На правах рукописи

Слободинюк Дарья Геннадьевна

НОВЫЕ СОПРЯЖЕННЫЕ МАЛЫЕ МОЛЕКУЛЫ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ СТРУКТУР ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ: СИНТЕЗ, ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

02.00.03 − Органическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2019

Работа выполнена в лаборатории синтеза активных реагентов Института технической химии Уральского отделения Российской академии наук - филиала Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ	доктор химических наук, профессор, **Абашев Георгий Георгиевич**
ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ	**Гейн Владимир Леонидович**, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Пермская государственная фармацевтическая академия» Министерства здравоохранения Российской Федерации, заведующий кафедрой общей и органической химии; **Вербицкий Егор Владимирович**, кандидат химических наук, ФГБУН Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, старший научный сотрудник лаборатории гетероциклических соединений
ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, г. Черноголовка, Московская обл.

Защита диссертации состоится «04» февраля 2019 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.08 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?d=51&rid=286849

Автореферат разослан «___» _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Поспелова Татьяна Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время активно развивается новое направление органической и физической химии – органическая электроника. Синтезирован широкий спектр соединений для создания на их основе органических светоизлучающих диодов (OLED), органических солнечных батарей (OSC), органических полевых транзисторов (OFET). Такие соединения обычно обладают π-сопряженной структурой и могут содержать отдельно электронодонорные (D) и электроноакцепторные (A) фрагменты, а также их сочетание в одной цепи сопряжения, варьирование которого позволяет получать сопряженные системы D-A-D, A-D-A, D-π-A, D-A-D-A-D, A-D-A-D-A и др. типа, что, в свою очередь, позволяет настраивать оптические, физико-химические и физические характеристики и свойства соединений. К важным характеристикам относятся область поглощения и испускания света, величины максимумов поглощения (λ_{max}^{abs}) и испускания (λ_{max}^{em}), квантовый выход фотолюминесценции (Φ_F) ширина запрещенной зоны (E_g), а также энергии высшей занятой молекулярной орбитали (E_{HOMO}) и низшей свободной молекулярной орбитали (E_{LUMO}). Данные параметры напрямую связаны с эффективностью работы электронных устройств. В связи с этим на сегодняшний день важной задачей является дизайн и синтез органических полупроводников, соответствующих, в зависимости от области их применения (OLED, OSC, OFET), всем необходимым требованиям.

В работе представлены препаративные методы синтеза сопряженных структур, заключающиеся в формировании определенных электронодонорных и электроноакцепторных фрагментов непосредственно в ходе проведения реакции. К их числу относятся реакция Кляйзена-Шмидта – формирование электроноакцепторного проп-2-ен-1-онового фрагмента; реакция Клауссона-Кааса – получение пиррольного цикла; реакция Вильсмейера-Хаака-Арнольда – введение дополнительного тиофенового фрагмента в цепь сопряжения в качестве π-спейсера; реакция О-ацилирования амидоксимов хлорангидридами карбоновых кислот с последующим проведением внутримолекулярной циклодегидратации и получением 1,2,4-оксадиазольного кольца, а также взаимодействие α,β-непредельных кетонов с сернокислым гуанидином с последующим окислением продукта реакции, что приводит к формированию 2-аминопиримидинового кольца.

Исследование оптических и электрохимических свойств синтезированных соединений позволяет установить закономерность изменения фотофизических свойств от строения органических молекул, что является важным моментом в химии материалов. Кроме того, экспериментально

определенные значения молярного коэффициента поглощения, квантового выхода люминесценции и длины волны максимума испускания соединений в твердом состоянии способствуют выбору наиболее перспективных структур с целью дальнейшего создания на их основе органического светоизлучающего диода синего цвета.

Степень разработанности темы исследования. На сегодняшний день большое количество работ, выполняемых в области химии материалов, сосредоточено на синтезе и исследовании фотофизических свойств органических сопряженных структур с целью их дальнейшего использования в качестве материалов для органической электроники. Анализ накопленного материала дает возможность целенаправленно вводить в структуру соединения определенные ароматические карбо- или гетероциклические фрагменты, а также функциональные группы, что позволяет определенным образом настраивать его оптические или электрохимические свойства, которые, в свою очередь, определяют эффективность работы устройства. Можно выделить несколько основных фрагментов, которые вводятся в структуру хромофора и определяют далее характер его свойств. К таким фрагментам относятся, в частности, электронодонорные тиофеновый, трифениламиновый, карбазольный, фенотиазиновый фрагменты и электроноакцепторные пиридиновый, хинолиновый, пиримидиновый, триазольный, оксадиазольный, проп-2-ен-1-оновый, а также дициановиниленовый фрагменты. Существуют различные препаративные методы для формирования цепи сопряжения, которые можно разделить на два вида по принципу введения определенного карбо- или гетероциклического фрагмента в структуру соединения. К первому виду относятся реакции, исходные реагенты которой уже содержат необходимые электронодонорные или электроноакцепторные фрагменты, например, палладий-катализируемые реакции образования углерод-углеродной связи (Сузуки-Мияура, Хек, Негиши, Стилле, Соногашира, Кумада), реакции, приводящие к образованию связи N-арил (Ульмана, Бухвальда-Хартвига, Чана-Лама), а также реакция Виттига. Интерес представляет второй вид реакций, характеризующийся формированием определенных электронодонорных и электроноакцепторных фрагментов непосредственно в ходе проведения реакции. Такой подход будет представлен в работе.

Цель работы – молекулярный дизайн и синтез новых π-сопряженных 2,4,6-тризамещенных пиримидинов, 3,5-дизамещенных 1,2,4-оксадиазолов и карбазол- или трифениламиносодержащих малононитрилов; а также исследование взаимосвязи структуры соединения с его фотофизическими и электрохимическими свойствами, позволяющее оценить перспективность использования таких соединений в материалах для органической электроники.

В соответствии с поставленной целью решались следующие **задачи**:
- подбор удобных препаративных методов для синтеза сопряженных структур, который включает непосредственное формирование определенного электронодонорного (тиофен, пиррол) или электроноакцепторного (проп-2-ен-1-он, пиримидин, 1,2,4-оксадиазол) фрагмента, что позволяет, например, избежать проведение дорогостоящих палладий-катализируемых реакций;
- варьирование электронодонорных заместителей, а также увеличение цепи сопряжения за счет введения в структуру молекул тиофенового кольца, позволяющие установить зависимость фотофизических свойств синтезированных соединений от их строения;
- возможность использования синтезированных соединений в качестве материалов для органической электроники.

Научная новизна. Синтезированы ранее неописанные 2,4,6-тризамещенные пиримидины, содержащие в своей структуре одновременно различные широко используемые в материалах для органической электроники гетероциклы – тиофен, карбазол, фенотиазин, пиррол, а также электронодонорные диметиламино- или дифениламиногруппы. Впервые показана эффективность использования таких структур в качестве допантов в органических светоизлучающих диодов с синим цветом свечения.

Продемонстрирована перспективность синтеза новых 3,5-дизамещенных 1,2,4-оксадиазолов, которые за счет несимметричной структуры центрального электроноакцепторного фрагмента характеризуются высоким значением энергии триплетного возбужденного состояния и поэтому могут быть использованы как допанты в излучающем слое фосфоресцирующих органических светодиодов.

Установлено, что впервые синтезированные карбазол- или трифениламиносодержащие хромофоры, включающие дициановиниленовый фрагмент, представляют интерес с точки зрения использования их в качестве материалов для солнечных батарей с объемным гетеропереходом.

Теоретическая значимость. Изучено влияние введения различных электронодонорных фрагментов (диметиламиногруппа, дифениламиногруппа, тиофен, карбазол, фенотиазин) в цепь сопряжения соединений на их фотофизические и электрохимические свойства, что позволяет оценить перспективность использования таких структур в качестве материалов при создании устройств органической электроники.

Практическая значимость. В работе представлена стратегия синтеза новых π-сопряженных 2,4,6-тризамещенных пиримидинов, 3,5-дизамещенных 1,2,4-оксадиазолов и карбазол- или трифениламиносодержащих малонодинитрилов, преимуществом которой является формирование

определенных электронодонорных и электроноакцепторных фрагментов непосредственно в ходе проведения реакции. Одновременное введение в структуру 2,4,6-тризамещенных пиримидинов диметиламино- или дифениламино-группы, а также карбазольного или фенотиазинового фрагментов позволило получить соединения, характеризующиеся высоким значением квантового выхода люминесценции (40−70%) и большим коэффициентом молярного поглощения (20000-30000 л/моль·см). Кроме того, одинаковые значения длин волн максимумов поглощения и испускания, зарегистрированных для растворов синтезированных соединений и для их тонких пленок, свидетельствуют об отсутствии межмолекулярного π-π взаимодействия в твердом состоянии. Перечисленные выше фотофизические характеристики позволили использовать соединения в качестве допантов в светоизлучающих устройствах, исследование электролюминесценции которых выявило характерное для них излучение глубокого синего цвета. Синтезированные 3,5-дизамещенные 1,2,4-оксадиазолы за счет высокого значения энергии триплетного возбужденного состояния (>2.6 эВ) являются перспективными материалами с точки зрения использования их в фосфоресцирующих светоизлучающих диодах синего цвета. Исследование фотофизических свойств карбазол- или трифениламиносодержащих хромофоров, включающих дициановиниленовый фрагмент, установило, что такие структуры характеризуются высокими значениями сдвига Стокса (140−160 нм) и коэффициента молярного поглощения (~30000 л/моль·см). Данный факт свидетельствует о возможности использования таких структур в качестве материалов для солнечных батарей с объемным гетеропереходом.

Методология и методы исследования. В работе использованы разнообразные методы тонкого органического синтеза, заключающиеся в формировании определенных ароматических гетероциклических фрагментов в ходе проведения реакции. Все синтезированные соединения охарактеризованы необходимым набором физико-химических и спектральных данных (температура плавления, элементный анализ, спектроскопия ИК, ЯМР ^{1}H, ЯМР ^{13}C, масс-спектрометрия). Изучение фотофизических свойств соединений проводилось методами UV-vis и флуоресцентной спектроскопии. Электрохимические свойства соединений исследованы методами циклической вольтамперометрии.

Личное участие автора. Автором лично выполнена экспериментальная часть работы, включающая синтез сопряженных структур, их очистку, запись спектров поглощения и испускания, определение коэффициента молярного поглощения и значения квантового выхода люминесценции, проведение электрохимического окисления синтезированных соединений, а также

получение тонких пленок соединений и исследование морфологии их поверхности. Автор принимал непосредственное участие в систематизации, обработке, анализе, интерпретации полученных результатов, а также в написании научных статей.

Основные положения, выносимые на защиту:

- методы синтеза 2,4,6-тризамещенных пиримидинов с целью их дальнейшего использования в качестве материалов для органических светоизлучающих диодов, исследование их фотофизических свойств, а также определение взаимосвязи структура-свойства;

- получение сопряженных структур, содержащих дициановиниленовый фрагмент, как материалов для органической фотовольтаики и изучение их оптических и электрохимических свойств;

- синтез биполярных гетероциклических систем, включающих 1,2,4-оксадиазольный фрагмент, как материалов для фосфоресцирующих светоизлучающих диодов и результаты влияния структуры полученных соединений на их фотофизические свойства.

Степень достоверности результатов. Структура и чистота синтезированных соединений подтверждена современными методами ^{1}H, ^{13}C ЯМР и ИК спектроскопии, масс-спектроскопии и элементным анализом. Все эксперименты проводились на сертифицированном оборудовании на базе Института технической химии УрО РАН и Пермского государственного национального исследовательского университета.

Апробация работы: Результаты работы доложены на конференциях: VII Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев-2013», (Санкт-Петербург, 2013); III международная научная конференция «Новые направления в химии гетероциклических соединений» (Пятигорск, 2013); Третья всероссийская (с международным участием) научная конференция «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, 2014); IV Международная конференция «Техническая химия. От теории к практике» (Пермь, 2014); 11th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (Bad-Gogging, Germany, 2015); V Международная конференция «Техническая химия. От теории к практике» (Пермь, 2016); 3rd International Fall School on Organic Electronics – 2016 (Moscow region, Istra district, Kostrovo, Russian Federation, 2016); 13th International Conference on Organic Electronics – 2017 (Saint Petersburg, Russia, 2017); V Всероссийская конференция с международным участием «Енамины в органическом синтезе», посвященная 100-летию со дня рождения профессора В.С. Шкляева (Пермь, 2017); Международная научная конференция, посвященная 100-летию кафедры

органической химии ПГНИУ «От синтеза полиэтилена до стереодивергентности: Развитие химии за 100 лет» (Пермь, 2018).

Публикации. Материал диссертации опубликован в 17 научных публикациях, среди них 4 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ для размещения материалов диссертации, а также 10 тезисов докладов на международных конференциях.

Основное содержание работы. Диссертационная работа изложена на 175 стр. машинописного текста, содержит 58 таблиц, 130 рисунков, 65 схем реакций, состоит из введения, литературного обзора, посвящённого синтезу сопряженных структур, содержащих трифениламиновый, карбазольный, фенотиазиновый, пиримидиновый или оксадиазольный фрагменты, и исследованию их фотофизических свойств с целью их дальнейшего использования в качестве материалов для органической электроники, обсуждения результатов выполненного исследования, экспериментальной части, выводов, списка литературы, включающего наименований работ отечественных и зарубежных авторов, и приложения.

Автор выражает глубокую благодарность: д.х.н., профессору Абашеву Георгию Георгиевичу («Институт технической химии УрО РАН», г. Пермь), к.х.н. Шкляевой Елене Викторовне (ПГНИУ, г. Пермь), д.х.н., профессору Шкляеву Юрию Владимировичу за помощь при выполнении работы на различных ее этапах, сотрудникам «Института технической химии УрО РАН» и ПГНИУ за проведение физико-химических и спектральных методов исследования, а также Prof. Nesterov E.E., Youm S.G. (Louisiana State University, Baton Rouge) за создание тестового образца органического светодиода по типу «гость-хозяин» и исследования его электролюминесцентных свойств.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Введение включает в себя описание актуальности, целей и задач исследования, научную новизну и практическую значимость работы. **Первая глава** охватывает обзор литературных данных, касающихся синтеза и исследования фотофизических свойств сопряженных структур, содержащих трифениламиновый, карбазольный, фенотиазиновый, пиримидиновый или оксадиазольный фрагменты, с целью их дальнейшего использования в качестве материалов для органической электроники. **Вторая глава** описывает результаты проведенных исследований, а также анализ оптических и электрохимических свойств синтезированных соединений. **Третья глава** содержит описания экспериментальных методик, физические, спектральные и фотофизические характеристики синтезированных соединений.

Глава 2 Синтез и исследование оптических и электрохимических свойств новых малых молекул на основе различных гетероароматических структур (обсуждение результатов)

2.1 Синтез 1,3-дизамещенных проп-2-ен-1-онов, 4,6-дизамещенных 2-амино и 2-(1*H*-пиррол-1-ил)пиримидинов

2,4,6-Триарилзамещенные 1,3-диазины (пиримидины) являются предметом большого количества исследований, выполняемых в последнее время в области химии материалов для органических светоизлучающих диодов синего излучения. Синтез и исследование таких соединений представляют большую важность, поскольку для получения полноцветного дисплея необходимо сочетание трех цветов – красного, зеленого и синего, последний из которых обычно уступает по длительности свечения первым двум, кроме того, таких соединений описано много меньше, что объясняется сложностью процессов их синтеза. Известно, что введение электроноакцепторного пиримидинового фрагмента в сопряженную систему приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны, к увеличению квантового выхода люминесценции. Кроме того, стоит отметить, что соединения, содержащие пиримидиновое кольцо, характеризуются высоким значением сродства к электрону, а также глубокой синей флуоресценцией, как в растворах, так и в твердом состоянии, что свидетельствует об отсутствии межмолекулярного π-π взаимодействия, которое может привести к тушению флуоресценции.

2.1.1 Синтез исходных 1,3-диарилзамещенных проп-2-ен-1-онов

С целью введения во второе, в четвертое и в шестое положения пиримидинового кольца различных электронодонорных заместителей в рамках настоящей работы синтезированы 1,3-диарилзамещенные проп-2-ен-1-оны **20−25**, содержащие в своей структуре карбазольный или фенотиазиновый фрагменты, а также диметиламино- или дифениламинофенильный заместители. Исходными компонентами в синтезе 1,3-диарилзамещенных проп-2-ен-1-онов являлись соответствующие карбо- и гетероциклические альдегиды **1**, **2, 4a, 4b** и метилкетоны **5**, **6**, **11**, **12**, **13a**, **13b**. Соединения **1**, **2** получены с использованием методов А и В. Метод А состоял в N-арилировании карбазола или фенотиазина в среде ДМФА в течение 36 часов при 110°С (Схема 1, путь А). Этот метод позволил получить альдегиды **1** и **2** с выходами не выше 40%, поэтому был использован альтернативный метод синтеза (путь В), заключающийся во взаимодействии *п*-бромбензальдегида с карбазолом/фенотиазином в среде о-дихлорбензола в присутствии меди и каталитических количеств дибензо-18-краун-6, что повысило выход до 60-65%.

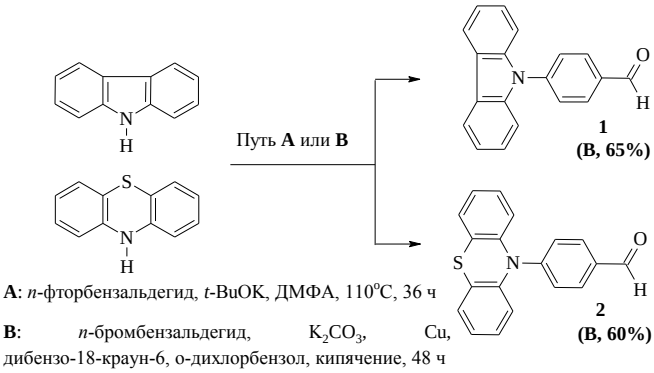

Схема 1

Структура карбазола позволяет варьировать заместители не только при атоме азота, но и во 2-ом, в 3-ьем, в 6-ом, в 7-ом положениях карбазольного кольца, используя для этого разные методы замещения. С целью увеличения растворимости соединений и, следовательно, улучшения их пленкообразующих свойств, было предложено ввести в 9-ое положение карбазольного цикла алкильные цепочки, содержащие терминальные 4-метоксифенильные фрагменты, для чего использовано N-алкилирование карбазола в присутствии триэтилбензиламмоний хлорида как катализатора межфазного переноса (Схема 2). Последующее проведение реакции Вильсмейера-Хаака позволило получить альдегиды **4a−4b** с высокими выходами (Схема 2).

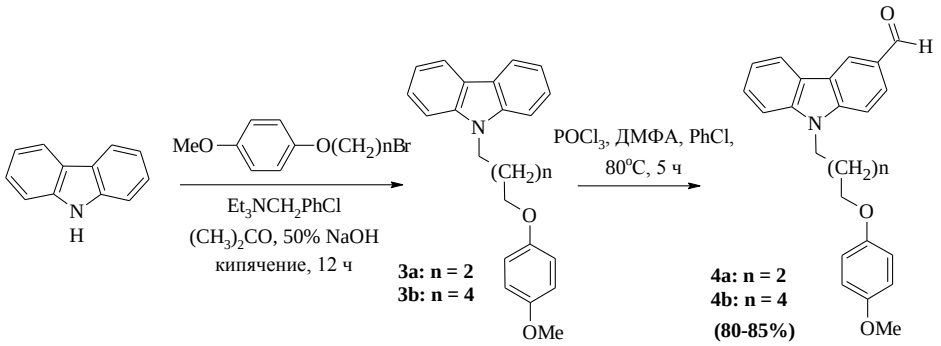

Схема 2

Далее были получены две серии метилкетонов (**5, 6, 7a−b**, **11, 12, 13a−b**), отличающихся друг от друга наличием/отсутствием тиофенового кольца, выполняющего роль π-спейсера. 4-N,N-Диметиламиноацетофенон **5** синтезирован N-алкилированием 4-аминоацетофенона, метилкетоны **6** и **7a−b** – ацетилированием по Фриделю-Крафтсу. Наличие ацетильной группы в соединениях **5**, **6**, и **7a−b** позволяет расширить цепь сопряжения за счет формирования в структуре молекул дополнительного тиофенового кольца с помощью реакции Вильсмейера-Хаака-Арнольда, протекающей в две стадии (Схема 3).

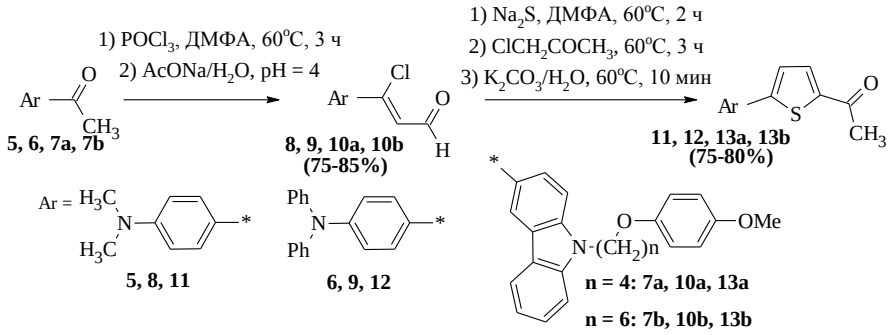

Схема 3

1,3-Диарилзамещенные проп-2-ен-1-оны **20–27** получены в условиях реакции Кляйзена-Шмидта (Схема 4). Серия халконов **20–25** включала электронодонорные карбазольный или фенотиазиновый фрагменты, а также 4-N,N-диметиламинофенильный или 4-N,N-дифениламинофенильный заместители. В качестве π-спейсеров были использованы фенильное и, в ряде случаев, тиофеновое кольца. Для увеличения выхода продуктов конденсации нами варьировались условия её проведения; установлено, что наиболее оптимальным методом является проведение реакции в спиртово-щелочном растворе при комнатной температуре.

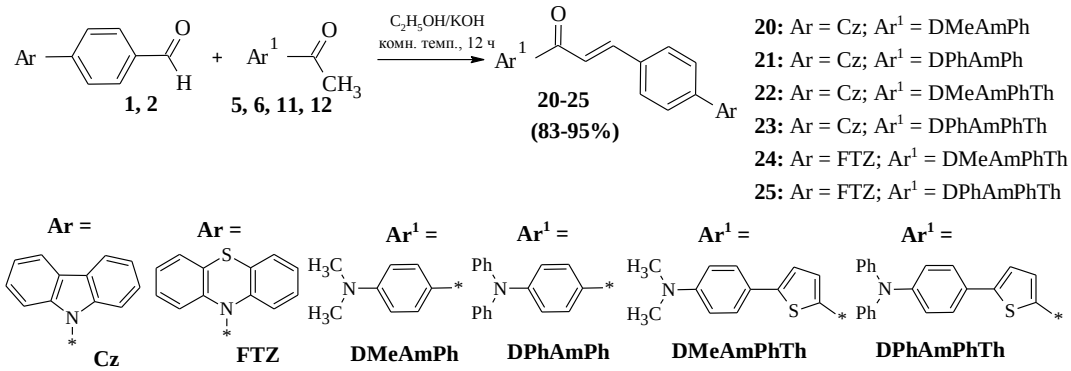

Схема 4

В структуре серии халконов **26–27** в 1-ом и в 3-ем положении проп-2-ен-1-онового фрагмента находятся N-[4-(ω-метоксифенокси)алкил]карбазольные заместители, для которых характерен более выраженный электронодонорный характер по сравнению с незамещенным карбазольным фрагментом в халконах **20–23**, поскольку, во-первых, электронная плотность карбазольного цикла увеличена за счет электронодонорного заместителя, находящегося при атоме азота, а, во-вторых, в данном случае карбазол непосредственно соединен с цепью сопряжения через третий атом углерода цикла. Показано, что в этом случае конденсация имеет место только при кипячении N-замещенных карбазол-3-карбальдегидов **4a–b** с 1-(5-арилтиофен-2-ил)этанонами **13a–b** в спиртово-щелочной среде (Схема 5).

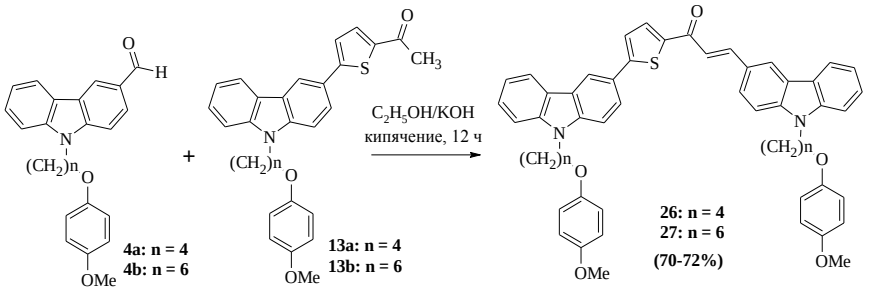

Схема 5

Строение и состав всех промежуточных соединений и целевых продуктов подтверждены комплексом физико-химических методов исследования (ИК, ЯМР ^{1}H, ^{13}C спектроскопии, элементный анализ).

2.1.2 Синтез и исследование фотофизических и электрохимических свойств новых сопряженных 2,4,6-тризамещенных пиримидинов

Халконы **20-27**, содержащие в своей структуре два электрофильных центра, использованы для получения 4,6-дизамещенных 2-аминопиримидинов **28-35**. Первоначально, реакцией 1,3-диарилзамещенных проп-2-ен-1-онов **20-27** с сернокислым гуанидином в спиртово-щелочной среде образуются соответствующие дигидропиримидины, которые, не выделяя, далее окисляли 33%-ной перекисью водорода (Схема 6).

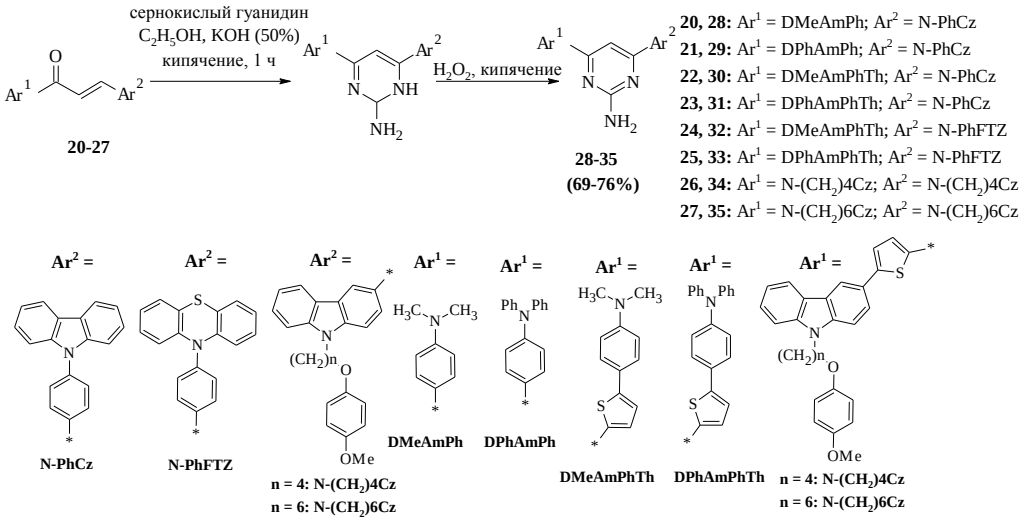

Схема 6

Известно, что аминогруппа, находящаяся во 2-ом положении пиримидинового кольца, гораздо менее активна по отношению к нуклеофильным атакам по сравнению с аминогруппой обычных ароматических карбоциклических аминов, что обусловлено понижением электронной плотности на аминогруппе за счет ее сопряжения с электронодефицитным пиримидиновым циклом. Тем не менее, в литературе описаны примеры диазотирования аминопиримидинов, взаимодействия их с карбонильными

соединениями, а также установлено, что 4,6-дизамещенные 2-аминопиримидины вступают в реакцию Клауссона-Кааса, которая представляет собой модифицированную реакцию Пааля-Кнорра, заключающуюся во взаимодействии первичного амина со скрытой формой бутандиаля – диметокситетрагидрофураном (DMTHF) с образованием пиррольного цикла. Для получения 2-(1*H*-пиррол-1-ил)пиримидинов **36-43** исходные 4,6-диарилзамещенные 2-аминопиримидины **28-35** растворяли в минимальном количестве концентрированной уксусной кислоты, а затем к полученному раствору прибавляли DMTHF. Реакционную смесь кипятили в течение часа (Схема 7).

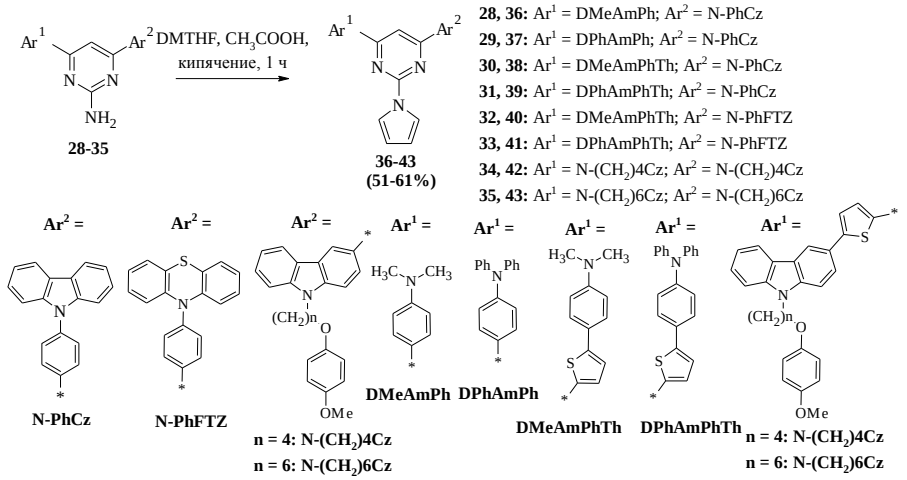

Схема 7

Строение и состав целевых продуктов подтверждены методами ^{1}H, ^{13}C ЯМР и ИК спектроскопии, масс-спектроскопии и элементным анализом.

Оптические и электрохимические свойства синтезированных 2,4,6-тризамещенных пиримидинов **28−43** изучены в сравнении с исходными 1,3-дизамещенными проп-2-ен-1-онами **20−27**. Анализ спектров поглощения и испускания, зарегистрированных для растворов 1,3-дизамещенных проп-2-ен-1-онов **20−23** доказывает, что замена диметиламиногруппы в халконе **20** на дифениламиногруппу (халкон **21**) приводит к батохромному сдвигу максимумов поглощения (Рис. 1), при этом значение квантового выхода люминесценции увеличивается в несколько раз от 0.7% (**20**) до 3.9% (**21**). Стоит отметить, что наибольшим значением молярного коэффициента поглощения обладает соединение **20**, содержащее карбазольный и 4-N,N'-диметиламинобензольный фрагменты. Появление тиофенового фрагмента в

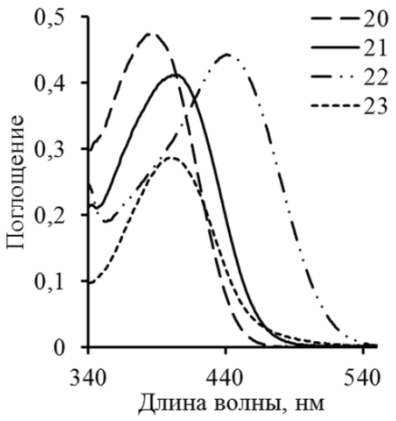

Рисунок 1 *- Спектры поглощения соединений **20−23** в хлороформе (C = 2·10^{-5} M)*

структуре соединения **22** приводит к смещению максимумов поглощения и испускания в длинноволновую область спектра по сравнению с халконом **20** (Рис. 1), а также приводит к сильному росту квантового выхода люминесценции (**20**: Φ_F = 0.7 %, **22**: Φ_F = 4.7 %).

Установлено, что замена карбазольного фрагмента в структуре халкона **22** и **23** на фенотиазиновый (соединения **24** и **25**) приводит к увеличению значений молярного коэффициента поглощения (**22**: ε = 21840 л/моль·см; **24**: ε = 30540 л/моль·см; **23**: ε = 13050 л/моль·см; **25**: ε = 28650 л/моль·см). Стоит также отметить, что халконы **23** и **25**, содержащие терминальный трифениламиновый фрагмент и тиофеновый спейсер, характеризуются в ряду халконов **20–25** наиболее высоким значением квантового выхода люминесценции (**23**: Φ_F = 25.3%; **25**: Φ_F= 28.4%).

4,6-Дизамещенные 2-аминопиримидины обладают высоким значением квантового выхода люминесценции (**28**: Φ_F = 24.6 %, **29**: Φ_F = 47.5 %, **30**: Φ_F = 24.1 %, **32**: Φ_F = 32.0 %), при этом введение в структуру соединения **28** дополнительного тиофенового фрагмента не сказывается на значении квантового выхода люминесценции (**28**: Φ_F = 24.6 %, **30**: Φ_F = 24.1 %), однако, значительно увеличивает значение молярного коэффициента поглощения (Рис. 2). Соединение **29**, содержащее дифениламиногруппу, характеризуется более высоким значением квантового выхода люминесценции по сравнению с 2-аминопиримидином **28** (**28**: Φ_F = 24.6 %, **29**: Φ_F = 47.5 %). Такая же закономерность прослеживается и для серии халконов **20**, **21**. Появление фенотиазинового фрагмента (соединение **32**) вместо карбазольного (соединение **30**) также способствует увеличению квантового выхода люминесценции (**30**: Φ_F = 24.1 %, **32**: Φ_F = 32.0 %), при этом значение молярного коэффициента поглощения уменьшается (**30**: ε = 30950 л/моль·см; **32**: ε = 17420 л/моль·см); т.е. в сравнении с халконами **22**, **24** для 2-аминопиримидинов **30**, **32** наблюдается противоположный характер изменения фотофизических свойств от структуры соединения.

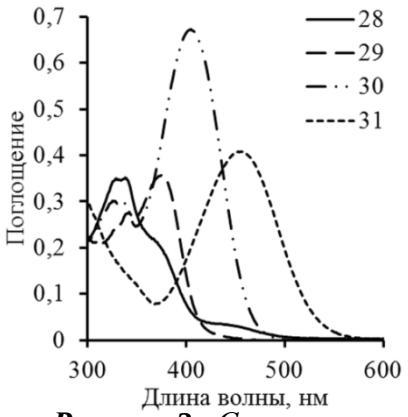

Рисунок 2 *- Спектры поглощения соединений* ***28–31*** *в хлороформе (C = 2·10^{-5} M)*

Показано, что присутствие более электроноакцепторного 2-(1*H*-пиррол-1-ил)пиримидинового фрагмента в соединениях **36–37** приводит к значительному увеличению квантового выхода люминесценции этих соединений (до 70 %) по сравнению с исходными 2-аминопиримидинами **28–30**, при этом для соединения **38** с более протяженной цепью сопряжения значение Φ_F составляет

лишь 55%. Кроме того, стоит отметить, что наибольшим значением молярного коэффициента поглощения характеризуется соединение **37** (Рис. 3).

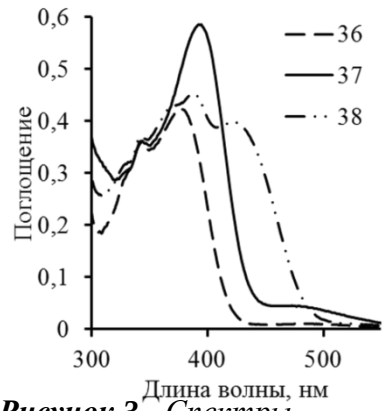

Рисунок 3 *- Спектры поглощения соединений **36–38** в хлороформе (C = 2·10^{-5} M)*

Сравнение спектров поглощения и испускания растворов соединений **28–43,** и спектров поглощения и испускания пленок, полученных из их растворов, показало, что спектры поглощения пленок демонстрируют незначительный сдвиг максимумов поглощения (~3-7 нм); в спектрах испускания пленок большинства соединений величина сдвига достигает 15-35 нм. Однако для 2-амино-4,6-дизамещенного пиримидина **28** и 2-(1*H*-пиррол-1-ил)пиримидина **37** длины волн максимумов испускания растворов и пленок совпадают (**28**: $\lambda_{solution}^{em}$ = 509 нм, λ_{film}^{em} = 509 нм; **37**: $\lambda_{solution}^{em}$ = 477 нм, λ_{film}^{em} = 478 нм).

В процессе проведения исследования электрохимических свойств синтезированных соединений **20–43** методом циклической вольтамперометрии установлено, что такие соединения обладают достаточно глубоким уровнем HOMO (~-5.1 − -5.5 эВ), при этом значение уровня LUMO уменьшается в ряду халкон→2-аминопиримидин→2-(1*H*-пиррол-1-ил)пиримидин, т.е. параллельно увеличению электроноакцепторных свойств центрального фрагмента. Для всех синтезированных соединений ширина запрещенной зоны (E_g^{el}) составила менее 2 эВ. Наименьшим значением электрохимической ширины запрещенной зоны характеризуются 2-(1*H*-пиррол-1-ил)пиримидины **36-38** (**36**: E_g^{el} = 1.36 эВ; **37**: E_g^{el} = 1.26 эВ; **38**: E_g^{el} = 1.09 эВ), а также соединения, содержащие фенотиазиновый фрагмент (**24**: E_g^{el} = 1.16 эВ; **25**: E_g^{el} = 1.19 эВ; **32**: E_g^{el} = 1.14 эВ; **33**: E_g^{el} = 1.14 эВ).

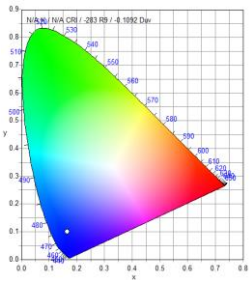

Рисунок 5 *- Цветовой график CIE*

Тестовый образец органического светодиода «гость-хозяин», созданного на основе 2-амино-4-[4-(9Н-карбазол-9-ил)фенил]-6-[4-(диметиламино)фенил]пиримидина **28** получен в Университете штата Луизиана г. Батон-Руж (США) (Рис. 4). Соединение использовано в излучающем слое в качестве допанта к N,N'-бис(нафталин-1-ил)-N,N'-бис(фенил)бензидину (NPB), нанесенному на электропроводящую подложку ITO, покрытую дырочно-проводящим слоем

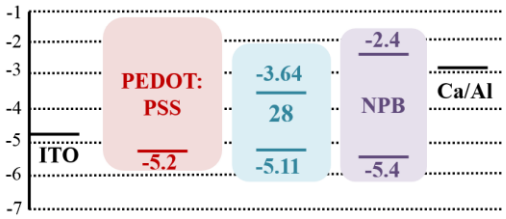

Рисунок 4 *- Структура светоизлучающего устройства, созданного на основе 2-аминопиримидина **28***

PEDOT:PSS (смесь поли-3,4-этилендиокситиофена и поли-4-стирол сульфоната) (Рис. 4). Исследование электролюминесценции полученного устройства показало глубокое синее свечение (Рис.5).

2.2 D-π-A хромофоры, содержащие дицианоэтиленовый фрагмент

Получены сопряженные системы, пригодные для использования их в качестве материалов для органических солнечных батарей с объемным гетеропереходом. Известно, что для высокой эффективности работы солнечной батареи используемые соединения должны обладать узкой шириной запрещенной зоны (порядка 1.6-2.0 эВ), высоким значением коэффициента молярного поглощения (>30000 л/моль·см), большим значением Сдвига Стокса (> 100 нм), а также важным параметром является энергия HOMO молекулы этого соединения, значение которой должно быть порядка -5.5 эВ. Поэтому разработка новых подходов к синтезу материалов с целью улучшения их основных фотоэлектрических параметров, а значит и улучшения эффективности работы самого устройства, созданного на их основе, является одной из важных задач, решаемых в процессе создания устройств органической электроники.

2.2.1 Синтез и исследование фотофизических и электрохимических свойств D-π-A хромофоров, содержащих дицианоэтиленовый фрагмент

Основной стратегией молекулярного дизайна органических структур, используемых в качестве материалов для органических солнечных батарей с объемным гетеропереходом, является введение в структуру соединения электронодонорного фрагмента (D), связанного с электроноакцепторной дицианоэтиленовой группой (A) через π-спейсер, который, в большинстве случаев, представляет собой незамещенное или замещенное тиофеновое кольцо. В работе предложен альтернативный палладий-катализируемым реакциям метод введения тиофенового или битиенильного линкера в структуру соединения, который представляет собой реакцию Вильсмейера-Хаака-Арнольда, протекающую в две стадии (Схема 8).

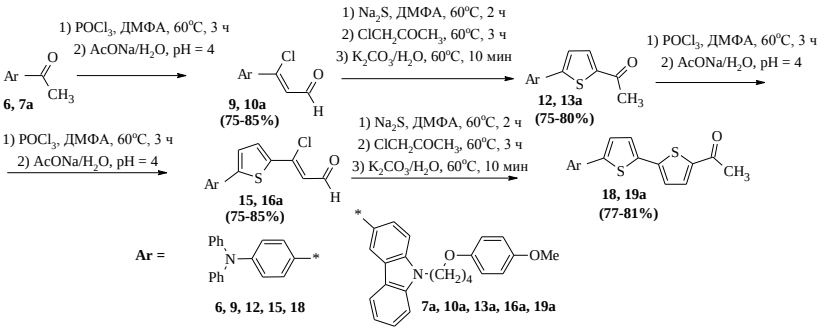

Схема 8

Взаимодействие метилкетонов **6**, **7а**, **12**, **13а**, **18**, **19а** с малонодинитрилом в бензоле в присутствии каталитических количеств ацетата аммония и уксусной кислоты приводило к образованию соответствующих 2-(1-арилэтилиден)малонодинитрилов **44−49** (Схема 9).

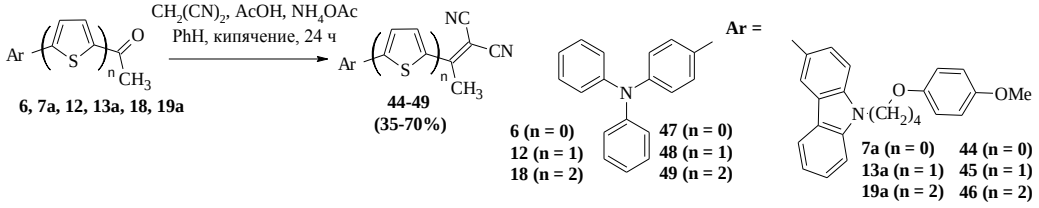

Схема 9

Изучены оптические и электрохимические свойства синтезированных D-π-A хромофоров **44−49**, содержащих дицианоэтиленовый фрагмент (Рис. 6). Стоит отметить, что длинноволновые максимумы поглощения для растворов соединений **45**, **46**, **48** и **49** в хлороформе характеризуются высоким значением молярного коэффициента поглощения (ε~30000 л/моль·см), причем наибольшим значением *ε* характеризуются соединения **45**, **46**, содержащие N-[4-(4-метоксифенокси)бутил]карбазольный фрагмент (**45**: ε = 33510 л/моль·см; **46**: ε = 33730 л/моль·см).

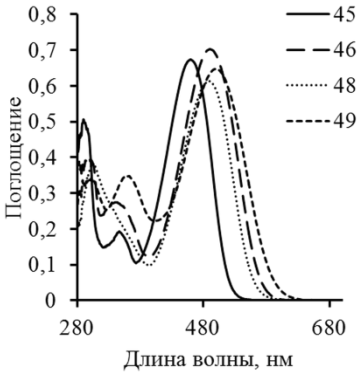

Рисунок 6 *- Спектры поглощения соединений* ***45-46,48-49*** *($CHCl_3$,C=2·10^{-5} M)*

Для всех полученных соединений наблюдаются высокие значения сдвигов Стокса. Наиболее высокие значения найдены для соединений **46**, **48** и **49** (**46**: Δλ = 140 нм; **48**: Δλ = 130 нм; **49**: Δλ = 160 нм). В случае структур, содержащих фрагмент трифениламина, это объясняется, прежде всего, тем, что данные соединения склонны при возбуждении молекулы образовывать скрученные конформации, за счет чего часть энергии затрачивается на геометрическую релаксацию. Большое значение сдвига Стокса, найденное для соединения **46**, связано, скорее всего, с большими структурными перестройками, возникающими в возбужденном состоянии молекулы за счет присутствия в структуре молекулы длинноцепочечного 4-(4-метоксифенокси)алкильного заместителя. Следует отметить, что большие значения сдвига Стокса выгодны для использования таких соединений в качестве материалов для солнечных батарей, поскольку данный параметр позволяет снизить нежелательное самопоглощение.

На основании данных, полученных в результате электрохимического окисления соединений **44−49**, установлено, что такие структуры обладают

достаточно глубокими уровнями HOMO (**45**: E_{HOMO} = -5.68 эВ; **46**: E_{HOMO} = -5.34 эВ; **48**: E_{HOMO} = -5.32 эВ; **49**: E_{HOMO} = -5.25 эВ), значения которых ниже порога окисления на воздухе (около –5.2 эВ), что в свою очередь обеспечивает хорошую стабильность молекул на воздухе, а также увеличение потенциала разомкнутой цепи (V_{oc}) солнечной батареи.

2.3 Биполярные гетероциклические системы, включающие 1,2,4-оксадиазольный фрагмент

В настоящее время еще одним направлением в области органической электроники является синтез биполярных структур для создания на их основе материалов, используемых в фосфоресцирующих светоизлучающих диодах (PhOLEDs). Для высокой эффективности их работы к органическим соединениям предъявляется ряд требований. Эти соединения должны: *i*) иметь высокое значение энергии триплетного возбужденного состояния (E_T) для передачи энергии фосфоресцирующему допанту (E_T>2.8 эВ для синих PhOLEDs и E_T = 2.2-2.8 эВ для красных и зеленых PhOLEDs); *ii*) обладать одновременно и дырочной, и электронной проводимостью для баланса заряда в излучающем слое; *iii*) иметь высокую температуру стеклования. Решением данных задач является использование в качестве хозяина биполярной органической молекулы, содержащей электронодонорные и электроноакцепторные фрагменты. Однако следует учитывать тот факт, что в результате эффективного внутримолекулярного переноса заряда происходит снижение энергии триплетного возбужденного состояния. Поэтому основной стратегией молекулярного дизайна биполярных материалов является прерывание цепи сопряжения. Введение в структуру молекулы 1,2,4-оксадиазольного кольца представляет собой один из вариантов снижения донорно-акцепторного взаимодействия между структурными единицами молекулы. Большое количество работ направлено на получение 3,5-дизамещенных 1,2,4-оксадиазолов, содержащих одинаковые (гет)ароматические заместители. Введение разных фрагментов нарушает симметрию системы и приводит к существенным изменениям свойств получаемых молекул.

2.3.1 Синтез и исследование фотофизических и электрохимических свойств 3,5-дизамещенных 1,2,4-оксадиазолов

Среди большого многообразия синтетических методов получения 1,2,4-оксадиазольного кольца в рамках работы был выбран подход, включающий в себя получение амидоксимов и их последующее ацилирование. Синтез исходного 9-этил-9*H*-карбазол-3-карбальдегида **50** включает в себя непосредственное проведение реакции Вильсмейера-Хаака в среде хлорбензола (Схема 10). 5-(9-Этил-9*H*-карбазол-3-ил)тиофен-2-карбальдегид **53** получен в

трехстадийным методом, включающим в себя последовательное проведение реакции ацилирования и реакции Вильсмейера-Хаака-Арнольда, протекающую в две стадии (Схеме 10).

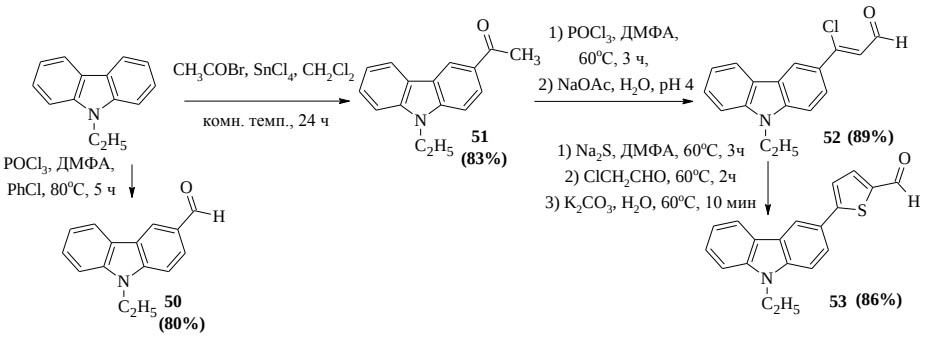

Схема 10

Карбонитрилы **54**, **55** получены окислением соответствующих карбальдегидов **50** и **53** системой йод-аммиак (25%) (Схема 11). Нуклеофильным присоединением гидроксиламина, полученного действием свежеприготовленного бутилата натрия на солянокислый гидроксиламин, к соответствующим карбонитрилам **54**–**55** были синтезированы амидоксимы **56**–**57**. Их дальнейшее взаимодействие с хлорангидридом 2-тиофенкарбоновой кислоты приводило к замыканию 1,2,4-оксадиазольного цикла с образованием соединений **58**–**59** (Схема 11).

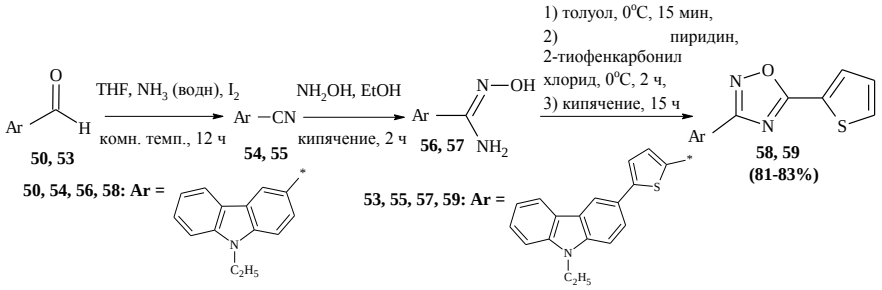

Схема 11

С целью предотвращения в процессе работы устройства возможного окисления карбазольного ядра, входящего в состав его излучающего слоя, получены биполярные структуры, содержащие 3,6-дизамещенный N-алкилкарбазол, на основе 3,6-диацетилкарбазола **61** и 3,6-карбазолдикарбальдегида **60**. На Схеме 12 представлен синтез исходных дикарбонитрилов **64**, **65**. Для получения 5,5′-(9-этил-9*H*-карбазол-3,6-диил)дитиофен-2-карбонитрила **65** выполнена последовательность четырех реакций, состоящая из первоначального ацилирования N-этилкарбазола по его третьему и шестому положениям, последующего проведения реакции Вильсмейера-Хаака-Арнольда и окисления дикарбальдегида **63** системой йод-аммиак (25%) (Схема 12).

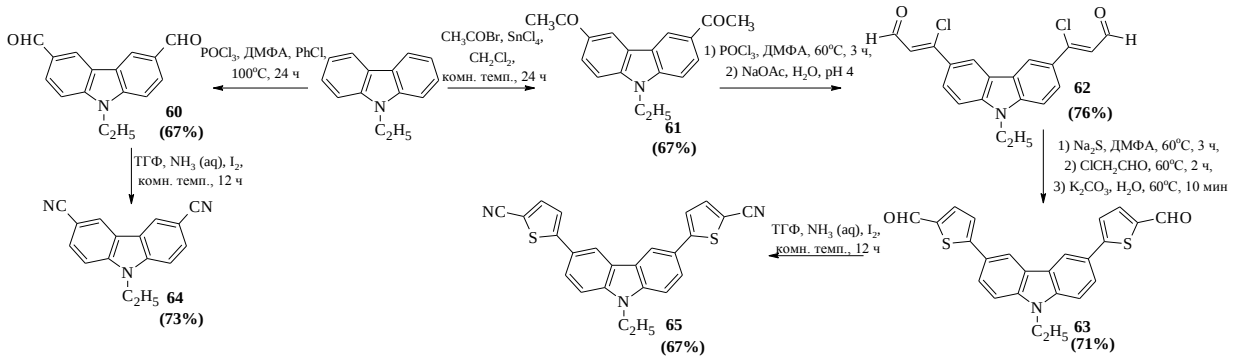

Схема 12

Соединения **68−70** получены двустадийным методом, представленном на Схеме 13.

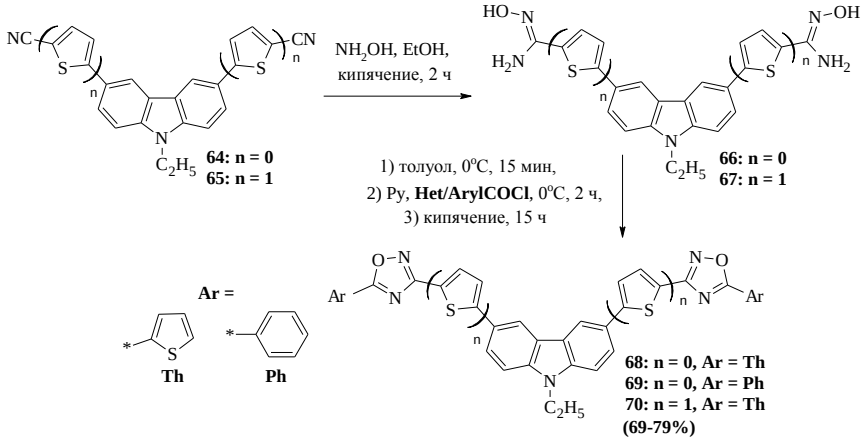

Схема 13

Оптические свойства соединений **58, 59, 68–70** исследованы для растворов этих соединений в сухом дихлорметане при комнатной температуре с помощью электронной спектроскопии. На примере сравнения несимметричного соединения **58** с ранее описанным 3,5-дитиенил-1,2,4-оксадиазолом показано, что замена одного тиофенового фрагмента на N-этилкарбазольный приводит к появлению двух дополнительных максимумов поглощения (λ_{max}^{abs}= 333, 351 нм). По сравнению с несимметричным 9-этил-3-[5-(тиофен-2-ил)-1,2,4-оксадиазол-3-ил]-9*H*-карбазолом **58** его симметричный аналог (**68**) поглощает и испускает в более коротковолновой области спектра (**58**: λ_{max}^{abs}= 300, 331, 348 нм, λ_{max}^{em}= 371, 443 нм; **68**: λ_{max}^{abs}= 255, 286 нм, λ_{max}^{em}= 375 нм), что приводит к увеличению ширины запрещенной зоны. Замена терминальных тиофеновых фрагментов в **68** на бензольные кольца практически не влияет на фотофизические свойства соединений.

Для предварительной оценки значения энергии триплетного возбужденного состояния (E_T) в рамках работы проведены квантово-

химические расчеты, результаты которых показали, что наиболее перспективными с точки зрения использования соединений в качестве материалов для PhOLED синего излучения являются структуры **58** (E_T = 2.68 эВ), **68** (E_T = 2.68 эВ) и **69** (E_T = 2.84 эВ).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Взаимодействием α,β-непредельных кетонов, содержащих определенные терминальные электронодонорные фрагменты (карбазол, фенотиазин, диметиламино- или дифениламино-группы), с сернокислым гуанидином и последующим окислением промежуточных продуктов реакции перекисью водорода синтезирована серия новых 4,6-дизамещенных 2-аминопиримидинов, функциализация которых позволила получить 2-(1*H*-пиррол-1-ил)пиримидины, характеризующиеся высокими значениями молярного коэффициента поглощения и квантового выхода флуоресценции. Стоит отметить, что характер изменения данных параметров во многом определяется природой центрального электроноакцепторного фрагмента, а не длиной цепи сопряжения и характером электронодонорных заместителей.
2. Одновременное присутствие в структуре 4,6-дизамещенного 2-аминопиримидина **28** таких терминальных фрагментов как диметиламиногруппа и карбазол, связанных с центральным электроноакцепторным кольцом через фенильный π-спейсер, позволило использовать его в структуре излучающего слоя в качестве допанта к NPB и получить органический светодиод, исследование электролюминесценции которого показало глубокое синее свечение.
3. Реакцией Вильсмейера-Хаака-Арнольда синтезирована серия новых метилкетонов, содержащих один или два тиофеновых фрагмента в качестве π-спейсера. Введение в структуру этих молекул дициановиниленового фрагмента способствовало получению push-pull хромофоров D-π-A-типа, представляющих интерес с точки зрения использования в качестве материалов для солнечных батарей с объемным гетеропереходом. Экспериментально показано, что преимуществами таких соединений является высокое значение сдвига Стокса (130-160 нм), а также большое значение коэффициента молярного поглощения (~30000 л/моль·см). Кроме того синтезированные соединения характеризуются глубокими уровнями HOMO (-5.3 − -5.5 эВ) ниже порога окисления на воздухе, что в свою очередь обеспечивает хорошую стабильность молекул на воздухе.
4. Реакцией О-ацилирования амидоксимов хлорангидридами карбоновых кислот с последующим проведением внутримолекулярной циклодегидратации синтезированы новые несимметричные и симметричные 1,2,4-оксадиазолы, ряд из которых обладает высоким значением энергии триплетного возбужденного

состояния (2.7-2.8 эВ) и может быть использован в качестве материалов для фосфоресцирующих органических светоизлучающих диодов.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования. Представленные в рамках диссертационной работы соединения, методы синтеза которых заключаются в формировании ароматических гетероциклических фрагментов заранее заданной структуры непосредственно в ходе проведения реакции, представляют интерес с точки зрения возможного дальнейшего использования этих соединений в качестве материалов для органической электроники. Исследование взаимосвязи структуры таким образом синтезированных соединений с их фотофизическими и электрохимическими свойствами позволяет осуществлять целенаправленный синтез новых хромофоров с заданными свойствами.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

Статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК

1. **Selivanova, D. G.** (**Slobodinyuk, D. G.**). New electroactive asymmetrical chalcones and therefrom derived 2-amino-/2-(1H-pyrrol-1-yl)pyrimidines, containing an N-[ω-(4- methoxyphenoxy)alkyl]carbazole fragment: synthesis, optical and electrochemical properties / D. G. Selivanova (D. G. Slobodinyuk), A. A. Gorbunov, O. A. Mayorova, A. N. Vasyanin, I. V. Lunegov, E. V. Shklyaeva, G. G. Abashev // Beilstein J. Org. Chem. – 2017. – Vol. 13. – P. 1583–1595 (1.41 п.л./ 0.35 п.л.). (Scopus, Web of Science).

2. Бакиев, А. Н. Новые тиофенсодержащие push-pull хромофоры, включающие карбазольный и трифениламиновый фрагменты: исследование оптических и электрохимических свойств / А. Н. Бакиев, **Д. Г. Селиванова** (**Д. Г. Слободинюк**), И. В. Лунегов, А. Н. Васянин, О. А. Майорова, А. А. Горбунов, Е. В. Шкляева, Г. Г. Абашев // ХГС. – 2016. – Т. 52. – Вып. 6. – С. 379−387 (0.81 п.л./ 0.20 п.л.). (Scopus).

3. **Селиванова, Д.Г.** (**Слободинюк, Д.Г.**). Синтез push-pull хромофоров, включающих N-[4-(4- метоксифенокси)бутил]карбазольный фрагмент / Д.Г. Селиванова (Д.Г. Слободинюк), О.А. 23 Майорова, Е.В. Шкляева, Г.Г. Абашев // ЖОрХ. – 2015. – Т.51.− Вып. 5. – С. 751−755 (0.44 п.л./ 0.11 п.л.).

4. **Селиванова, Д.Г.** (**Слободинюк, Д.Г.**). Новые тиофен- и фенотиазинсодержащие халконы: синтез, оптические и электрохимические свойства / Д.Г. Селиванова (Д.Г. Слободинюк), Е.В. Шкляева, Т.В. Шаврина, Г.Г. Абашев // ЖОрХ. – 2014. – Вып. 50. – Т.8. – С. 1228−1231 (0.35 п.л./ 0.09 п.л.).

Тезисы докладов и другие публикации

5. **Selivanova, D. G.** (**Slobodinyuk, D. G.**). Synthesis, optical and electrochemical study of bipolar heterocyclic systems, including 1,2,4-oxadiazole moiety / D. G. Selivanova (D. G. Slobodinyuk), O. A. Mayorova, A. A. Gorbunov, A. N. Vasyanin, M. V. Dmitriev, E. V. Shklyaeva, G. G. Abashev // Org. Photonics Photovolt. – 2016. – Vol. 4. – P. 35−43 (0.78 п.л./ 0.15 п.л.).

6. Соснин, Е.А. Создание новых материалов для молекулярной электроники – органических светодиодов, полевых транзисторов, солнечных батарей и электрохромных устройств / Е.А. Соснин, Е.А. Игнатенко, В.А. Романова, И.В. Осоргина, **Д.Г. Селиванова** (**Д.Г. Слободинюк**), Е.В. Шкляева, Г.Г. Абашев // Вестник ПНЦ УрО РАН. – 2013. – Вып. 3. – С. 42−59 (0.17 п.л./ 0.03 п.л.).

7. **Селиванова, Д.Г.** (**Слободинюк, Д.Г.**) Хромофоры для сенсибилизированных красителем солнечных батарей (DSSCs) (обзор литературы) / Д.Г. Селиванова (Д.Г. Слободинюк), Е.В. Шкляева, Г.Г. Абашев // Вестник Пермского Университета. – 2013. − Вып. 4. − Т. 16. − С. 74−96 (0.95 п.л./ 0.32 п.л.).

8. **Селиванова, Д.Г.** (**Слободинюк, Д.Г.**). Синтез и исследование оптических, электрохимических и электролюминесцентных свойств 2,4,6-тризамещенных пиримидинов как потенциальных материалов для органических светоизлучающих диодов / Д.Г. Селиванова (Д.Г. Слободинюк), С. Г. Юм, Е.Е. Нестеров, Е.В. Шкляева, Г.Г. Абашев // Тезисы докладов Международной научной конференции, посвященной 100-летию кафедры органической химии ПГНИУ «От синтеза полиэтилена до стереодивергентности: Развитие химии за 100 лет», Пермь. – 2018. − С. 187−188 (0.18 п.л./ 0.04 п.л.).

9. **Селиванова, Д.Г.** (**Слободинюк, Д.Г.**). Синтетические подходы к получению новых сопряженных структур, содержащих различные карбо- и гетероциклические фрагменты, с целью создания на их основе материалов для органической электроники / Д.Г. Селиванова (Д.Г. Слободинюк), Е.В. Шкляева, Г.Г. Абашев // Тезисы V Всероссийской конференции с международным участием «Енамины в органическом синтезе», посвященной 100-летию со дня рождения профессора В.С. Шкляева, Пермь. – 2017. − С. 80 (0.03 п.л./ 0.01 п.л.).

10. **Selivanova, D.G.** (**Slobodinyuk, D.G.**). Synthesis, optical and electrochemical study of new bipolar heterocyclic systems, including 1,2,4-oxadiazole moiety / D.G. Selivanova (D.G. Slobodinyuk), O.A. Mayorova, A.A. Gorbunov, A.N. Vasyanin, E.V. Shklyaeva, G.G. Abashev. // 24 Proceedings of 13th International Conference on Organic Electronics – 2017 (ICOE2017), Saint Petersburg. – 2017. − P.157 (0.06 п.л./ 0.01 п.л.).

11. **Selivanova, D.** (**Slobodinyuk, D.**). Synthesis, optical and electrochemical properties of new πconjugated systems, containing prop-2-en-1-one, 2-

aminopyrimidine and 2-(1Hpyrrol-1-yl)pyrimidine moieties / D. Selivanova (D. Slobodinyuk), A. Gorbunov, O. Mayorva, I. Lunegov, E. Shklyaeva, G. Abashev // Proceedings of 3rd International Fall School on Organic Electronics – 2016 (IFSOE 2016), Moscow region, Istra district, Kostrovo, Russian Federation. – 2016. – P. 63 (0.06 п.л./ 0.01 п.л.).

12. **Селиванова, Д.Г. (Слободинюк, Д.Г.)**. Химические превращения сопряженных 4,6- дизамещенных 2-аминопиримидинов для получения материалов органической электроники / Д.Г. Селиванова (Д.Г. Слободинюк), И. М. Александров, Е.В. Шкляева, Г.Г. Абашев // Тезисы докладов V Международной конференции «Техническая химия. От теории к практике», Пермь. – 2016. − С. 117 (0.04 п.л./ 0.01 п.л.).

13. **Selivanova, D. (Slobodinyuk, D.)**. New Electroactive 2-(1H-Pyrol-1-yl)pyrimidines Containing Chromophore moieties: Synthesis, Optical and Electrochemical Properties / D. Selivanova (D. Slobodinyuk), A. Gorbunov, O. Mayorva, I. Lunegov, E. Shklyaeva, G. Abashev // Proceedings of 11th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets, Bad-Gogging, Germany. – 2015. − PII-24 (0.06 п.л./ 0.01 п.л.).

14. **Селиванова, Д.Г. (Слободинюк, Д.Г.)**. Синтез push-pull хромофоров, включающих N-[4-(4- метоксифенокси)бутил]карбазольный фрагмент / Д.Г. Селиванова (Д.Г. Слободинюк), Е.В. Шкляева, Г.Г. Абашев // Тезисы докладов IV Международной конференции «Техническая химия. От теории к практике», Пермь. – 2014. − С. 149 (0.04 п.л./ 0.01 п.л.).

15. **Селиванова, Д.Г. (Слободинюк, Д.Г.)**. Синтез push-pull хромофоров, включающих тиофеновый и дицианэтиленовый фрагменты / Д.Г. Селиванова (Д.Г. Слободинюк), Е.В. Шкляева Г.Г. Абашев // Тезисы третьей всероссийской (с международным участием) научной конференции «Успехи синтеза и комплексообразования», Москва. – 2014. − С. 81 (0.06 п.л./ 0.02 п.л.).

16. **Селиванова, Д.Г. (Слободинюк, Д.Г.)**. Новые тиофен-, карбазол-, пиррол- и пиримидинсодержащие хромофоры / Д.Г. Селиванова (Д.Г. Слободинюк), Е.В. Шкляева, Г.Г. Абашев // Тезисы III международной научной конференции «Новые напровления в химии гетероциклических соединений», Пятигорск. – 2013. − С. 268 (0.03 п.л./ 0.01 п.л.).

17. **Селиванова, Д.Г. (Слободинюк, Д.Г.)**. Новые push-pull хромофоры, включающие тиофеновые, карбазольные, пиримидиновые фрагменты / Д.Г. Селиванова (Д.Г. Слободинюк), Е.В. Шкляева. Г.Г. Абашев // Тезисы VII Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев-2013», Санкт-Петербург. −2013. − С. 94−96 (0.15 п.л./ 0.05 п.л.).