H <sub>50</sub> N <sub>2</sub> OS <sub>3</sub>	66.62	8.30	5.01	T <sub>пл</sub> =84-86 <sup>0</sup> C(метанол), R <sub>f</sub> =0.42 (CHCl <sub>3</sub> /EtOAc/EtOH, 6/3/1), желтый порошок	75

Таблица А.15 – Данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  диацилгидразинов (**61-64d**, **69d**, **82**)

		Химические сдвиги (δ), м.д. и константы ССВ, Гц (p-р CDCl <sub>3</sub> )										ИК-спектр, (KBr)		
Соединение		R(R <sup>5</sup> ) ( <sup>3,4</sup> J <sub>HH</sub> )				R <sub>1</sub> ( <sup>3,4</sup> J <sub>HH</sub> )			Th	Th'		CO	NH	
1	2	3				4			5	6		7	8	
61d (CDCl <sub>3</sub> )	NH	н-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>				H			Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	1622	3007-3213	
	2CH <sub>3</sub>	14CH <sub>2</sub>	2CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	2CH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>										
	9.65с.	0.87т. (6.8)	1.23-1.30 м.	1.56-1.63 м.	2.69т. (7.7).	7.34д. (5.0)			7.66 с.	7.04 д.д. (5.0; 3.9)	7.13 д. (3.9)			
62d (CDCl <sub>3</sub> )	NH	н-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>				н-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>			Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	1626	3005-3206	
	2CH <sub>3</sub>	14CH <sub>2</sub>	2CH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>		2CH <sub>3</sub>	4CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>							
	9.61с	0.85-0.91 м.	1.22-1.42 м.	2.74 т (7.8)		0.86-0.92 м.		1.26-1.74 м.	2.82т. (7.6)	7.69 с.	6.75 д. (3.5)			7.04 д. (3.5)
64d (DMSO-d6)	NH	н-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>				Th''			Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	1629	3206-3441	
	CH <sub>3</sub>	7CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	Th-4''-H		Th-3''-H	Th-5''-H						
	10.44 с.	0.81-0.84 м.	1.22-1.35 м.	1.63-1.66 м.	2.76 т. (7.4)	7.10 д.д. (4.9;3.7)		7.30 д. (3.7)	7.52 д. (4.9)	7.79 с.	7.34 д. (3.2)			7.23 д. (3.2)
63d (DMSO-d6)	NH	н-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>				Th'''-Th''			Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	1627	3100-3350	
		CH <sub>3</sub>	7CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	Th-4''-H		Th-3''-H						
	10.39	0.81-0.84 м.	1.17-1.40 м.	1.55-1.68 м.	2.76 т. (7.6)	7.24 д (3.7)		7.24 д (3.7)		7.79 с	7.27-7.33 м			7.27-7.33 м
						Th-4'''-H	Th-3'''-H	Th-5'''-H						
						7.09 д.д. (5.0; 3.7)	7.27-7.33 м.	7.49 д. (5.0)						
82 (CDCl <sub>3</sub> )	NH	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>				H			Th-3-H	Th-4'-H	Th-3'-H	1608	3200-3400	
		CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	COCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	COCH <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>									
	10.13 с.	0.90-0.93 м.	1.22-1.55 м.	1.93-2.00 м.	4.24 т. (6.7)	7.27-7.31 м.			6.92 с.	7.05-7.07 м.	7.27-7.31 м.			

(Продолжение Таблицы А.15)

(Продолжение Таблицы А.15)														
1	2	3				4				5	6		7	8
69d (CDCl <sub>3</sub> )	NH	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>				Th''-3-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>				Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	1627	3204-3300
		CH <sub>3</sub>	7CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	5''-Th		4''-Th						
	9.66 c.	0.76-0.80 м.	1.14-1.27 м.	1.50-1.59 м.	2.62-2.68 м.	7.08 д. (5.3)		6.84 д. (5.3)		7.52 c.	6.99 д. (3.8)	6.92 д. (3.8)		
						n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>								
						CH <sub>3</sub>	7CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>					
						0.76-0.80 м.	1.14-1.27 м.	1.50-1.59 м.	2.62-2.68 м.					

Таблица А.16 – Данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  диацилгидразинов (**65-68d**)

		Химические сдвиги (δ), м.д. и константы ССВ, Гц (p-p CDCl <sub>3</sub> )										ИК-спектр, (KBr)		
Соединение		n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>				R <sub>1</sub>				Th	Th'		CO	
		(³J <sub>HH</sub> )				(³,⁴J <sub>HH</sub> )				(³,³J <sub>HH</sub> ) (³,⁴J <sub>HH</sub> )				
<u>1</u>	<u>2</u>	3				4				5	6		7	8
<b>65d</b> CDCl <sub>3</sub>	<u>2NH</u>	<u>2CH<sub>3</sub></u>	<u>14CH<sub>2</sub></u>	<u>2CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>8</sub>H<sub>17</sub></u>	<u>2CH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>H<sub>19</sub></u>	Ph				Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	1627	3200
						Ph-4-H	Ph-3,5-H	Ph-2,6-H						
	9.52 с.	0.84 т. (6.8)	1.21-1.37 м.	1.58-1.65 м.	2.72т. (7.9)	7.25-7.38 м.	7.25-7.38 м.		7.53-7.55 м.	7.61 с.	7.18 д. (3.7)	7.08 д. (3.7)		
<b>66d</b> CDCl <sub>3</sub>	<u>2NH</u>	<u>2CH<sub>3</sub></u>	<u>14CH<sub>2</sub></u>	<u>2CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>8</sub>H<sub>17</sub></u>	<u>2CH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>H<sub>19</sub></u>	нафтил-				Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	1628	3206
						нафтил-2,3,6,7-H	нафтил-4-H	нафтил -5,8-H						
	9.80 с.	0.82 т. (6.8)	1.19-1.38 м.	1.61-1.68 м.	2.76 т. (7.8)	7.38-7.52 м.	7.23 д.. (8.2)	7.80-7.87 м.		7.66 с.	7.21 д. (3.7)	7.13 д. (3.7)		
<b>67d</b> DMSO-d <sub>6</sub>	<u>2NH</u>	<u>2CH<sub>3</sub></u>	<u>14CH<sub>2</sub></u>	<u>2CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>8</sub>H<sub>17</sub></u>	<u>2CH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>H<sub>19</sub></u>	антрацил-				Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	1591	3217
						антрацил-7,6,2,3-H	антрацил-1,8-H	антрацил-4,5-H	антрацил-10-H					
	10.44 с	0.77 т. (6.8)	1.16-1.37 м.	1.64-1.72 м.	2.78 т. (7.8)	7.49-7.56 м.	7.85 д. (8.0)	8.15 д. (8.8)	8.73 с.	7.87 с.	7.84 д. (3.5).	7.27 д. (3.5)		
<b>68d</b> DMSO-d <sub>6</sub>	<u>2NH</u>	<u>2CH<sub>3</sub></u>	<u>14CH<sub>2</sub></u>	<u>2CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>8</sub>H<sub>17</sub></u>	<u>2CH<sub>2</sub>C<sub>9</sub>H<sub>19</sub></u>	пиренил				Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	1591	3172
						пиренил-2,3,4,5,6,7,8,10-H		пиренил-9-H						
	10.44 с	0.73-0.76 м.	1.15-1.44 м.	1.70-1.75 м.	2.87 т. (7.8)	8.09-8.35 м.		8.52 д. (9.2)		7.85 с.	7.51 д. (3.6)	7.50д. (3.6)		

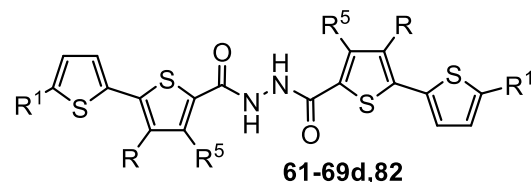
Таблица А.17 – Данные спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  диацилгидразинов (**61-64d,69d,82**)

	Химические сдвиги (δ), м.д. и константы ССВ, Гц (p-p CDCl <sub>3</sub> )														
Соеди- нение	CONHNHCO	R(R <sup>5</sup> )		R <sup>I</sup>		Th				Th'					
	( <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> )	( <sup>3,4</sup> J <sub>HH</sub> )		( <sup>3,4</sup> J <sub>HH</sub> )		( <sup>3,3</sup> J <sub>HH</sub> ) ( <sup>3,4</sup> J <sub>HH</sub> )				( <sup>3,3</sup> J <sub>HH</sub> ) ( <sup>3,4</sup> J <sub>HH</sub> )					
<u>1</u>	2	3		4		5				6					
<b>61d</b> (CDCl <sub>3</sub> )	>C=O	н-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>		H		4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th			
		CH <sub>3</sub>	9CH <sub>2</sub>	5'-Th											
	161.02	14.13	22.69, 29.32, 29.34, 29.42, 29.53, 29.61, 29.62, 30.42, 31.92		127.56		132.52	140.31	136.91	132.32	126.93	126.44	135.08		
<b>62d</b> (CDCl <sub>3</sub> )	>C=O	н-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>		н-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>		4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th	5'-Th		
		CH <sub>3</sub>	14CH <sub>2</sub>		CH <sub>3</sub>										
	160.67	14.11	22.59, 22.71, 28.85, 29.35, 29.38, 29.43, 29.56, 29.64, 29.67, 30.17, 30.39, 31.55, 31.58, 31.96		14.06		132.55	132.45	137.87	131.20	126.79	124.56	139.64	147.55	
<b>64d</b> (CDCl <sub>3</sub> )	>C=O	н-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>		Th''				4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th	5'-Th
		CH <sub>3</sub>	9CH <sub>2</sub>	5''-Th	3''-Th	4''-Th	2''-Th								
	160.24	13.49	21.70, 28.31, 28.36, 28.39, 28.46, 28.58, 28.64, 29.34, 30.94		125.67	127.73	128.07	136.74	131.66	137.30	135.41	132.88	124.28	124.38	134.52
<b>63d</b> (DMSO-d6)	>C=O	н-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>		Th'''-Th''				4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th	5'-Th
		CH <sub>3</sub>	9CH <sub>2</sub>	Th-5''-H	3''-Th	4''-Th	2''-Th								
	161.99	13.35	21.59, 28.19, 28.22, 28.26, 28.29, 28.49, 28.55, 29.23, 30.85	134.56	124.04	124.01	134.13	127.94	139.76	139.89	133.12	124.47	127.72	136.63	135.82
				Th-5'''-H	3'''-Th	4'''-Th	2'''-Th								
				125.06	124.58	125.38	136.79								
<b>69d</b> (DMSO-d6)	>C=O	н-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>		Th''-3-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>				4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th	5'-Th
		CH <sub>3</sub>	9CH <sub>2</sub>	5''-Th	3''-Th	4''-Th	2''-Th								
	161.02	14.10	22.67, 29.34, 29.36, 29.45, 29.53, 29.58, 29.62, 29.64, 30.38, 30.68, 31.89, 31.91	123.97	140.14	130.04	132.60	130.08	139.92	137.49	131.69	126.00	127.09	137.10	134.55
				н-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>											
				CH <sub>3</sub>	9CH <sub>2</sub>										
				14.10	22.67, 29.34, 29.36, 29.45, 29.53, 29.58, 29.62, 29.64, 30.38, 30.68, 31.89, 31.91										
<b>82</b>	>C=O	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>		H		4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th			
		CH <sub>3</sub>	5CH <sub>2</sub>	5'-Th											
	156.75	14.02	22.59, 25.41, 29.19, 31.39, 72.70		128.21		156.50	112.01	111.91	136.71	126.12	125.01	140.88		

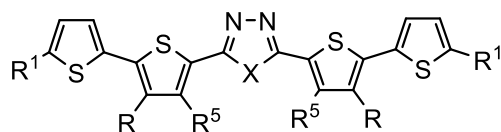


Таблица А.18 – Данные спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  диацилгидразинов (**65-68d**)

	Химические сдвиги (δ), м.д. и константы CCB, Гц (p-p CDCl <sub>3</sub> )														
Соединение	CONHNHCO	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>		R <sub>1</sub>				Th				Th'			
1	2	3		4				5				6			
65d	C=O	2CH <sub>3</sub>	19CH <sub>2</sub>	Ph				4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th	5'-Th
	2,6-Ph	4-Ph	3,5-Ph	1-Ph											
	161.01	14.08	22.69, 29.37, 29.44, 29.46, 29.53, 29.61, 29.67, 30.37, 31.95	125.77	127.89	128.97	133.90	132.68	140.35	134.44	131.84	123.53	127.84	137.33	145.43
66d	C=O	2CH <sub>3</sub>	18CH <sub>2</sub>	нафтил-				4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th	5'-Th
	2,3,4,5,6,7,8-нафтил														
	161.21	14.07	22.66, 29.35, 29.47, 29.59, 29.65, 30.45, 31.92	126.10, 126.61, 127.22, 127.85, 128.12, 128.41, 128.70				132.79	143.10	131.77	131.66	125.23	125.60	134.00	135.40
				1-нафтил		4а-нафтил	8а-нафтил								
				131.96		137.31	140.36								
67d	C=O	2CH <sub>3</sub>	18CH <sub>2</sub>	антрацил-				4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th	5'-Th
	1,2,3,4,5,6,7,8-антрацил														
	160.34	13.33	21.52, 28.14, 28.26, 28.29, 28.44, 28.47, 28.50, 29.32, 30.77	125.08, 126.19, 128.12, 130.21				131.74	139.71	134.63	126.46	125.19	127.08	135.64	138.88
				9-антрацил	10-антрацил	8а,9а-антрацил	4а, 10а-антрацил								
134.64				128.03	130.73	130.51									
68d	C=O	2CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	пиренил				4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th	5'-Th
	2,3,4,5,6,7,8,9,10-пиренил														
	160.79	13.33	21.54, 28.21, 28.32, 28.51, 28.55, 29.38, 30.82	125.00, 125.42, 126.25, 126.92, 127.46, 127.69, 127.79, 128.06, 128.71				129.95	136.76	130.72	127.88	123.76	124.60	134.77	135.13
				10с-пиренил		10b-пиренил	3а-пиренил								
				123.66		124.06	127.93								
				5а-пиренил	8а-пиренил	10а-пиренил	1-пиренил								
			130.10	130.58	133.00	142.28									

Таблица А.19 – Данные спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  диацилгидразинов (**61-69d,82**)

Соединение	Заместители		Найдено, %			Формула	Вычисл., %			Тпл.С° (р-ритель) <sup>1)</sup> R <sub>f</sub>	Метод	Выход %
	R <sup>1</sup>	R <sup>4</sup> (R <sup>5</sup> )	C	H	N		C	H	N			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
<b>61d</b>	H	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	65.40	7.58	4.00	C <sub>38</sub> H <sub>52</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	65.47	7.52	4.02	T <sub>пл</sub> =115-117 <sup>0</sup> С (этанол), R <sub>f</sub> =0.73(CHCl <sub>3</sub> /EtOAc/EtOH, 6/3/1), б.порошок	А,Б	78,82
<b>62d</b>	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	69.48	8.93	3.28	C <sub>50</sub> H <sub>76</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	69.39	8.85	3.24	T <sub>пл</sub> =116-117 <sup>0</sup> С (метанол), R <sub>f</sub> =0.76 (силикагель, CHCl <sub>3</sub> ), б.порошок.	А	60
<b>64d</b>	Тиенил	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	61.10	6.57	3.21	C <sub>46</sub> H <sub>56</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	61.14	6.55	3.25	T <sub>пл</sub> =183-185 <sup>0</sup> С (метанол), R <sub>f</sub> =0.26 (силикагель, CHCl <sub>3</sub> ), желтый порошок.	А	61
<b>63d</b>	2-Тиенил	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	63.35	6.05	2.80	C <sub>54</sub> H <sub>60</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>8</sub>	63.24	5.90	2.73	T <sub>пл</sub> =131-135 <sup>0</sup> С (метанол), R <sub>f</sub> =0.72 (силикагель, CHCl <sub>3</sub> ), ж. порошок	Б	76
<b>69d</b>	Тиенил-3''-n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	69.51	8.52	2.43	C <sub>66</sub> H <sub>96</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	69.42	8.47	2.45	T <sub>пл</sub> =85-87 <sup>0</sup> С (флеш хр. CHCl <sub>3</sub> ), R <sub>f</sub> =0.7(силикагель, CHCl <sub>3</sub> ), ж. порошок.	А	68
<b>82</b>	H	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	58.53	5.94	5.61	C <sub>30</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	58.41	5.88	4.54	T <sub>пл</sub> =104-107 <sup>0</sup> С (метанол), R <sub>f</sub> =0.67 (силикагель, CHCl <sub>3</sub> ), ж. порошок.	Б	60
<b>65d</b>	Ph	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	70.83	7.15	3.36	C <sub>50</sub> H <sub>60</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	70.71	7.12	3.30	T <sub>пл</sub> =158-161 <sup>0</sup> С (этилацетат), R <sub>f</sub> =0.28 (силикагель, CHCl <sub>3</sub> ), ж.порошок	Б	73
<b>66d</b>	нафтил-	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	73.33	6.78	2.98	C <sub>58</sub> H <sub>64</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	73.37	6.79	2.95	T <sub>пл</sub> =143-145 <sup>0</sup> С (этилацетат), R <sub>f</sub> =0.31(силикагель, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ), ж. порошок	Б	73
<b>67d</b>	антрацил-	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	75.61	6.59	2.63	C <sub>66</sub> H <sub>68</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	75.53	6.53	2.67	T <sub>пл</sub> =170-173 <sup>0</sup> С (этилацетат), R <sub>f</sub> =0.58 (силикагель, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ), ж. порошок	Б	58
<b>68d</b>	пиренил-	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	76.54	6.45	2.63	C <sub>70</sub> H <sub>68</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	76.46	6.42	2.55	T <sub>пл</sub> =173-175 <sup>0</sup> С(пер.CHCl <sub>3</sub> -ацетон, 3:1), R <sub>f</sub> =0.43 (силикагель, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ), ж. порошок	Б	65

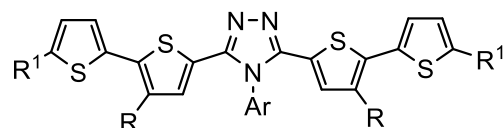


X=O:70-78d, 83; X=S: 79-80d

Таблица А.20 – Данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  замещенных 1,3,4-оксадиазолов (**70-78d,83**), 1,3,4-тиадиазолов (**79-80d**)

Соеди- нение	Химические сдвиги ( $\delta$ ), м.д. и константы ССВ, Гц										ИК- спектр		
	$R(R^5)$				$R^1$				Th	Th'			
	$(^3J_{HH})$				$(^{3,4}J_{HH})$					$(^{3,3}J_{HH})$ $(^{3,4}J_{HH})$			
<u>1</u>	2				3				4	5		6	
<b>70d</b> CDCl <sub>3</sub>	<b>n-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub></b>				<b>2H-</b>				<b>2Th-4-H</b>	<b>2Th-4'-H</b>	<b>2Th-3'-H</b>	<b>C=N</b>	
	2CH <sub>3</sub>	14CH <sub>2</sub>	2CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	2CH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	<b>2Th-5'-H</b>								
	0.88 т. (6.7)	1.23- 1.40 м.	1.65-1.72 м.	2.79 т. (7.8)	7.38 д.д. (5.0; 0.6)				7.64 с.	7.10 д.д. (5.0; 3.6)	7.23 д.д. (3.6; 0.6)	1580	
<b>79d</b> CDCl <sub>3</sub>	<b>n-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub></b>				<b>2H-</b>				<b>2Th-4-H</b>	<b>2Th-4'-H</b>	<b>2Th-3'-H</b>	1463	
	2CH <sub>3</sub>	14CH <sub>2</sub>	2CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	2CH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	<b>2Th-5'-H</b>								
	0.88 т. (6.9)	1.26- 1.40 м.	1.67 м.	2.77т. (7.7)	7.36 д.д. (5.1;1.2)				7.38 с.	7.09д.д., (5.1;3.6)	7.22 д.д. (3.6; 1.2)		
<b>71d</b> CDCl <sub>3</sub>	<b>n-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub></b>				<b>2n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub></b>				<b>2Th-4-H</b>	<b>2Th-4'-H</b>	<b>2Th-3'-H</b>	<b>C=N</b>	
	2CH <sub>3</sub>	14CH <sub>2</sub>	2CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	2CH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	2CH <sub>3</sub>	4CH <sub>2</sub>	2CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	2CH <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>					
	0.86- 0.92 м.	1.27- 1.42 м.	1.64-1.74 м.	2.83 т. (7.6)	0.86-0.92 м.	1.27-1.42 м	1.64-1.74 м.	2.78 т. (7.8)	7.61с.	6.76 д. (3.5)	7.03 д. (3.5)	1577	
<b>80d</b> CDCl <sub>3</sub>	<b>n-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub></b>				<b>2n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub></b>				<b>2Th-4-H</b>	<b>2Th-4'-H</b>	<b>2Th-3'-H</b>	<b>C=N</b>	
	2CH <sub>3</sub>	14CH <sub>2</sub>	2CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	2CH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	2CH <sub>3</sub>	4CH <sub>2</sub>	2CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	2CH <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>					
	0.87- 0.92 м.	1.27- 1.44 м.	1.61-1.74 м.	2.75 т. (7.8)	0.87-0.92 м.	1.27-1.44 м.	1.61-1.74 м.	2.83 т. (7.7)	7.34 с.	6.75 д. (3.5)	7.02 д. (3.5)	1470	
<b>73d</b> CDCl <sub>3</sub>	<b>n-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub></b>				<b>Th''</b>				<b>2Th-4-H</b>	<b>2Th-4'-H</b>	<b>2Th-3'-H</b>	<b>C=N</b>	
	2CH <sub>3</sub>	14CH <sub>2</sub>	2CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	2CH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	Th-4''-H		Th-3''-H	Th-5''-H					
	0.87 т. (6.7)	1.27- 1.45 м.	1.67-1.75 м.	2.81 т. (7.8)	7.03 д.д. (4.7;3.7)		7.20 д. (3.7)	7.24 д. (4.7)	7.62 с.	7.14 д. (3.8)	7.13 д. (3.8)	1578	
<b>72d</b> CDCl <sub>3</sub>	<b>n-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub></b>				<b>Th''' -Th''</b>				<b>2Th-4-H</b>	<b>2Th-4'-H</b>	<b>2Th-3'-H</b>	<b>C=N</b>	
	2CH <sub>3</sub>	14CH <sub>2</sub>	2CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	2CH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	Th-4'''-H		Th-3'''-H						
	0.87 т. (6.7)	1.24- 1.46 м.	1.67-1.75 м.	2.81 т. (7.8)	7.07д. (3.7)			7.09 д. (3.7)		7.60 с.	7.12 с.	7.12 с.	1580
					Th-4'''-H		Th-3'''-H						
					7.01 д.д (5.1; 3.7)		7.17 д.(3.7; 0.6)		7.22 д. (5.1;0.6)				

(Продолжение Таблицы А.20)															
<u>1</u>	<u>2</u>					<u>3</u>				<u>4</u>	<u>5</u>		<u>6</u>		
<u>83</u> (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	<b>OC<sub>6</sub>H<sub>13</sub></b>					<b>2H</b>				<b>2Th-3-H</b>	<b>2Th-4'-H</b>	<b>2Th-3'-H</b>	<b>C=N</b>		
	2CH <sub>3</sub>	6CH <sub>2</sub>	2CH <sub>2</sub>	2CH <sub>2</sub>	2OCH <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	2Th-5'-H									
	0.87 т. (7.0)	1.27- 1.40 м.	1.54- 1.59 м.	1.85- 1.92 м.	4.32 т. (6.5)	7.46 д.д. (3.7;1.1)				7.36 с.	7.14 д.д. (5.1;3.7)	7.55 д.д.(5.1;1.1)	1593		
<u>78d</u> CDCl <sub>3</sub>	<b>н-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub></b>					<b>Th''-3-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub></b>				<b>2Th-4-H</b>	<b>2Th-4'-H</b>	<b>2Th-3'-H</b>	<b>C=N</b>		
	2CH <sub>3</sub>	14CH <sub>2</sub>	2CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>		2CH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	5''-Th		4''-Th							
	0.85- 0.89 м.	1.26- 1.46 м.	1.61-1.77 м.		2.77-2.86 м.	7.21 д. (5.2)		6.96 д. (5.2)		7.65 с.	7.10 д. (3.8)	7.19 д. (3.8)	1580		
						<b>н-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub></b>									
						CH <sub>3</sub>	7CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>						CH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	
						0.85-0.89 м.	1.26-1.46 м.	1.61-1.77 м.						2.77-2.86 м.	
<u>74d</u> CDCl <sub>3</sub>	<b>н-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub></b>					<b>Ph</b>				<b>Th-4-H</b>	<b>Th-4'-H</b>	<b>Th-3'-H</b>	<b>C=N</b>		
	2CH <sub>3</sub>	14CH <sub>2</sub>	2CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>		2CH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	Ph-4,3,5-H		Ph-2,6-H							
	0.85- 0.89 м.	1.25- 1.46 м.	1.68-1.76 м.		2.84 т. (7.8)	7.31-7.41 м.		7.61-7.63 м.		7.63 с.	7.29 д. (3.9)	7.19д. (3.9)	1578		
<u>75d</u> CDCl <sub>3</sub>	<b>н-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub></b>					<b>нафтил-</b>				<b>Th-4-H</b>	<b>Th-4'-H</b>	<b>Th-3'-H</b>	<b>C=N</b>		
	2CH <sub>3</sub>	14CH <sub>2</sub>	2CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>		2CH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	нафтил-2,3,6,7-Н		нафтил-4-Н    нафтил-5,8-Н							
	0.86 т. (6.7)	1.25- 1.43 м.	1.71-1.78 м.		2.88 т. (7.8)	7.48-7.62 м.		8.28-8.30 д.. (8.2)    7.86-7.92 м.		7.67с.	7.31 д. (3.7)	7.24 д. (3.7)	1579		
<u>76d</u> CDCl <sub>3</sub>	<b>н-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub></b>					<b>антрацил-</b>				<b>Th-4-H</b>	<b>Th-4'-H</b>	<b>Th-3'-H</b>	<b>C=N</b>		
	2CH <sub>3</sub>	14CH <sub>2</sub>	2CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>		2CH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	антрацил- 7,6,2,3-Н	антрацил- 1,8-Н	антрацил-4,5-Н    антрацил-10-Н							
	0.84 т. (6.7)	1.22- 1.43 м.	1.72-1.79 м.		2.90 т. (7.6)	7.44-7.50 м.	7.96 д. (8.0)	8.03 д. (7.2)    8.54 с.		7.69с.	7.44-7.50 м.	7.17 д. (3.7)	1570		
<u>77d</u> CDCl <sub>3</sub>	<b>н-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub></b>					<b>пиренил</b>				<b>Th-4-H</b>	<b>Th-4'-H</b>	<b>Th-3'-H</b>	<b>C=N</b>		
	2CH <sub>3</sub>	14CH <sub>2</sub>	2CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>		2CH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	пиренил-2,3,4,5,6,7,8,10- Н		пиренил-9-Н							
	0.84 т. (6.8)	1.24- 1.48 м.	1.73-1.81 м.		2.91 т. (7.8)	8.00-8.21 м.		8.55д. (9.2)		7.67 с.	7.38 д. (3.5)	7.36 д. (3.5)	1580		

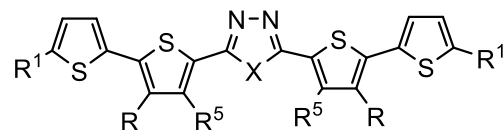


96-100с, 96d, 101d

Таблица А.21 – Данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  замещенных 4-арил -4H-1,2,4-триазолов (96-100с, 96d, 101d)

	Химические сдвиги ( $\delta$ ), м.д. и константы ССВ, Гц													ИК-спектр	
Соединение	R				триазол		Th	Th'						KBr	
1	2				3		4	5						6	
96d CDCl <sub>3</sub>	н-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>				Ph-(4-Триазол)		2Th-4-H	2Th-4'-H	2Th-3'-H	2Th-5'-H				N=N	
	2CH <sub>3</sub>	14CH <sub>2</sub>	2CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	2CH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	Ph-2,6-H	Ph-3,5,4-H									
	0.89 т. (6.8)	1.23-1.32 м.	1.45 м.	2.59 т. (7.7)	7.45-7.48 м.	7.61-7.71 м.	6.83 с.	7.02 д.д. ( 5.1;3.5)	7.06 д.д. (3.5;1.2)	7.29 д.д. (5.1;1.2)				1497	
101d CDCl <sub>3</sub>	н-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>				Ph-(4-Триазол)		2Th-4-H	2Th-4'-H	2Th-3'-H	2н-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>				N=N	
	2CH <sub>3</sub>	14CH <sub>2</sub>	2CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	2CH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	Ph-2,6-H	Ph-3,5,4-H				2CH <sub>3</sub>	4CH <sub>2</sub>	2CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	2CH <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>		
		0.89 т. (6.9)	1.23-1.39 м.	1.63-1.70 м.	2.58 т. (7.8)	7.43-7.46 м.	7.59-7.69 м.	6.81 с.	6.68 д. (3.6)	6.85д. (3.6)	0.89 т. (6.9)	1.23-1.39 м.	1.41-1.49 м	2.78 т. (7.6)	1497
96с CDCl <sub>3</sub>	н-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>				Ph-(4-Триазол)		2Th-4-H	2Th-4'-H	2Th-3'-H	2Th-5'-H				N=N	
	2CH <sub>3</sub>	10CH <sub>2</sub>	2CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	2CH <sub>2</sub> C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	Ph-2,6-H	Ph-3,5,4-H									
	0.89 т. (6.9)	1.23-1.31 м.	1.41-1.47 м.	2.59 т. (7.4)	7.44-7.46 м.	7.62-7.68 м.	6.83 с	7.02 д.д. (3.7; 5.1)	7.05 д.д. (3.7; 1.2)	7.29 д.д. (5.1; 1.2)				1441	
97с CDCl <sub>3</sub>	н-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>				4-МеО-Ph-(4-Триазол)			2Th-4-H	2Th-4'-H	2Th-3'-H	2Th-5'-H				N=N
	2CH <sub>3</sub>	10CH <sub>2</sub>	2CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	2CH <sub>2</sub> C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	OCH <sub>3</sub>	Ph-3,5-H	Ph-2,6								
		0.88 т. (6.7)	1.25-1.31 м.	1.46-1.53м.	2.62 т. (7.4)	3.93с.	7.08-7.11 м.	7.33-7.35 м.	6.98 с.	7.03 д.д. (3.5;5.1)	7.06 д.д. (3.7;1.4)	7.30 д.д. (5.1;1.4)			

(Продолжение Таблицы А.21)													
1	2				3			4	5				6
<b>98с</b> CDCl <sub>3</sub>	<b>н-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub></b>				<b>3,4-Cl-Ph-(4-Триазол)</b>			<b>2Th-4-Н</b>	<b>2Th-4'-Н</b>	<b>2Th-3'-Н</b>	<b>2Th-5'-Н</b>	<b>N=N</b>	
	2CH <sub>3</sub>	10CH <sub>2</sub>	2CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	2CH <sub>2</sub> C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	Ph-6-Н	Ph-2-Н	Ph-5-Н						
	0.88 т. (6.7)	1.25- 1.32 м.	1.46-1.53 м.	2.63 т. (7.4)	7.35-7.38 д.д. (8.4;2.5)	7.60 д. (2.4)	7.72 д. (8.4)	6.95 с.	7.04 д.д. (3.7;5.1)	7.08 д.д. (3.5;1.2)	7.33 д.д. (5.1;1.2)	1479	
<b>99с</b> CDCl <sub>3</sub>	<b>н-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub></b>				<b>1-Нафтил-(4-Триазол)</b>			<b>2Th-4-Н</b>	<b>2Th-4'-Н</b>	<b>2Th-3'-Н</b>	<b>2Th-5'-Н</b>	<b>N=N</b>	
	2CH <sub>3</sub>	12CH <sub>2</sub>		2CH <sub>2</sub> C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	Нафтил-2,3,4,5,6,7,8-Н								
	0.89 т. (7.04)	1.07-1.33 м.		2.48 т. (7.4)	7.37-7.39 м.; 7.47-7.51 м.; 7.56-7.60 м.; 7.64-7.69 м.; 8.01 д. (8.2); 8.18 д.д. (7.0; 2.4)			6.72 с.	6.94-6.98 м.	6.94-6.98 м.	7.24 д.д. (4.7; 1.4)	1431	
<b>100с</b> CDCl <sub>3</sub>	<b>н-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub></b>				<b>1-пиренил-(4-Триазол)</b>			<b>2Th-4-Н</b>	<b>2Th-4'-Н</b>	<b>2Th-3'-Н</b>	<b>2Th-5'-Н</b>	<b>N=N</b>	
	2CH <sub>3</sub>	12CH <sub>2</sub>		2CH <sub>2</sub> C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	пиренил-2,3,4,5,6,7,8-Н								
	0.84- 0.90 м.	0.97-1.24 м.		2.37 т. (7.4)	7.60 д. (9.2); 8.07-8.11 м.; 8.21-8.38 м.			6.65 с.	6.88 д.д. (3.7;5.1)	6.84 д.д. (3.7; 1.2)	7.17 д.д.(5.1; 1.2)	1445	



X=O: **70-78d**, **83**; X=S: **79-80d**

Таблица А.22 – Данные спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  замещенных 1,3,4-оксадиазолов (**70-78d**, **83**), 1,3,4-тиадиазолов (**79-80d**)

Химические сдвиги (δ), м.д. и константы ССВ, Гц (p-p CDCl <sub>3</sub> )															
Соеди- нение		R(R <sup>5</sup> )		R <sub>1</sub>			Th				Th'				
	( <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> )	( <sup>3,4</sup> J <sub>HH</sub> )		( <sup>3,4</sup> J <sub>HH</sub> )			( <sup>3,3</sup> J <sub>HH</sub> ) ( <sup>3,4</sup> J <sub>HH</sub> )				( <sup>3,3</sup> J <sub>HH</sub> ) ( <sup>3,4</sup> J <sub>HH</sub> )				
<u>1</u>	2	3		4			5				6				
<b>70d</b> (CDCl <sub>3</sub> )	2,5- Oxadiazole	H-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>		H			4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th		
		CH <sub>3</sub>	9CH <sub>2</sub>	5'-Th											
	160.01	14.12	22.70, 29.27, 29.34, 29.43, 29.50, 29.58, 29.61, 30.47, 31.91		127.03			132.36	135.94	134.76	121.99	127.70	126.64	140.51	
<b>71d</b> (CDCl <sub>3</sub> )	2,5- Oxadiazole	H-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>		H-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>			4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th	5'-Th	
		CH <sub>3</sub> , 14CH <sub>2</sub>													
		CH <sub>3</sub>		14CH <sub>2</sub>											
	160.06	14.12, 14.06		22.59, 22.70, 28.82, 29.29, 29.35, 29.45, 29.51, 29.60, 29.64, 30.19, 30.47, 31.55, 31.58, 31.94			132.37	136.69	132.20	121.44	126.79	124.72	147.76	139.84	
<b>73d</b> (CDCl <sub>3</sub> )	2,5- Oxadiazole	H-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>		Th''				4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th	5'-Th
		CH <sub>3</sub>	9CH <sub>2</sub>	5''-Th	3''-Th	4''-Th	2''-Th								
	160.02	14.09	22.70, 29.35, 29.45, 29.53, 29.61, 29.64, 30.43, 31.94	125.00	127.65	127.98	136.77	132.47	138.68	133.64	122.08	124.18	124.20	140.66	135.78
<b>72d</b> (CDCl <sub>3</sub> )	2,5- Oxadiazole	H-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>		Th'''-Th''				4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th	5'-Th
		CH <sub>3</sub>	9CH <sub>2</sub>	Th-5''-H	3''-Th	4''-Th	2''-Th								
		159.99	14.09	22.70, 29.37, 29.47, 29.50, 29.56, 29.63, 29.66, 30.40, 31.96	135.48	124.07	123.96								
	Th-5'''-H				3'''-Th	4'''-Th	2'''-Th								
			124.74	124.72	127.65	137.04									
<b>83</b> (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	2,5- Oxadiazole	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>		H			4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th		
		CH <sub>3</sub>	5CH <sub>2</sub>	5'-Th											
	156.75	14.02	22.59, 25.41, 29.19, 31.39, 72.70		128.21			156.50	112.01	111.91	136.71	126.12	125.01	140.88	

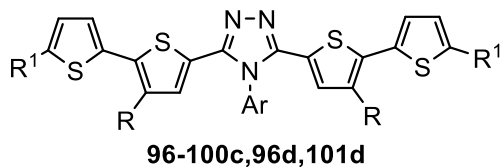
(Продолжение Таблицы А.22)

(Продолжение Таблицы А.22)																
1	2	3		4				5				6				
<u>78</u> (CDCl <sub>3</sub> )	2,5- Oxadiazole	н-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>		Th''-3-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>				4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th	5'-Th	
		CH <sub>3</sub>	9CH <sub>2</sub>	5'' -Th	3''-Th	4''-Th	2''-Th									
	160.00	14.13	22.70, 29.36, 29.48, 29.52, 29.56, 29.59, 29.62, 29.64, 30.50, 30.74, 31.92	121.81	140.19	129.93	132.52	134.36	137.66	130.20	127.16	124.20	126.25	140.42	135.85	
				н-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>												
				CH <sub>3</sub>	9CH <sub>2</sub>											
			14.13	22.70, 29.36, 29.48, 29.52, 29.56, 29.59, 29.62, 29.64, 30.50, 30.74, 31.92												
<u>79d</u> (CDCl <sub>3</sub> )	2,5- Thiadiazole	н-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>		H				4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th		
		CH <sub>3</sub>	9CH <sub>2</sub>	5'-Th												
	160.62	14.09	22.70, 29.32, 29.35, 29.44, 29.59, 29.62, 29.73, 30.49, 31.94		126.44				132.00	135.13	135.11	129.65	126.93	127.65	140.47	
<u>80d</u> (CDCl <sub>3</sub> )	2,5- Thiadiazole	н-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>		н-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>				4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th	5'-Th	
		CH <sub>3</sub> , 14CH <sub>2</sub>														
		CH <sub>3</sub>		14CH <sub>2</sub>												
	160.57	14.13, 14.09		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				132.06	139.62	132.46	128.86	126.55	124.66	147.50	135.75	
<u>74d</u>	2,5- Oxadiazole	2CH <sub>3</sub>	18CH <sub>2</sub>	Ph				4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th	5'-Th	
				2,6-Ph	4-Ph	3,5-Ph	1-Ph									
	160.00	14.11	22.70, 29.35, 29.43, 29.45, 29.53, 29.61, 29.64, 30.43, 31.93		125.79	127.96	129.03	134.11	132.47	136.05	133.78	121.83	123.62	127.87	145.50	140.46
<u>75d</u>	2,5- Oxadiazole	2CH <sub>3</sub>	18CH <sub>2</sub>	нафтил-				4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th	5'-Th	
				2,3,4,5,6,7,8-нафтил												
	160.10	14.07	22.67, 29.33, 29.47, 29.49, 29.56, 29.61, 29.63, 30.52, 31.92	126.20, 126.71, 127.22, 127.99, 128.20, 128.49, 128.87				132.52	134.05	131.74	122.04	125.29	125.61	143.29	135.12	
				1-нафтил	4а-нафтил	8а-нафтил										
				140.55	131.75	135.12										



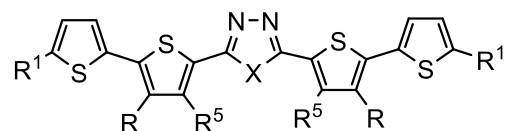
(Продолжение Таблицы А.22)															
<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>		<u>4</u>				<u>5</u>				<u>6</u>			
<u>76d</u>	2,5- Oxadiazole	2CH <sub>3</sub>	18CH <sub>2</sub>	антрацил-				4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th	5'-Th
				1,2,3,4,5,6,7,8-антрацил											
	160.13	14.06	22.65, 29.30, 29.46, 29.55, 29.59, 30.49, 31.88	127.04, 128.41, 128.43, 130.11				132.58	136.07	127.68	122.04	125.36	126.40	140.5	140.56
				9- антрацил	10- антрацил	8a,9a- антрацил	4a, 10a- антрацил								
				131.82	126.20	136.32	131.31								
<u>77d</u>	2,5- Oxadiazole	2CH <sub>3</sub>	18CH <sub>2</sub>	пиренил				4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th	5'-Th
				2,3,4,5,6,7,8,9,10-пиренил											
	160.10	14.06	22.67, 29.35, 29.49, 29.54, 29.59, 29.63, 29.64, 30.53, 31.92	125.24, 125.55, 126.27, 127.35, 127.39, 128.05, 128.24, 128.51				132.55	135.70	131.01	124.83	124.68	124.77	140.60	136.08
				10с-пиренил		10b- пиренил	3a- пиренил								
				122.05		125.18	128.96								
				5a- пиренил	8a- пиренил	10a- пиренил	1-пиренил								
129.10	131.36	131.54	144.01												

Таблица А.23 – Данные спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  замещенных 4-арил -4*H*-1,2,4-триазолов (96-100с,96d,101d)



	Химические сдвиги ( $\delta$ ), м.д. и константы ССВ, Гц (p-p CDCl <sub>3</sub> )																
Соединение	<b>R</b>					<b>R<sup>1</sup></b>		<b>Th</b>				<b>Th'</b>					
	<sup>(3)</sup> J <sub>HH</sub>					<sup>(3,4)</sup> J <sub>HH</sub>		<sup>(3,4)</sup> J <sub>HH</sub>		<sup>(3,3)</sup> J <sub>HH</sub> <sup>(3,4)</sup> J <sub>HH</sub>		<sup>(3,3)</sup> J <sub>HH</sub> <sup>(3,4)</sup> J <sub>HH</sub>					
<b>1</b>	<b>2</b>					<b>3</b>		<b>4</b>		<b>5</b>				<b>6</b>			
<b>101d</b> (CDCl <sub>3</sub> )	<b>3,5-Triazole</b>					<b>n-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub></b>		<b>2n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub></b>		<b>4-Th</b>	<b>3-Th</b>	<b>5-Th</b>	<b>2-Th</b>	<b>4'-Th</b>	<b>3'-Th</b>	<b>2'-Th</b>	<b>5'-Th</b>
						4CH <sub>3</sub> , 28CH <sub>2</sub>											
	C=N					4CH <sub>3</sub>		28CH <sub>2</sub>									
	150.31					14.09, 14.03		22.57, 22.71, 28.81, 29.00, 29.31, 29.37, 29.43, 29.57, 29.65, 30.15, 30.20, 31.54, 31.57, 31.96		131.01	134.32	132.54	124.93	130.62	130.36	138.98	134.65
	<b>Ph-(4-Triazole)</b>																
	2,6-Ph	3,5-Ph	4-Ph	1-Ph													
	124.45	126.26	129.05	147.02													
<b>96d</b> (CDCl <sub>3</sub> )	<b>3,5-Triazole</b>					<b>n-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub></b>		<b>5'-Th</b>		<b>4-Th</b>	<b>3-Th</b>	<b>5-Th</b>	<b>2-Th</b>	<b>4'-Th</b>	<b>3'-Th</b>	<b>2'-Th</b>	
	C=N					2CH <sub>3</sub>	18CH <sub>2</sub>	<b>H</b>									
	150.23					14.12	22.70, 28.96, 29.27, 29.35, 29.40, 29.54, 29.62, 30.18, 31.93		128.97		131.11	134.45	133.58	125.39	130.42	127.46	135.09
	<b>Ph-(4-Triazole)</b>																
	2,6-Ph	3,5-Ph	4-Ph	1-Ph													
	125.99	130.58	126.52	139.61													
<b>96c</b> (CDCl <sub>3</sub> )	<b>3,5-Triazole</b>					<b>n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub></b>		<b>5'-Th</b>		<b>4-Th</b>	<b>3-Th</b>	<b>5-Th</b>	<b>2-Th</b>	<b>4'-Th</b>	<b>3'-Th</b>	<b>2'-Th</b>	
	C=N					2CH <sub>3</sub>	14CH <sub>2</sub>	<b>H</b>									
	150.26					14.11	22.68, 28.97, 29.19, 29.29, 29.34, 30.17, 31.87		128.97		131.12	134.44	133.64	125.34	130.41	127.46	135.08
	<b>Ph-(4-Triazole)</b>																
	2,6-Ph	3,5-Ph	4-Ph	1-Ph													
	126.01	130.65	126.54	139.63													
<b>97c</b> (CDCl <sub>3</sub> )	<b>3,5-Triazole</b>					<b>n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub></b>		<b>5'-Th</b>		<b>4-Th</b>	<b>3-Th</b>	<b>5-Th</b>	<b>2-Th</b>	<b>4'-Th</b>	<b>3'-Th</b>	<b>2'-Th</b>	
	C=N					2CH <sub>3</sub>	14CH <sub>2</sub>	<b>H</b>									
	150.60					14.09	22.67, 29.00, 29.19, 29.33, 29.37, 30.26, 31.89		127.45		130.70	126.65	133.56	125.62	130.19	126.59	135.22
	<b>4-MeO-Ph-(4-Triazole)</b>																
	OCH <sub>3</sub>	3,5-Ph	2,6-Ph	1-Ph	4-Ph												
	55.77	115.53	126.00	139.73	161.65												

(Продолжение Таблицы А.23)														
1	2				3		4	5				6		
98c (CDCl <sub>3</sub> )	3,5-Triazole				н-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>		5'-Th	4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th
	C=N				2CH <sub>3</sub>	14CH <sub>2</sub>	H							
	139.88													
	3,4-Cl-Ph-(4-Triazole)				14.12	22.67, 28.96, 29.18, 29.31, 29.35, 30.26, 31.88	126.79	131.10	134.75	134.14	124.52	127.54	126.28	135.96
	2,5,6-Ph	1-Ph	4-Ph	3-Ph										
	128.42, 130.93, 132.01	135.95	133.51	134.55										
99c (CDCl <sub>3</sub> )	3,5-Triazole				н-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>		5'-Th	4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th
	C=N				2CH <sub>3</sub>	14CH <sub>2</sub>	H							
	150.80													
	1-naphtyl-(4-Triazole)				14.12	22.68, 28.82, 29.10, 29.12, 29.28, 29.94, 31.87	128.69	131.58	134.40	133.48	125.08	130.40	127.37	135.05
	2,3,4,5,6,7,8-naphtyl		9,10- naphtyl	1-naphtyl										
	121.93, 125.59, 125.93, 126.44, 127.50, 127.60, 128.58		130.62, 130.70	139.49										
100c (CDCl <sub>3</sub> )	3,5-Triazole				н-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>		5'-Th	4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th
	C=N				2CH <sub>3</sub>	14CH <sub>2</sub>	H							
	151.10													
	1-pyrenyl-(4-Triazole)				14.11	22.59, 28.67, 28.89, 28.94, 29.04, 29.80, 31.76	126.43	130.65	126.90	133.49	125.14	130.47	127.37	134.88
	2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10-pyren		3a, 5a, 8a, 10a, 10b, 10c-pyren	1-pyren										
	120.47, 125.34, 125.86, 126.46, 126.67, 126.74		124.19, 125.30, 129.10, 130.75, 131.07, 133.18	139.45										



X=O: **70-78d,83**; X=S: **79-80d**

X=NAr **96-100c,96d,101d**

Таблица А.24 – Свойства и выходы замещенных 1,3,4-оксадиазолов (**70-78d,83**), 1,3,4-тиадиазолов (**79-80d**) и 4-арил -4Н-1,2,4-триазолов (**96-100c,96d,101d**)

Соединение	Заместители			Найдено, %			Формула	Вычисл., %			Тпл.С° (р-ритель) <sup>1)</sup> R <sub>f</sub>	Выход %
	R <sup>1</sup>	Ar	R(R <sup>5</sup> )	C	H	N		C	H	N		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
<b>70d</b>	H	-	H-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	65.56	7.28	4.13	C <sub>38</sub> H <sub>50</sub> N <sub>2</sub> OS <sub>4</sub>	65.66	7.25	4.03	T <sub>пл</sub> = 86-87 <sup>0</sup> C (бензол), R <sub>f</sub> =0.38 (бензол), ж. порошок	78
<b>71d</b>	H-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	-	H-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	70.83	8.77	3.28	C <sub>50</sub> H <sub>74</sub> N <sub>2</sub> OS <sub>4</sub>	70.87	8.80	3.31	T <sub>пл</sub> =54-56 <sup>0</sup> C(бензол), R <sub>f</sub> =0.44 (бензол), ж. порошок	92
<b>79d</b>	H	-	H-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	65.72	7.28	4.10	C <sub>38</sub> H <sub>50</sub> N <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	65.66	7.25	4.03	T <sub>пл</sub> =96-98 <sup>0</sup> C(бензол), R <sub>f</sub> =0.48 (бензол), ж. порошок	71
<b>96d</b>	H	Ph	H-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	70.06	7.38	5.60	C <sub>44</sub> H <sub>55</sub> N <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	70.07	7.35	5.57	T <sub>пл</sub> =96-98 <sup>0</sup> C(бензол/EtAc), R <sub>f</sub> =0.29(бензол/EtAc, 20/1), б.порошок	62
<b>80d</b>	H-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	-	H-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	69.59	8.62	3.29	C <sub>50</sub> H <sub>74</sub> N <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	69.55	8.64	3.24	T <sub>пл</sub> =39-41 <sup>0</sup> C(бензол), R <sub>f</sub> =0.89 (бензол), ж. порошок	85
<b>101d</b>	H-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	Ph	H-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	72.98	8.65	4.57	C <sub>56</sub> H <sub>79</sub> N <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	72.91	8.63	4.55	T <sub>пл</sub> =49-51 <sup>0</sup> C, °C (бензол/этилацетат) R <sub>f</sub> =0.67 (бензол/этилацетат, 20/1), б. порошок.	52
<b>83</b>	H	-	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	60.20	5.78	4.70	C <sub>30</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	60.17	5.72	4.68	T <sub>пл</sub> = 104–106 <sup>0</sup> C(хлороформ), R <sub>f</sub> =0.53 (хлороформ), ж. порошок	83
<b>73d</b>	Thienyl	-	H-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	65.42	6.40	1.88	C <sub>46</sub> H <sub>54</sub> N <sub>2</sub> OS <sub>6</sub>	65.51	6.45	1.90	T <sub>пл</sub> = 98-100 <sup>0</sup> C(бензол), R <sub>f</sub> = 0.51 (бензол), оранжев. порошок	94
<b>72d</b>	2-Thienyl	-	H-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	64.47	5.94	2.87	C <sub>54</sub> H <sub>58</sub> N <sub>2</sub> OS <sub>8</sub>	64.37	5.80	2.78	T <sub>пл</sub> =117-119 <sup>0</sup> C(бензол) R <sub>f</sub> =0.53 (бензол), оранжев. порошок.	
<b>78d</b>	Thienyl-3''-H-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	-	H-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	70.58	8.56	2.51	C <sub>30</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	70.53	8.43	2.49	T <sub>пл</sub> =52-54 <sup>0</sup> C(бензол/EtAc), R <sub>f</sub> = 0.36 (гексан/EtAc, 20/1), оранжев. порошок	85
<b>96c</b>	H	Ph	H-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	68.95	6.84	6.12	C <sub>40</sub> H <sub>47</sub> N <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	68.82	6.79	6.02	T <sub>пл</sub> = 103-105 <sup>0</sup> C (бензол/EtAc), R <sub>f</sub> =0.27(бензол/EtAc, 20/1), б. порошок	48
<b>97c</b>	H	4-MeO-Ph	H-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	67.72	6.70	5.83	C <sub>41</sub> H <sub>49</sub> N <sub>3</sub> OS <sub>4</sub>	67.63	6.78	5.77	T <sub>пл</sub> = 75-77 <sup>0</sup> C (бензол/EtAc), R <sub>f</sub> =0.30(бензол/EtAc, 20/1), ж. порошок	44

(Продолжение Таблицы А.24)												
<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>
<b><u>98c</u></b>	H	3,4-Cl-Ph	H-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	62.76	6.04	5.55	C <sub>40</sub> H <sub>45</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	62.64	5.91	5.48	T <sub>пл</sub> = 69-71 <sup>0</sup> C (бензол/EtAc), Rf=0.25(бензол/EtAc, 20/1), ж. порошок	30
<b><u>99c</u></b>	H	naphtyl-	H-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	70.73	6.71	5.65	C <sub>44</sub> H <sub>49</sub> N <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	70.64	6.60	5.62	T <sub>пл</sub> = 82-84 <sup>0</sup> C (бензол/EtAc), Rf=0.27(бензол/EtAc, 20/1), ж. порошок	52
<b><u>100c</u></b>	H	pyrenyl-	H-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	73.13	6.35	5.16	C <sub>50</sub> H <sub>51</sub> N <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	73.04	6.25	5.11	T <sub>пл</sub> = 92-95 <sup>0</sup> C (бензол/EtAc), Rf=0.20(бензол/EtAc, 20/1), ж. порошок	45
<b><u>74d</u></b>	Ph	-	H-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	72.18	6.98	3.41	C <sub>50</sub> H <sub>58</sub> N <sub>2</sub> OS <sub>4</sub>	72.24	7.03	3.37	T <sub>пл</sub> =114-116 <sup>0</sup> C (бензол). Rf=0.36 (бензол), желтый порошок.	84
<b><u>75d</u></b>	naphtyl-	-	H-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	74.77	6.70	3.05	C <sub>58</sub> H <sub>62</sub> N <sub>2</sub> OS <sub>4</sub>	74.79	6.71	3.01	T <sub>пл</sub> =94-95 <sup>0</sup> C (бензол). Rf=0.25 (бензол), желтый порошок.	73
<b><u>76d</u></b>	antryl-	-	H-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	76.81	6.50	2.70	C <sub>66</sub> H <sub>66</sub> N <sub>2</sub> OS <sub>4</sub>	76.85	6.45	2.72	T <sub>пл</sub> =93-95 <sup>0</sup> C(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /гексан, 2/1). Rf=0.28 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /гексан, 2/1), желтый порошок.	70
<b><u>77d</u></b>	pyrenyl-	-	H-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	77.82	6.18	2.60	C <sub>70</sub> H <sub>66</sub> N <sub>2</sub> OS <sub>4</sub>	77.88	6.16	2.59	T <sub>пл</sub> =96-97 <sup>0</sup> C(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /гексан, 2/1). Rf=0.18 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /гексан, 2/1), желтый порошок.	65

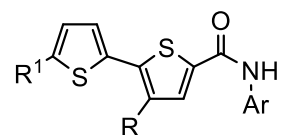


Таблица А.25 – Данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  анилидов 2,2'-бителиофен-5-карбоновых кислот (**84-88с,84д,89д**)

**84-88с,84д,89д**

	Химические сдвиги (δ), м.д. и константы ССВ, Гц													ИК-спектр (KBr)			
Соединение	NH	R				Ar			Th	Th'							
		(³J <sub>HH</sub> )				(³,⁴J <sub>HH</sub> )				(³,³J <sub>HH</sub> ) (³,⁴J <sub>HH</sub> )							
1	2	3				4			5	6					7		
84d CDCl₃	NH	н-C₁₀H₂₁				Ph			Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	Th-5'-H			C=O	NH	
		CH₃	7CH₂	CH₂CH₂C₈H₁₇	CH₂C₉H₁₉	Ph-2,6-H	Ph-4-H	Ph-3,5-H									
	7.88 с.	0.88 т. (6.8)	1.25-1.35 м.	1.62 м.	2.72 т. (7.8)	7.60-7.63 м.	7.10-7.14	7.31-7.35 м.	7.49 с.	7.07 д.д. (5.2;3.6)	7.17 д.д. (3.6;1.2)	7.36 д.д. (5.2;1.2)			1631	3340	
89d CDCl₃	NH	н-C₁₀H₂₁				Ph			Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	Th-5'-н-C₆H₁₃				C=O	NH
		CH₃	7CH₂	CH₂CH₂C₈H₁₇	CH₂C₉H₁₉	Ph-2,6-H	Ph-4-H	Ph-3,5-H				CH₃	4CH₂	CH₂CH₂C₄H₉	2CH₂C₅H₁₁		
	7.66 с.	0.86-0.91 м.	1.26-1.42 м.	1.59-1.74 м.	2.82 т. (7.6)	7.59-7.61 м.	7.10-7.13 м.	7.32-7.35 м.	7.45 с.	6.73 д. (3.5)	6.99 д. (3.5)	0.86-0.91 м	1.26-1.42 м.	1.59-1.74 м	2.73 т. (7.8)	1628	3287
84с CDCl₃	NH	н-C₈H₁₇				Ph			Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	Th-5'-H			C=O	NH	
		CH₃	5CH₂	CH₂CH₂C₆H₁₃	CH₂C₇H₁₅	Ph-2,6-H	Ph-4-H	Ph-3,5-H									
	7.78 с.	0.87 т. (6.7)	1.20-1.38 м.	1.59-1.66 м.	2.73 т. (7.8)	7.58-7.62 м.	7.10-7.15 м.	7.31-7.37 м.	7.48 с.	7.08 д.д. (3.7; 5.1)	7.19 д.д. (3.5; 1.2)	7.31-7.37 м.			1633	3293	
85с CDCl₃	NH	н-C₈H₁₇				4-MeO-Ph			Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	Th-5'-H			C=O	NH	
		CH₃	5CH₂	CH₂CH₂C₆H₁₃	CH₂C₇H₁₅	OCH₃	Ph-3,5-H	Ph-2,6									
	7.76 с.	0.87 т. (6.9)	1.25-1.35 м.	1.58-1.65 м.	2.72 т. (7.6)	3.78 с.	6.85-6.87 м.	7.49-7.51 м.	7.46 с.	7.07 д.д. (3.5;5.1)	7.18 д.д. (3.5;1.2)	7.36 д.д. (5.1;1.2)			1627	3316	

(Продолжение Таблицы А.25)															
1		2				3			4	5				6	
<u>86c</u> CDCl <sub>3</sub>	NH	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>				3,4-Cl-Ph			Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	Th-5'-H	C=O	NH	
		CH <sub>3</sub>	5CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	Ph-6-H	Ph-2-H	Ph-5-H							
	7.98 с.	0.88 т. (6.7)	1.25- 1.32 м.	1.46-1.53 м.	2.63 т. (7.4)	7.35-7.38 д.д. (8.4;2.5)	7.60 д. (2.4)	7.72 д. (8.4)	6.95 с.	7.04 д.д. (3.7;5.1)	7.08 д.д. (3.7;1.2)	7.33 д.д. (5.1;1.2)	1623	3265	
<u>87c</u> CDCl <sub>3</sub>	NH	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>				1-Naphtyl			Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	Th-5'-H	C=O	NH	
		CH <sub>3</sub>	5CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	Naphtyl-2,3,4,5,6,7,8-H									
	8.13 с.	0.87 т. (6.9)	1.20- 1.38 м.	1.59-1.66 м.	2.73 т. (7.6)	7.39-7.44 м.; 7.46-7.49 м.; 7.83-7.89 м.; 7.68 д. (8.0);			7.55 с.	7.07-7.09 м.	7.19-7.20 м.	7.36-7.37 м.	1622	3262	
<u>88c</u> CDCl <sub>3</sub>	NH	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>				1-pyrenyl			Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	Th-5'-H	C=O	NH	
		CH <sub>3</sub>	5CH <sub>2</sub>	ThCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	pyren-2,3,4,5,6,7,8-H									
	8.38 с.	0.88 т.(6.9)	1.25- 1.35м.	1.57-1.65 м.	2.68 т. (7.8)	7.68 д. (9.2); 7.39-7.44 м.; 7.46-7.49 м.; 7.83-7.89 м.			7.59 с.	7.08 д.д. (3.5;5.1)	7.17 д.д. (3.5; 1.2)	7.37 д.д.(5.1; 1.2)	1626	3210	

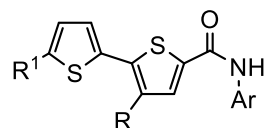


Таблица А.26 – Данные спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  анилидов 2,2'-бителифен-5-карбоновых кислот (**84-88c,84d,89d**)

**84-88c,84d,89d**

		Химические сдвиги (δ), м.д. и константы ССВ, Гц (p-p CDCl <sub>3</sub> )															
Соединение		NHAr				R		R <sup>1</sup>		Th				Th'			
		(³J <sub>HH</sub> )				(³,⁴J <sub>HH</sub> )		(³,⁴J <sub>HH</sub> )		(³,³J <sub>HH</sub> ) (³,⁴J <sub>HH</sub> )				(³,³J <sub>HH</sub> ) (³,⁴J <sub>HH</sub> )			
<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>				<u>4</u>		<u>5</u>		<u>6</u>				<u>7</u>			
<u>84d</u> CDCl <sub>3</sub>	CO	NHPh				n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>		n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>		4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th	5'-Th
						2CH <sub>3</sub> , 14CH <sub>2</sub>											
		2,6-Ph	3,5-Ph	4-Ph	1-Ph	2CH <sub>3</sub>		16CH <sub>2</sub>									
	159.9 1	120.26	129.10	124.51	139.64	14.04, 14.09		22.59, 22.70, 28.82, 29.36, 29.38, 29.45, 29.51, 29.61, 29.64, 30.18, 30.53, 31.55, 31.58, 31.95		131.67	135.10	137.04	132.46	126.79	124.66	147.67	137.85
<u>89d</u> CDCl <sub>3</sub>	CO	NHPh				n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>		5'-Th		4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th	
		2,6-Ph	3,5-Ph	4-Ph	1-Ph	CH <sub>3</sub>	9CH <sub>2</sub>	H									
	159.9 2	120.30	129.07	124.55	140.25	14.11	22.69, 29.33, 29.42, 29.48, 29.58, 29.61, 30.53, 31.91	127.62		131.52	135.80	136.29	135.05	126.99	126.51	137.73	
<u>84c</u> CDCl <sub>3</sub>	CO	NHPh				n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>		5'-Th		4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th	
		2,6-Ph	3,5-Ph	4-Ph	1-Ph	CH <sub>3</sub>	7CH <sub>2</sub>	H									
	159.8 5	120.25	129.08	124.56	140.26	14.10	22.66, 29.23, 29.34, 29.37, 29.49, 30.53, 31.87	127.62		131.50	135.78	136.27	135.04	127.01	126.53	137.72	
<u>85c</u> CDCl <sub>3</sub>	CO	4-MeO-Ph				n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>		5'-Th		4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th	
		OCH <sub>3</sub>	3,5-Ph	2,6-Ph	1-Ph	4-Ph	CH <sub>3</sub>	14CH <sub>2</sub>	H								
	159.8 7	55.52	127.60	114.33	140.26	156.80	14.08	22.66, 29.23, 29.36, 29.39, 29.50, 30.54, 31.88	126.97		131.40	135.16	135.96	130.83	126.44	122.30	135.97



(Продолжение Таблицы А.23)															
<u>1</u>		<u>2</u>				<u>3</u>		<u>4</u>	<u>5</u>				<u>6</u>		
<u>86c</u> CDCl <sub>3</sub>	CO	<u>3,4-Cl-Ph</u>				<u>n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub></u>		<u>5'-Th</u>	<u>4-Th</u>	<u>3-Th</u>	<u>5-Th</u>	<u>2-Th</u>	<u>4'-Th</u>	<u>3'-Th</u>	<u>2'-Th</u>
		2,5,6-Ph	1-Ph	4-Ph	3-Ph	<u>CH<sub>3</sub></u>	7CH <sub>2</sub>	H							
	160.0 2	119.52, 121.97, 127.14	140.34	134.78	134.78	14.10	22.67, 29.24,29.33,29. 37, 29.49, 30.50, 31.81	130.53	131.90	132.86	134.86	127.81	127.69	126.74	137.17
<u>87c</u> CDCl <sub>3</sub>	CO	<u>1-naphtyl</u>			<u>n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub></u>		<u>5'-Th</u>	<u>4-Th</u>	<u>3-Th</u>	<u>5-Th</u>	<u>2-Th</u>	<u>4'-Th</u>	<u>3'-Th</u>	<u>2'-Th</u>	
		2,3,4,5,6,7,8- naphtyl	9,10- naphtyl	1- naphtyl	2 <u>CH<sub>3</sub></u>	14CH <sub>2</sub>	H								
	160.5 2	120.89, 121.57, 125.68, 126.04, 126.20, 126.37, 128.72	127.59, 132.08	140.33	14.11	22.67, 29.24, 29.34, 29.38, 29.50, 30.55, 31.87	127.62	132.00	135.05	135.44	134.14	127.01	126.52	136.18	
<u>88c</u> CDCl <sub>3</sub>	CO	<u>1-pyrenyl</u>			<u>n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub></u>		<u>5'-Th</u>	<u>4-Th</u>	<u>3-Th</u>	<u>5-Th</u>	<u>2-Th</u>	<u>4'-Th</u>	<u>3'-Th</u>	<u>2'-Th</u>	
		2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10- pyren	3a, 5a, 8a, 10a, 10b, 10c-pyren	1-pyren	<u>CH<sub>3</sub></u>	7CH <sub>2</sub>	H								
	160.7 3	120.35, 122.70, 124.95, 125.04, 125.38, 126.02, 126.85, 126.97, 127.76	124.06, 124.52, 124.92, 129.24, 129.82, 131.19	140.31	14.13	22.69, 29.27, 29.34, 29.39, 29.53, 30.53, 31.88	127.61	132.07	135.44	136.30	135.10	127.17	126.48	130.70	

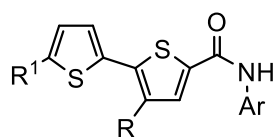
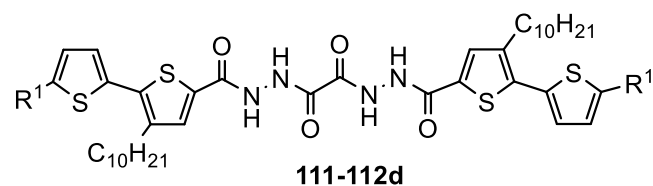
**84-88c,84d,89d**

Таблица А.27 – Свойства и выходы замещенных анилидов 2,2'-бителифен-5-карбоновых кислот  
**(84-88c,84d,89d)**

Соединение	Заместители			Найдено, %			Формула	Вычисл., %			Тпл.С° (р-ритель) <sup>1)</sup> R <sub>f</sub>	Выход %
	R <sup>1</sup>	R	Ar	C	H	N		C	H	N		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
<b>84d</b>	H	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	Ph	70.46	7.40	3.33	C <sub>25</sub> H <sub>31</sub> NOS <sub>2</sub>	70.54	7.34	3.29	T <sub>пл</sub> =88-90°C(перекр. метанол), б. порошок	82
<b>89d</b>	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	Ph	73.07	8.48	2.78	C <sub>31</sub> H <sub>43</sub> NOS <sub>2</sub>	73.03	8.50	2.75	T <sub>пл</sub> =69-70°C(флеш хр. гексан/EtOAc, 9/1), ж. порошок	92
<b>84c</b>	H	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	Ph	69.53	6.91	3.60	C <sub>23</sub> H <sub>27</sub> NOS <sub>2</sub>	69.48	6.84	3.52	T <sub>пл</sub> =98-100°C(флеш хр. CHCl <sub>3</sub> ), б. порошок	93
<b>85c</b>	H	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	4-MeO-Ph	67.49	6.97	3.38	C <sub>24</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	67.41	6.84	3.28	T <sub>пл</sub> =137-139°C(флеш хр. CHCl <sub>3</sub> ), ж. порошок	79
<b>86c</b>	H	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	3,4-Cl-Ph	59.31	5.50	3.11	C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> Cl <sub>2</sub> NOS <sub>2</sub>	59.22	5.40	3.00	T <sub>пл</sub> =117-119°C(флеш хр. CHCl <sub>3</sub> ), ж. порошок	87
<b>87c</b>	H	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	1-naphtyl	72.53	6.60	3.20	C <sub>27</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	72.44	6.53	3.13	T <sub>пл</sub> =106-109°C(флеш хр. CHCl <sub>3</sub> ), ж. порошок	93
<b>88c</b>	H	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	1-pyrenyl	76.03	6.07	2.75	C <sub>33</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	75.97	5.99	2.68	T <sub>пл</sub> =150-153°C(флеш хр. CHCl <sub>3</sub> ), ж. порошок	95

Таблица А.28 – Данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  дигидразидов (**111-112d**)

			Химические сдвиги (δ), м.д. и константы ССВ, Гц (p-p CDCl <sub>3</sub> )											ИК-спектр,	
Соеди- нение			C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> ( <sup>3,4</sup> J <sub>HH</sub> )				R <sup>1</sup> ( <sup>3,4</sup> J <sub>HH</sub> )				Th	Th'		(p-p CHCl <sub>3</sub> )	
											( <sup>3,3</sup> J <sub>HH</sub> ) ( <sup>3,4</sup> J <sub>HH</sub> )		CO	NH	
<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	4				5				6	7		8	9
<u>111d</u> (DMSO- d6)	2NH(CO) <sub>2</sub>	2NHCOTh	н-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>				H				Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	1606	3200- 3450
			2CH <sub>3</sub>	14CH <sub>2</sub>	2CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	2CH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>									
	10.54с.	10.92с.	0.84 т. (6.8)	1.22- 1.32 м.	1.57-1.64 м.	2.72 (7.6).	7.67 д.д. (5.1;0.7)				7.76с.	7.16д.д. (5.1; 3.9)	7.30д.д. (3.9; 0.7)		
<u>112d</u> (DMSO- d6)	2NH(CO) <sub>2</sub>	2NHCOTh	н-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>				н-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>				Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	1610	3227- 3400
			2CH <sub>3</sub>	14CH <sub>2</sub>	2CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	2CH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	2CH <sub>3</sub>	4CH <sub>2</sub>	2ThCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>					
	10.33 с	10.65с.	0.84- 0.86 м.	1.24- 1.34 м.	1.59-1.66м.	2.81 т. (7.3)	0.84- 0.86 м.	1.24- 1.34 м.	1.59-1.66	2.71 т. (7.6)	7.71с.	6.86.д. (2.8)	7.08д. (2.8)		

Таблица А.29 – Данные спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  дигидразидов (**111-112d**)

	Химические сдвиги (δ), м.д. и константы ССВ, Гц (p-p CDCl <sub>3</sub> )														
Соеди- нение			C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>				R <sup>I</sup>	Th				Th'			
<u>1</u>	2	3	4				5	6				7			
111d (CDCl <sub>3</sub> )	CONH	ThCONH	н-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>				H	4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th	
			CH <sub>3</sub>	9CH <sub>2</sub>			5'-Th								
	158.57	159.79	13.95	22.10, 28.67, 28.70, 28.75, 28.78, 28.94, 28.99, 29.77, 31.29				128.18	131.85	135.42	139.59	133.99	127.58	127.19	134.17
112d (CDCl <sub>3</sub> )	CONH	ThCONH	н-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>				н-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th	5'-Th
			CH <sub>3</sub>	14CH <sub>2</sub>											
	158.27	159.64	13.41, 13.36	21.54, 21.62, 27.66, 28.23, 28.29, 28.49, 28.55, 28.95, 29.34, 30.52, 30.53, 30.88					131.66	133.17	135.56	131.41	126.57	124.91	138.84

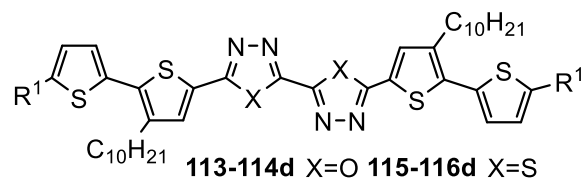


Таблица А.30 – Данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  бис(2,2'-битиофен-5-ил)-2,2'-би-1,3,4-оксадиазолов (**113-114d**) и би-1,3,4-тиадиазолов (**115-116d**)

	Химические сдвиги (δ), м.д. и константы ССВ, Гц (p-p CDCl <sub>3</sub> )										ИК-спектр	
Соединение	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> ( <sup>3,4</sup> J <sub>HH</sub> )				R <sup>I</sup> ( <sup>3,4</sup> J <sub>HH</sub> )				Th ( <sup>3,3</sup> J <sub>HH</sub> ) ( <sup>3,4</sup> J <sub>HH</sub> )	Th'		C=N
	2				3				4	5		
<u>1</u>												
	н-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>				H				Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	1582
113d (CDCl <sub>3</sub> )	2CH <sub>3</sub>	14CH <sub>2</sub>	2CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	2CH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	7.42 д.д. (5.1;1.0)				7.81с.	7.13 д.д. (5.1; 3.7)	7.26д.д. (3.7; 1.0)	
	0.88т. (6.7)	1.25-1.43м.	1.63-1.74 м.	2.81 (7.8).								
114d (CDCl <sub>3</sub> )	н-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>				н-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>				Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	1587
	2CH <sub>3</sub>	14CH <sub>2</sub>	2CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	2CH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	2CH <sub>3</sub>	4CH <sub>2</sub>	2ThCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>				
	0.86-0.92 м.	1.25-1.42 м.	1.66-1.75 м.	2.78-2.86 м.	0.86-0.92 м.	1.25-1.42 м.	1.66-1.75м.	2.78-2.86 м.	7.78 с.	6.78д. (3.5)	7.07д. (3.5)	
115d (CDCl <sub>3</sub> )	н-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>				H				Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	1459
	2CH <sub>3</sub>	14CH <sub>2</sub>	2CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	2CH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	7.38 д.д. (5.1;1.0)							
	0.88 т. (6.8)	1.27-1.41 м.	1.64-1.72 м.	2.78 (7.8).					7.49 с.	7.10 д.д. (5.1; 3.5)	7.24 д.д. (3.5; 1.0)	
116d (CDCl <sub>3</sub> )	н-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>				н-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>				Th-4-H	Th-4'-H	Th-3'-H	1468
	2CH <sub>3</sub>	14CH <sub>2</sub>	2CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	2CH <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	2CH <sub>3</sub>	4CH <sub>2</sub>	2ThCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>				
	0.86-0.91 м.	1.27-1.41 м.	1.63-1.73 м.	2.76 т. (7.9)	0.86-0.91 м.	1.27-1.41 м.	1.63-1.73 м.	2.81 т. (7.6)	7.44 с.	6.74д. (3.5)	7.03 д. (3.5)	

Таблица А.31 – Данные спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  бис(2,2'-битиофен-5-ил)-2,2'-би-1,3,4-оксадиазолов (**113-114d**) и би-1,3,4-тиадиазолов (**115-116d**)

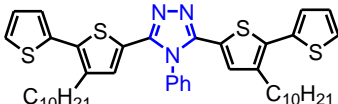
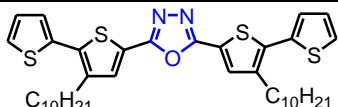
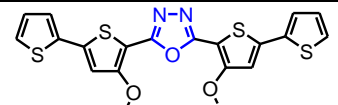
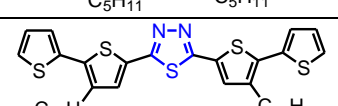
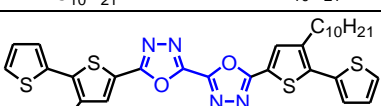
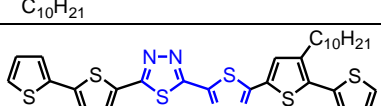
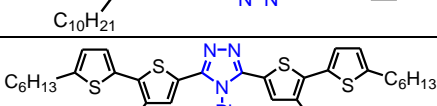
	Химические сдвиги ( $\delta$ ), м.д. и константы ССВ, Гц (p-p CDCl <sub>3</sub> )													
Соеди- нение			C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>		R <sup>1</sup>	Th				Th'				
<u>1</u>	2	3	4		5	6				6				
<b>113d</b> (CDCl <sub>3</sub> )	2,2'-bi-Oxadiazole	5,5'-bi-Oxadiazole	H-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>		H	4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th		
	CH <sub>3</sub>	9CH <sub>2</sub>	5'-Th											
		152.09	162.34	14.11	22.69, 29.25, 29.33, 29.42, 29.46, 29.56, 29.60, 30.39, 31.91	127.45	134.40	138.13	134.36	120.33	127.82	127.14	140.88	
<b>114d</b> (CDCl <sub>3</sub> )	2,2'-bi-Oxadiazole	5,5'-bi-Oxadiazole	H-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>		H-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th		5'-Th
	CH <sub>3</sub>	14CH <sub>2</sub>												
		152.06	162.43	14.06, 14.10	22.59, 22.70, 28.81, 29.28, 29.35, 29.43, 29.48, 29.58, 29.63, 30.19, 30.37, 31.54, 31.57, 31.93		134.45	138.93	131.80	119.68	127.22	124.86	148.37	140.17
<b>115d</b> (CDCl <sub>3</sub> )	2,2'-bi-thiadiazole	5,5'-bi-thiadiazole	H-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>		H	4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th		
	CH <sub>3</sub>	9CH <sub>2</sub>	5'-Th											
		157.72	163.65	14.09	22.70, 29.34, 29.43, 29.52, 29.59, 29.62, 30.48, 31.93	126.77	133.30	136.60	134.87	128.78	127.73	127.17	140.80	
<b>116d</b> (CDCl <sub>3</sub> )	2,2'-bi-thiadiazole	5,5'-bi-thiadiazole	H-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>		H-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	4-Th	3-Th	5-Th	2-Th	4'-Th	3'-Th	2'-Th		5'-Th
	CH <sub>3</sub>	14CH <sub>2</sub>												
		157.47	163.62	14.02, 14.07	22.55, 22.66, 28.79, 29.31, 29.39, 29.49, 29.57, 29.59, 30.14, 30.39, 31.49, 31.53, 31.89		133.37	137.27	132.17	127.90	126.79	124.71	147.86	139.89

Таблица А.32 – Свойства и выходы замещенных бис(2,2'-битиофен-5-ил)-дигидразидов (**111-112d**) и бис(2,2'-битиофен-5-ил)-2,2'-би-1,3,4-оксадиазолов (**113-114d**), би-1,3,4-тиадиазолов (**115-116d**)

Соединение	Заместители		Найдено, %			Формула	Вычисл., %			Тпл.С ° (р-ритель) <sup>1)</sup> R <sub>f</sub>	Выход %
	R <sup>1</sup>	R	C	H	N		C	H	N		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<b>111d</b>	H	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	61.40	6.93	7.17	C <sub>40</sub> H <sub>54</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	61.35	6.95	7.15	T <sub>пл</sub> = 189-192 °C (метанол), белый порошок	83
<b>112d</b>	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	65.67	8.30	5.96	C <sub>52</sub> H <sub>78</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	65.64	8.26	5.89	T <sub>пл</sub> = 180-183 °C (метанол), белый порошок	86
<b>113d</b>	H	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	64.38	6.77	7.59	C <sub>52</sub> H <sub>74</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	64.30	6.75	7.50	T <sub>пл</sub> =105-106 °C(бензол), R <sub>f</sub> = 0.28(бензол), оранжевый порошок	79
<b>114d</b>	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	68.29	8.19	6.19	C <sub>52</sub> H <sub>74</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	68.23	8.15	6.12	T <sub>пл</sub> =83-85 °C(бензол), R <sub>f</sub> =0.42 (бензол), оранжевый порошок	70
<b>115d</b>	H	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	61.70	6.49	7.19	C <sub>40</sub> H <sub>50</sub> N <sub>4</sub> S <sub>6</sub>	61.65	6.47	7.19	T <sub>пл</sub> =140-142 °C(бензол), R <sub>f</sub> =0.62 (бензол), оранжевый порошок	72
<b>116d</b>	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	66.01	7.93	5.95	C <sub>52</sub> H <sub>74</sub> N <sub>4</sub> S <sub>6</sub>	65.91	7.87	5.91	T <sub>пл</sub> =113-115 °C(бензол), R <sub>f</sub> =0.62 (бензол), оранжевый порошок	69

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Электрохимические и оптические свойства производных 1,3,4-оксадиазола, 1,3,4-тиадиазола и 1,2,4-триазола  
Таблица Б.1 – Оптические и электрохимические свойства линейных полупроводников

Серия	№	Соединение DD-A-DD или DD-AA-DD	UV-вид.		электрохимия					фотолюминесценция				
			$\lambda_{\text{max}}$ нм	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ [эВ]	$E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ [В]	$E_{\text{onset}}^{\text{red}}$ [В]	$IP^{**}$ [эВ]	$EA^{**}$ [эВ]	$\Delta E_{\text{g}}^{\text{ec}}$ [эВ]	$\lambda_{\text{ex}}$ нм	$\lambda_{\text{em}}$ [нм]		Сток- сов сдвиг [нм]	$\Phi_{\text{fl}}$
1	2	3	4		5					6				
I	96d		365	2.94	+0.66	-2.39	5.76	-2.71	3.05	363	431	454	66	0.59
I	70d		376	2.87	+0.83	-2.15	5.93	-2.95	2.98	365	438	461	62	0.42
I	83		395	2.72	+0.63	-2.19	5.73	-2.91	2.81	382	455	484	60	0.45
I	79d		406	2.64	+0.73	-1.88	5.83	-3.22	2.61	373	481	502	75	0.21
I	113d		384	2.85	+0.99	-1.83	6.09	-3.21	2.88	371	456		72	0.51
I	115d		425	2.55	+0.87	-1.64	5.97	-3.46	2.51	416	518		92	0.20
II	101d		373	2.89	+0.64	-2.43	5.74	-2.67	3.07	369	440	464	67	0.71

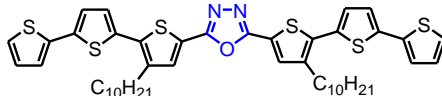
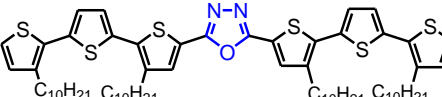
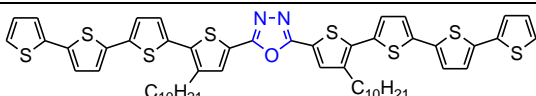
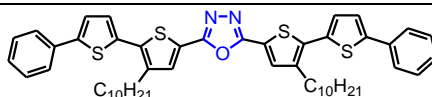
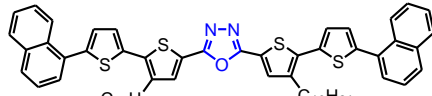
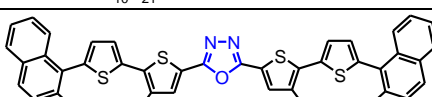
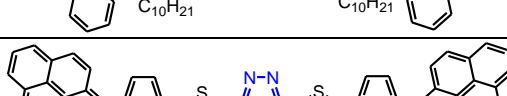
(Продолжение Таблицы Б.1)

<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>		<u>5</u>					<u>6</u>				
II	71d		388	2.79	+0.77	-2.19	5.87	-2.92	2.95	377	450	473	62	0.83
II	80d		418	2.57	+0.73	-1.97	5.83	-3.13	2.70	409	500	520	82	0.23
II	114d		396	2.76	+0.91	-1.95	6.01	-3.15	2.86	385	472		76	0.78
II	116d		439	2.47	+0.81	-1.62	5.91	-3.48	2.43	437	542		105	0.39
III	108		350	3.07	+0.57	-2.23	5.67	3.05	2.80	350	426	446	76	0.63
III	105		363	3.01	+0.99	-2.22	6.09	-2.88	3.21	361	429	489	66	0.72
III	106		392	2.78	+1.00	-2.05	6.10	-3.05	3.05	380	466	488	74	0.26

\*-Е измерен относительно Fc<sup>+</sup>/Fc в 5 × 10<sup>-4</sup>–10<sup>-3</sup>М (0.1 М Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) растворе мономера; \*\* рассчитаны по уравнениям:  
 IP= +|e| (E<sub>oxonset</sub> + 5.1); EA= -|e| (E<sub>redonset</sub> + 5.1)



Таблица Б.2 – Оптические и электрохимические свойства линейных полупроводников

Серия	№	Соединение	UV-vis		электрохимия					фотолюминесценция				
			$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ [нм]	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ [эВ]	$E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ [В]	$E_{\text{ons}}^{\text{red}}$ [В]	IP [эВ]	EA [эВ]	$\Delta E_{\text{g}}^{\text{ec}}$ [эВ]	$\lambda_{\text{max}}^{\text{ex}}$ [нм]	$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ [нм]	Сток-сов сдвиг [нм]	$\Phi_{\text{f}}$	
IV	73d		409	2.62	+0.63	-2.07	5.73	-3.03	2.70	396	484	507	75	0.19
IV	78d		405	2.64	+0.52	-2.14	5.62	-2.96	2.66	371	493		88	0.23
IV	72d		433	2.48	+0.43	-1.95	5.53	3.15	2.38	436	507	536	74	0.12
V	74d		403	2.69	+0.74	-2.09	5.84	-3.01	2.83	390	468	496	65	0.53
V	75d		397	2.74	+0.77	-1.47	5.87	-3.63	2.24	381	473	496	76	0.25
V	76d		395	2.78	+0.61	-1.37	5.71	-3.73	1.98	372	499		104	0.18
V	77d		406	2.63	+0.54	-1.33	5.64	-3.77	1.87	380	501		95	0.29

\*-Е измерен относительно Fc<sup>+</sup>/Fc в 5 × 10<sup>−4</sup>–10<sup>−3</sup>М (0.1 М Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) растворе мономера; \*\* рассчитаны по уравнениям:  
IP= +|e| (E<sub>oxonset</sub> + 5.1); EA= -|e| (E<sub>redonset</sub> + 5.1).

Таблица Б.3 – Оптические и электрохимические свойства линейных полимеров

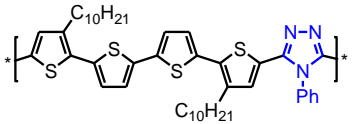
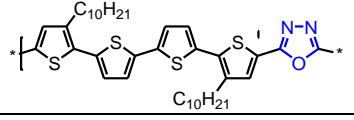
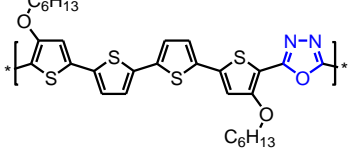
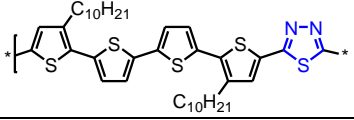
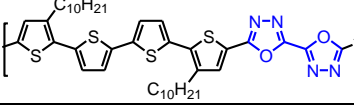
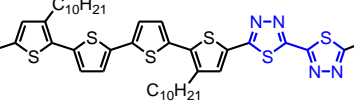
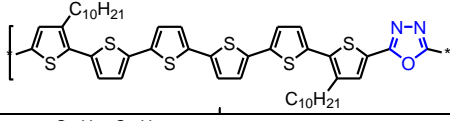
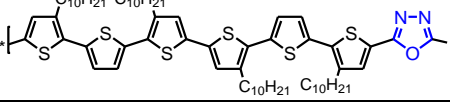
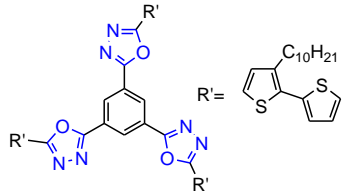
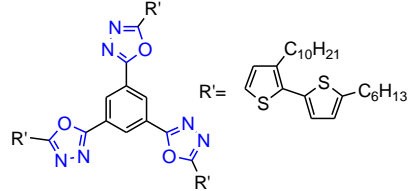
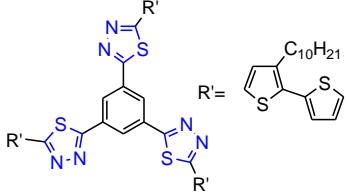
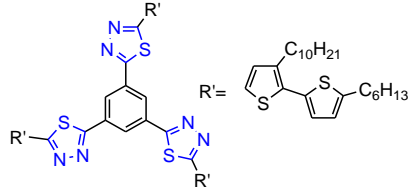
серия	№	Соединение DD-A-DD или DD-AA-DD	UV-вид.		электрохимия				
			$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ [нм]	$E_g^{\text{opt}}$ [эВ]	$E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ * [В]	$E_{\text{onset}}^{\text{red}}$ * [В]	IP ** [эВ]	EA ** [эВ]	$\Delta E_g^{\text{ec}}$ [эВ]
1	2	3	4		5				
I	Poly-96d		467	2.23	+0.06	-2.31	5.16	-2.79	2.64
I	Poly-70d		504	2.11	+0.23	-2.05	5.33	-2.05	2.28
I	Poly-83		511	2.05	+0.13	-1.98	5.23	-3.12	2.11
I	Poly-79d		537	1.89	-0.29	-1.99	4.81	-3.11	1.70
I	Poly-113d		440	2.19	+0.63	-1.74	5.73	-3.36	2.37
I	Poly-115d		519	1.97	+0.38	-1.62	5.48	-3.48	2.00
IV	Poly-73d		515	1.97	+0.07	-2.21	5.17	-2.89	2.28
IV	Poly-78d		549	2.02	-0.02	-2.21	5.08	-2.89	2.19

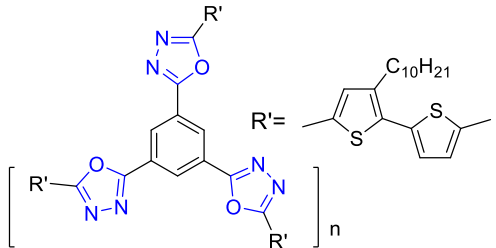
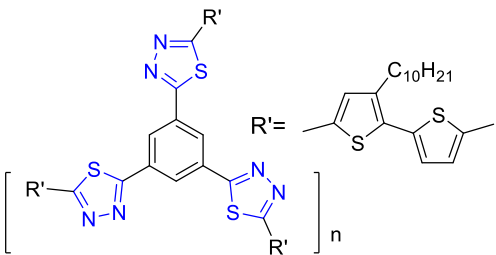
Таблица Б.4 – Оптические и электрохимические свойства звездообразных полупроводников

№	Соединение	UV-вид.		электрохимия					фотолюминесценция		
		$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ [нм]	$E_g^{\text{opt}}$ [эВ]	$E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ [В]	$E_{\text{onset}}^{\text{red}}$ [В]	IP* [эВ]	EA** [эВ]	$\Delta E_g^{\text{ec}}$ [эВ]	$\lambda_{\max}^{\text{em}}$ [нм] ( $\lambda_{\text{excitation}} = \lambda_{\text{max absorption}}$ )	Стоксов сдвиг [нм]	$\Phi_f^{***}$ , %
1	2	3		4					5		
120d		363	2.98	0.90	-2.01	6.00	-3.09	2.91	453	90	33
121d		375	2.88	0.82	-1.99	5.92	-3.11	2.81	434, 449	59	23
122d		390	2.77	0.77	-1.87	5.87	-3.23	2.64	494	104	15
123d		402	2.68	0.71	-1.96	5.81	-3.14	2.67	473, 488	71	14

\* IP (eV) = |e|(E<sub>ox,onset</sub> + 5.1); \*\* EA (eV) = -|e|(E<sub>red,onset</sub> + 5.1)

\*\*\*- квантовый выход ( $\Phi_f$ ) измерен относительно стандарта сульфата хинина в 0,05 моль\* дм<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $\Phi_f$  = 0,51)

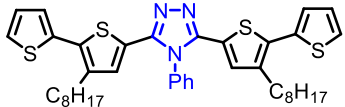
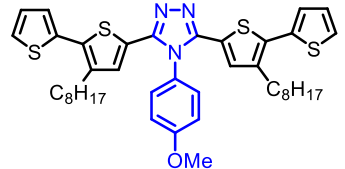
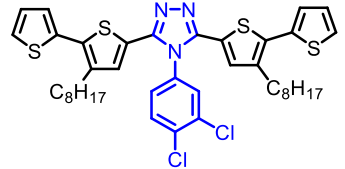
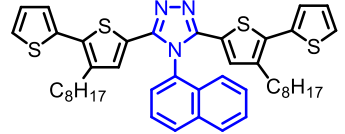
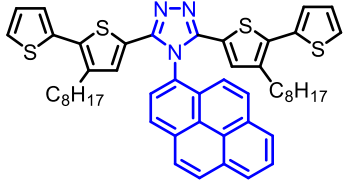
Таблица Б.5 – Оптические и электрохимические свойства полимеров на основе звездообразных молекул

№	Полимер на основе соединения	электрохимия				
		$E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ [В]	$E_{\text{onset}}^{\text{red}}$ [В]	IP* [эВ]	EA** [эВ]	$\Delta E_g^{\text{ec}}$ [эВ]
1	2	3				
<b>Poly-120d</b>		0.65	-1.93	5.75	-3.17	2.58
<b>Poly-122d</b>		0.51	-1.84	5.61	-3.26	2.35

\* IP (eV) = |e|(E<sub>ox,onset</sub> + 5.1); \*\* EA (eV) = -|e|(E<sub>red,onset</sub> + 5.1)

\*\*\*- квантовый выход ( $\Phi_f$ ) измерен относительно стандарта сульфат хинина в 0,05 моль\* дм<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $\Phi_f$  = 0,51)

Таблица Б.6 – Оптические свойства 1,2,4-триазолов

№	Соединение	$\lambda_{\text{max}} \text{ погл,}$ нм	$\epsilon, 10^4 \text{ л/см} \cdot \text{моль}$	$\lambda_{\text{max}} \text{ эм,}$ нм	Стоксов сдвиг, нм	Egopt эВ
<b>96c</b>		363	3.36	454, 486	91	2.98
<b>97c</b>		366	3.76	456, 487	90.5	2.98
<b>98c</b>		364	3.54	464, 487	100	2.97
<b>99c</b>		366	3.65	456, 488	90	2.96
<b>100c</b>		349	6.57	453, 485	104	2.96

Исследовали растворы полупроводников в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$