

## Реакции кросс-сочетания Сузуки 4,7-дибром[1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридина – путь к новым компонентам солнечных батарей

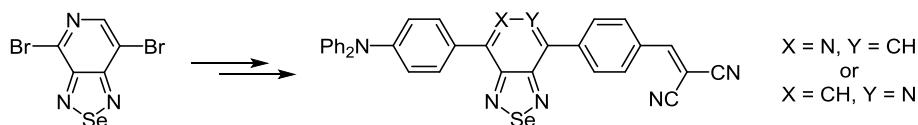
Екатерина А. Князева<sup>1,2</sup>, Тимофей Н. Чмовж<sup>1</sup>, Ольга О. Устименко<sup>1,3</sup>,  
Герман Р. Чхетиани<sup>1,3</sup>, Инна С. Палева<sup>1</sup>, Лидия С. Константинова<sup>1,2</sup>,  
Людмила В. Михальченко<sup>1</sup>, Олег А. Ракитин<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup> Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,  
Ленинский пр., 47, Москва 119991, Россия; e-mail: orakitin@ioc.ac.ru

<sup>2</sup> Научно-образовательный центр "Нанотехнологии"  
Южно-Уральского государственного университета,  
пр. В. И. Ленина, 76, Челябинск 454080, Россия; e-mail: rakitino@susu.ac.ru

<sup>3</sup> Лицейско-гимназический комплекс на Юго-Востоке (Московский химический лицей 1303),  
Таможенный пр., 4, Москва 111033, Россия; e-mail: yuliya-sun@mail.ru; germanchkh@inbox.ru

Поступило 11.11.2016  
Принято 6.12.2016



Исследованы реакции кросс-сочетания Сузуки 4,7-дибром[1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридина и впервые синтезированы фотосенсибилизаторы на основе [1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридиновой системы. Изучены оптические и электрохимические свойства полученных красителей, которые удовлетворяют требованиям, предъявляемым к используемым в качестве фотосенсибилизаторов материалам, и могут применяться при создании органических солнечных батарей.

**Ключевые слова:** [1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридин, кросс-сочетание Сузуки, фотосенсибилизаторы.

Солнечный свет является одним из основных и неиссякаемых (по крайней мере, на период в несколько миллиардов лет) источников энергии, поэтому поиск путей преобразования солнечной энергии в электричество с помощью voltaических устройств привлекает внимание огромного количества ученых разных специальностей. Широко известны солнечные батареи на основе кристаллического кремния; эффективность преобразования энергии (важнейшая характеристика фотовольтаического устройства) достигает в них 24.7%.<sup>1</sup> Однако применение этих устройств сдерживается их высокой ценой и трудностями технологического плана, например в производстве тонкопленочных фотопреобразователей.

Одной из наиболее перспективных альтернатив кремниевым и другим неорганическим преобразователям солнечной энергии являются органические солнечные батареи, которые имеют ряд преимуществ перед кремниевыми аналогами.<sup>2,3</sup> Во-первых, у органических солнечных батарей существенно более низкая цена, а производство фотовольтаических устройств на

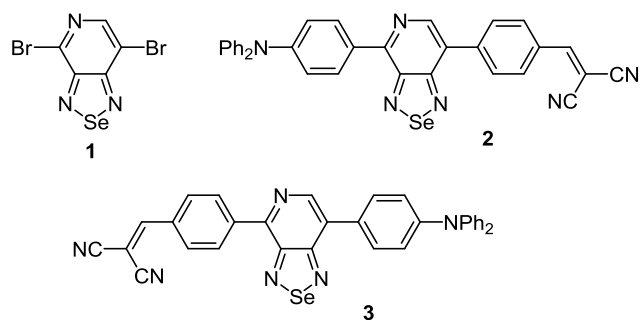
их основе не отличается сложностью. Во-вторых, свойства органических полупроводников обеспечивают гарантийный срок эксплуатации устройств порядка 10–20 лет. В-третьих, способность органических фотовольтаических материалов к образованию наноконструкций позволяет достичь необходимой морфологии активного слоя и большей адаптируемости к форме и габаритам фотовольтаического устройства, что дает возможность создавать тонкопленочные панели больших размеров, которые необходимы для решения ряда задач гелиоэнергетики.

Существует несколько типов органических фотовольтаических структур. Среди них наиболее эффективными являются так называемые структуры с объемным гетеропереходом, когда фрагменты донора и акцептора находятся в одном фотоактивном слое и формируют трехмерные взаимопроникающие наноразмерные сети из доменов с дырочной и электронной проводимостью, в которых эффективно осуществляется генерация и транспорт носителей зарядов к электродам. В мире широко ведутся поиски материалов,

удовлетворяющих этим требованиям. Одной из наиболее перспективных групп такого рода соединений являются структуры как полициклического, так и полимерного характера, содержащие бензо-1,2,5-тиадиазольный цикл.<sup>4,5</sup> Однако исследования последних лет показали, что соединения данного класса практически исчерпали возможности своего развития. Проведенные в 2014–2015 гг. квантово-механические расчеты продемонстрировали, что наиболее перспективным направлением исследований в данной области является переход к более акцепторным гетероциклическим блокам, например к [1,2,5]халькогенадиазолопиридиновым, входящим в состав как полициклических структур типа донор–акцептор–акцептор, так и полимерных молекул.<sup>6,7</sup> Важным обстоятельством является тот факт, что для получения структур обоих типов необходимо использовать одни и те же строительные блоки – 4,7-дибромпроизводные [1,2,5]халькогенадиазолопиридинов, в том числе недавно синтезированный 4,7-дибром[1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридин (1).<sup>8</sup> Следует отметить, что это соединение было ранее использовано в синтезе только полимерных молекул.<sup>8,9</sup>

Среди 4,7-дибромпроизводных [1,2,5]халькогенадиазолопиридинов реакциях кросс-сочетания интенсивно исследуется лишь 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-с]пиридин.<sup>10–16</sup> Из соединений на его основе особое внимание привлекают системы, в которых акцепторный тиадиазолопиридиновый компонент (А), выступающий в виде спейсера, дополняют присоединенные к нему донорные (D) и π-акцепторные (π-А) части (конфигурация D–А–π-А).<sup>17</sup>

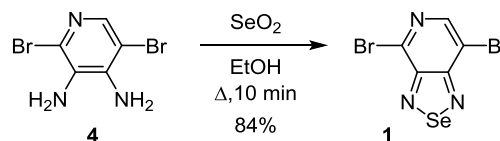
Целью настоящей работы является изучение реакций кросс-сочетания 4,7-дибром[1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридина и синтез на его основе молекул с конфигурацией D–А–π-А, которые могли бы представлять интерес как компоненты солнечных батарей. В качестве донорного компонента нами был исследован трифениламин, поскольку он обладает хорошей дырочной проводимостью, а в качестве π-акцепторного – бензилиденмалонитрил. Для изучения влияния положения азота в пиридиновом цикле селенадиазолопиридина по отношению к донорному и акцепторному участкам на свойства конечного продукта мы синтезировали оба изомера 2 и 3 (рис. 1).



**Рисунок 1.** 4,7-Дибром[1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридин 1 и целевые структуры красителей 2, 3.

В литературе описан метод получения 4,7-дибром[1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридина (1) реакцией 2,5-дибромпиридин-3,4-диамина (4) с двуокисью селена в смеси этанола с водой, выход конечного продукта составил 67%.<sup>8</sup> Нами показано, что при кратковременном кипячении реакционной смеси в этаноле удастся повысить выход целевого продукта до 84% (схема 1).

#### Схема 1

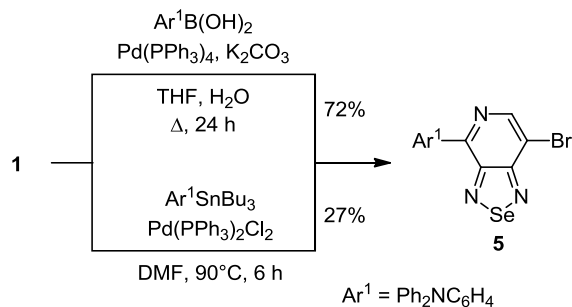


Согласно литературным данным,<sup>10</sup> двумя основными методами замещения атомов брома на арильные группы являются реакция с арилбороновыми кислотами (реакция Сузуки) и реакция с триалкиларилстаннатами (реакция Стилле). Нами была исследована реакционная способность 4,7-дибром[1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридина (1) в реакциях с 4-(дифениламино)фенилбороновой кислотой и *N,N*-дифенил-4-(трибутилстаннил)анилином в условиях, которые были ранее использованы в реакциях 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-с]пиридина.<sup>18</sup> Оказалось, что в обоих случаях происходит образование моноарильного продукта 5, однако реакция Сузуки проходит с гораздо более высоким выходом (72%), чем реакция Стилле (27%) (схема 2). Поэтому в дальнейших реакциях кросс-сочетания было решено использовать только метод Сузуки.

Ранее было показано, что реакции кросс-сочетания Сузуки и Стилле с 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-с]пиридином происходят предпочтительно по более электронодефицитному положению 4, ближайшему к пиридиновому атому азота.<sup>19,20</sup> По этой причине во избежание образования продуктов дизамещения в реакциях кросс-сочетания 4,7-дибром[1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридин (1) и бороновые кислоты использовались в эквимольных соотношениях.

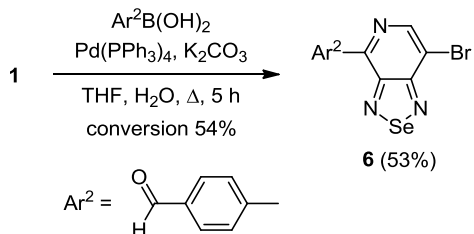
Исследование реакции 4,7-дибром[1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридина (1) с арилбороновой кислотой, содержащей в положении 4 бензольного цикла электроноакцепторную формильную группу, показало, что в этом случае реакция проходит гораздо медленнее –

#### Схема 2



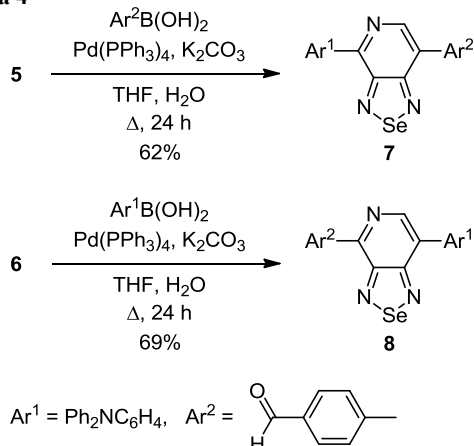
при пятичасовом кипячении реакционной смеси конверсия достигает 54%, при этом продукт кросс-сочетания **6** образуется с выходом 53% (98% в расчете на вступившее в реакцию исходное соединение **1**, схема 3). При более длительном (24-часовом) кипячении накопления целевого продукта **6** не происходит, и при незначительном увеличении конверсии (до 70%) выход соединения **6** в расчете на прореагировавший селенадиазол **1** уменьшался до 41%.

## Схема 3



Синтезированные монобромпроизводные **5** и **6** были введены в реакции кросс-сочетания с 4-формилбороновой и 4-(дифениламино)фенилбороновой кислотами соответственно в условиях, аналогичных кросс-сочетанию 4,7-дибром[1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридина (**1**). Оказалось, что в обоих случаях реакция заканчивается при кипячении реакционной смеси в тетрагидрофуране в течение 24 ч; выходы продуктов бис-сочетания **7** и **8** составляли 62 и 69% соответственно (схема 4).

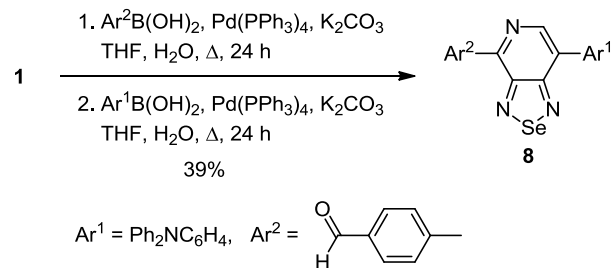
## Схема 4



На примере соединения **8** нами показана возможность получения продукта бис-замещения в однократном режиме без выделения промежуточного продукта монозамещения **5**. Суть процесса состоит в первоначальной реакции селенадиазолопиридина **1** с 4-формилбороновой кислотой в присутствии катализатора  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  и карбоната калия и последующей реакцией с 4-(дифениламино)фенилбороновой кислотой в тех же условиях (схема 5).

Однако этот метод имеет существенный недостаток: неполная конверсия исходного селенадиазолопиридина **1** на первой стадии приводит к образованию побочного продукта сочетания селенадиазолопиридина **1** и

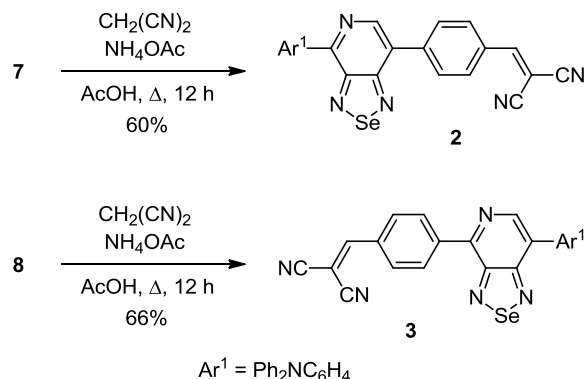
## Схема 5



4-формилбороновой кислоты, что осложняет процедуру очистки и уменьшает суммарный выход целевого соединения **8**.

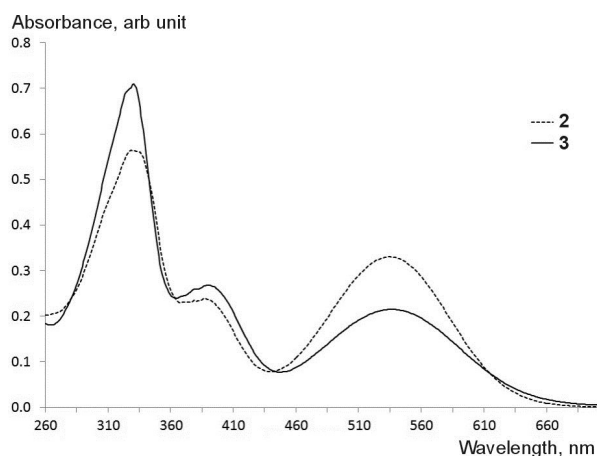
Для синтеза целевых молекул с конфигурацией D–A–π–A, которые содержат в качестве π-акцепторной составляющей бензиденмалонитрильную группу, соединения **7** и **8** были введены в реакцию Кнёвенагеля с малондинитрилом в присутствии катализатора конденсации – ацетата аммония. Показано, что в течение 12 ч происходит полное превращение исходных веществ и образование фотосенсибилизаторов **2** и **3** с выходами 60 и 66% соответственно (схема 6).

## Схема 6



Для того чтобы получить данные о влиянии [1,2,5]-селенадиазоло[3,4-с]пиридинового цикла на оптические свойства красителей, нами были записаны УФ спектры соединений **2** и **3** в растворах в хлористом метиле (1.72 · 10<sup>-5</sup> М). Полученные данные приведены на рис. 2 и в табл. 1.

Оказалось, что у обоих красителей близкие по значению полосы поглощения и коэффициенты экстинкции, что свидетельствует о том, что положение донорной и акцепторной частей в молекуле с конфигурацией D–A–π–A практически не влияет на спектр электронного поглощения. У обоих соединений **2** и **3** широкие и интенсивные полосы поглощения, покрывающие область от 300 до 700 нм. Коротковолновая полоса поглощения с максимумом 328–330 нм относится к π–π\*-переходам сопряженной системы, длинноволновая – 534–536 нм – к внутримолекулярному переносу заряда между триариламинной донорной частью и дициановинильной акцепторной частью молекулы.<sup>21–23</sup> Распространение спектра до 700 нм означает лучшую светопоглощающую способность исследованных соеди-

Рисунок 2. УФ спектры соединений 2 и 3, записанные в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

нений, что позволяет их считать перспективными материалами для фотовольтаики.

Для определения наличия сольватохромного эффекта был проведен анализ УФ спектров синтезированных соединений в растворителях различной полярности. Полученные данные приведены на рис. 3, 4 и в табл. 2, 3.

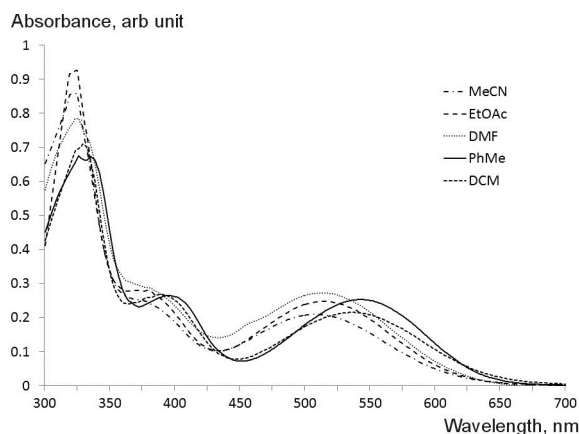


Рисунок 3. УФ спектры соединения 2, записанные в различных растворителях.

Таблица 2. УФ спектры красителя 2 в различных растворителях

Растворитель	Полоса поглощения, $\lambda_{\text{max}}$ , нм	Оптическая плотность, отн. ед.	Коэффициент экстинкции, $\epsilon$ , $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
MeCN	325	0.57629	33428
	506	0.29780	17274
EtOAc	323	0.61599	35730
	511	0.33414	19382
DMF	331	0.65119	3777
	506	0.28843	16730
PhMe	333	0.53818	31217
	526	0.32616	18919
DCM	328	0.56444	32740
	534	0.33027	19157

Таблица 1. УФ спектры красителей 2 и 3 в хлористом метиле

Соединение	Полоса поглощения, $\lambda_{\text{max}}$ , нм	Оптическая плотность, отн. ед.	Коэффициент экстинкции, $\epsilon$ , $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
2	328	0.56444	32740
	534	0.33027	19157
3	330	0.71021	41196
	536	0.21513	12479

При растворении в различных растворителях максимумы оптической плотности наблюдаются при различных длинах волн, что свидетельствует о том, что наблюдаемые электронные переходы напрямую зависят от среды. Значительный сдвиг максимумов полос поглощения, соответствующих внутримолекулярному переносу заряда между акцепторной и донорной частями молекул, доказывает наличие сольватохромного эффекта для обоих соединений. Значения длин волн в максимуме оптической плотности увеличиваются с уменьшением полярности растворителя: 506 и 508 нм в ацетонитриле и 526 и 543 нм в толуоле для красителей 2 и 3 соответственно. Значения коротковолновых полос поглощения при этом практи-

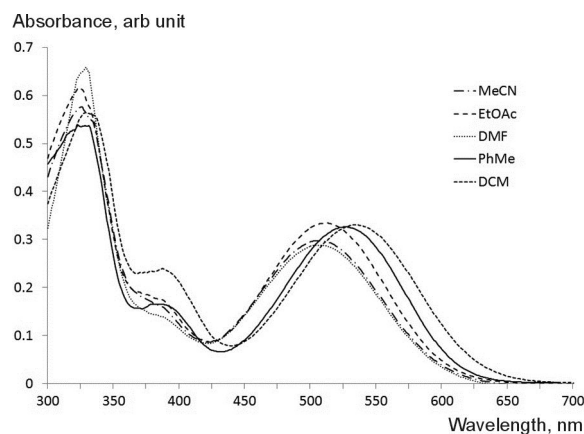
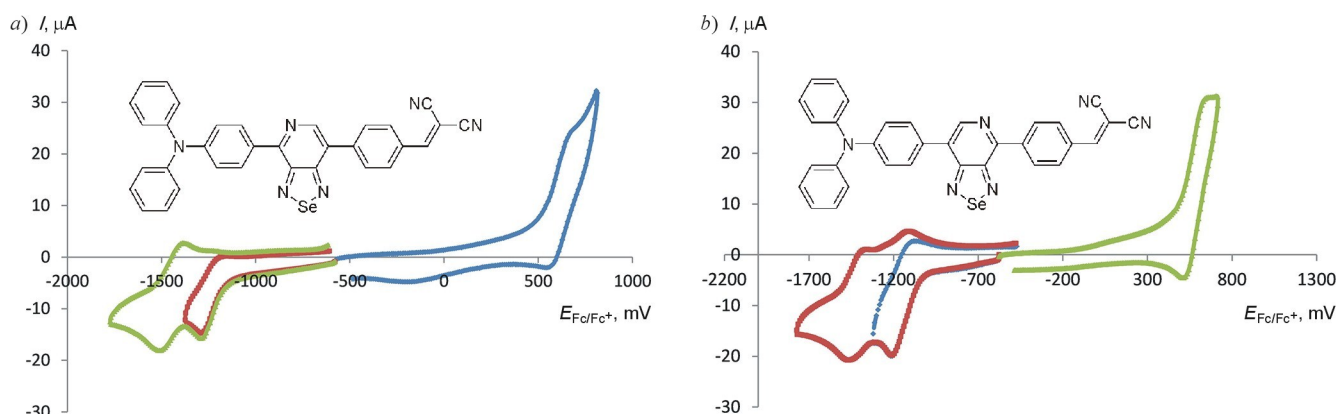


Рисунок 4. УФ спектры соединения 3, записанные в различных растворителях.

Таблица 3. УФ спектры красителя 3 в различных растворителях

Растворитель	Полоса поглощения, $\lambda_{\text{max}}$ , нм	Оптическая плотность, отн. ед.	Коэффициент экстинкции, $\epsilon$ , $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
MeCN	325	0.85799	49767
	508	0.20943	12148
EtOAc	325	0.92680	53759
	515	0.24757	14360
DMF	325	0.78514	45542
	513	0.27289	15829
PhMe	326	0.67608	39216
	543	0.25298	14674
DCM	330	0.71021	41196
	536	0.21513	12479



**Рисунок 5.** Циклические вольтамперограммы: (а) соединения **2** ( $2 \cdot 10^{-3}$  М) и (б) соединения **3** ( $3 \cdot 10^{-3}$  М) на платиновом электроде при скорости наложения потенциала  $1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$  в ДМФА, содержащем  $0.1 \text{ М}$   $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  в качестве фонового электролита.

**Таблица 4.** Данные ЦВА соединений **2** и **3** в ДМФА ( $0.1 \text{ М}$   $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ ) на платиновом электроде при скорости наложения потенциалов  $1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$

Соединение	$E_{\text{НКЭ}}^{\text{red}}$ , В ( $\Delta E_p$ , мВ)*	$E_{\text{НКЭ}}^{\text{ox}}$ , В ( $\Delta E_p$ , мВ)*	$E_{\text{Fc}}^{\text{red}}$ , В**	$E_{\text{Fc}}^{\text{ox}}$ , В**	$E_{\text{НВМО}}$ , эВ***	$E_{\text{ВЗМО}}$ , эВ***	$E_g$ , эВ* <sup>4</sup>
<b>2</b>	-0.74 (74)	1.08 (88)	-1.22	0.60	-3.58	-5.40	1.82
	-0.96 (70)		-1.44				
<b>3</b>	-0.66 (112)	1.05 (78)	-1.14	0.57	-3.96	-5.67	1.71
	-0.94 (61)		-1.41				

\*  $E_{\text{НКЭ}}^{\text{red}}$  и  $E_{\text{НКЭ}}^{\text{ox}}$  – формальные потенциалы пиков восстановления и окисления соединений относительно насыщенного каломельного электрода (НКЭ),  $\Delta E_p$  – разность потенциалов пиков окисления и восстановления редокс-системы.

\*\*  $E_{\text{Fc}}^{\text{red}}$  и  $E_{\text{Fc}}^{\text{ox}}$  – потенциалы пиков относительно обратимого потенциала окисления ферроцена,  $E_{\text{Fc/Fc}^+} = 0.48 \text{ В}$  относительно НКЭ.

\*\*\*  $E_{\text{НВМО}}$  и  $E_{\text{ВЗМО}}$  рассчитаны через  $E_{\text{Fc}}^{\text{red}}$  и  $E_{\text{Fc}}^{\text{ox}}$  согласно уравнениям (1) и (2).

\*<sup>4</sup>  $E_g$  – ширина запрещенной зоны,  $E_g = E_{\text{НВМО}} - E_{\text{ВЗМО}}$ .

чески не зависят от природы растворителя, что, вероятно, обусловлено конформационной подвижностью связей между донорными и акцепторными частями молекул, которая снижает влияние среды на  $\pi$ - $\pi^*$ -переходы в сопряженных системах.

Для оценки энергии граничных орбиталей для соединений **2** и **3** были использованы значения формальных потенциалов их окисления и восстановления, полученные методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Кривые ЦВА представлены на рис. 5.

Электровосстановление исследованных соединений **2** и **3** протекает в две квазиобратимые последовательные стадии. Вторая из этих стадий химически обратима даже при небольшой скорости развертки потенциала ( $\nu 100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ ), а первая обратима лишь при  $\nu \geq 1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ . Пики окисления соединений **2** и **3** тоже имеют выраженную обратимую форму при  $\nu \geq 1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ . Формальные потенциалы окисления и восстановления (табл. 4) определены как средние значения потенциалов пиков прямой и обратной развертки для соответствующей редокс-системы:  $E^{\text{red}} = (E_k + E_a)/2$  и  $E^{\text{ox}} = (E_a + E_k)/2$ . Для перехода к абсолютной шкале потенциалов  $E^{\text{red}}$  и  $E^{\text{ox}}$  были определены относительно обратимого потенциала окисления ферроцена ( $E_{\text{Fc/Fc}^+}$ ), использованного в качестве внутреннего стандарта (табл. 4). Принимая во внимание значение абсолютного потенциала окисления ферроцена, равное  $5.1 \text{ В}$ ,<sup>24,25</sup> значения энергий низшей вакантной молекулярной орбитали ( $E_{\text{НВМО}}$ ) и высшей занятой молекулярной орбитали ( $E_{\text{ВЗМО}}$ ) рассчитывали по уравнениям:

$$E_{\text{НВМО}} = -|e|(E_{\text{Fc}}^{\text{red}} + 5.1) \text{ (эВ)} \quad (1)$$

$$E_{\text{ВЗМО}} = -|e|(E_{\text{Fc}}^{\text{ox}} + 5.1) \text{ (эВ)} \quad (2)$$

Полученные значения  $E_{\text{НВМО}}$  и  $E_{\text{ВЗМО}}$  сопоставимы с приведенными в литературе<sup>26,27</sup> для соединений аналогичного строения, рассматриваемых в качестве перспективных к использованию в солнечных батареях. Поскольку на кривых ЦВА наблюдаются пики и окисления, и восстановления, то по разности их потенциалов можно оценить<sup>28</sup> и ширину запрещенной зоны  $E_g$ . Эффективными материалам для создания солнечных батарей, согласно работе,<sup>29</sup> могут являться соединения, характеризующиеся узкой шириной запрещенной зоны  $E_g$ . Для соединений **2** и **3** рассчитанные значения  $E_g$  составляют  $1.82$  и  $1.71$  эВ соответственно. Эти значения заметно ниже, чем для некоторых соединений, уже предложенных в качестве фотоактивных сенсibilizаторов.

Таким образом, проведенные исследования показали, что 4,7-дибром[1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридин является перспективным исходным соединением для получения фотосенсibilizаторов на основе [1,2,5]-селенадиазоло[3,4-с]пиридиновой системы. Полученные спектральные и электрохимические параметры синтезированных соединений вполне удовлетворяют требованиям, предъявляемым к применяемым в качестве фотосенсibilizаторов материалам, что делает возможным использование этих соединений при создании органических солнечных батарей.

## Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре UR-20 в дисках KBr. УФ спектры зарегистрированы на спектрофотометре Lambda 35 в растворе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{77}\text{Se}$  зарегистрированы на спектрометре Bruker AM-300 (300, 75 и 76 МГц соответственно) в  $\text{CDCl}_3$ . Химические сдвиги в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  определены относительно сигнала растворителя (7.27 и 77.0 м. д. для ядер  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соответственно), в спектрах ЯМР  $^{77}\text{Se}$  – относительно сигнала  $\text{Me}_2\text{Se}$ . Масс-спектры записаны на приборе Finnigan MAT INCOS 50, ионизация ЭУ (70 эВ). Масс-спектры высокого разрешения зарегистрированы на приборе Bruker micrOTOF II, ионизация электрораспылением. Элементный анализ выполнен на приборе PerkinElmer 2400 Elemental Analyzer. Температуры плавления определены на приборе Kofler и не исправлены. Для колоночной хроматографии использован Silica gel Merck 60. Контроль за ходом реакций осуществлен методом ТСХ на пластинках TLC Silica gel 60 F<sub>254</sub>, проявление в УФ свете и парах иода. 2,5-Дибромпиридин-3,4-диамин (4),<sup>30</sup> 4-(дифениламино)фенилбороновая<sup>31</sup> и 4-формилбороновая<sup>32</sup> кислоты синтезированы по описанным методикам.

Кривые циклической вольтамперометрии (ЦВА) получены на потенциостате Элинс (модель П-4) с использованием трехэлектродной схемы: рабочий электрод – платиновый диск площадью 0.8 мм<sup>2</sup>, вспомогательный электрод – платиновая проволока, а электрод сравнения – насыщенный каломельный электрод (НКЭ), который соединен с исследуемым раствором через мостик с пористой диафрагмой, заполненный фоновым электролитом (0.1 М раствором  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  в ДМФА). Кривые ЦВА записаны в растворах безводного ДМФА в атмосфере аргона.

**4,7-Дибром[1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридин (1).** Смесь 532 мг (2.0 ммоль) 2,5-дибромпиридин-3,4-диамина (4) и 244 мг (2.2 ммоль)  $\text{SeO}_2$  в 8.0 мл  $\text{EtOH}$  кипятят при перемешивании в течение 10 мин, охлаждают до комнатной температуры, выпавший осадок отфильтровывают, промывают  $\text{EtOH}$  и высушивают. Выход 573 мг (84%), желтые кристаллы, т. пл. >300 °С. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  идентичны спектрам, опубликованным в литературе.<sup>8</sup>

**Реакция кросс-сочетания Сузуки** (общая методика). Смесь 340 мг (1.0 ммоль) 4,7-дибром[1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридина (1) или 1.0 ммоль 4-арил-7-бром[1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридина 5, 6, 1.1 ммоль арилбороновой кислоты, 58 мг (0.05 ммоль)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , 552 мг (4.0 ммоль)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 4 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и 5 мл ТГФ кипятят при перемешивании в течение 24 ч в атмосфере аргона. Растворитель упаривают при пониженном давлении, остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (элюенты петролейный эфир –  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1:1, и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

**[4-(7-Бром[1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридин-4-ил)-фенил]дифениламин (5).** Выход 364 мг (72%), фиолетовые кристаллы, т. пл. 149–150 °С,  $R_f$  0.35 (гексан– $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1:1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3058, 3035, 2920 (C–H),

1588 (C=N), 1535, 1489, 1327, 1274, 1193, 754, 696. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.07–7.35 (12H, м, H Ar); 8.42 (2H, д,  $J$  = 11.0, H Ar); 8.62 (1H, с, H-6). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 111.1; 121.3; 124.4; 125.8; 129.2; 129.6; 131.8; 145.0; 146.9; 150.6; 153.7; 155.1; 160.5. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 508/506/504 [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup> (75/100/45). Найдено, %: C 54.83; H 3.16; N 10.88.  $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{BrN}_4\text{Se}$ . Вычислено, %: C 54.57; H 2.99; N 11.07.

**4-(7-Бром[1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридин-4-ил)-бензальдегид (6).** Выход 200 мг (54%, 98% в расчете на вступившее в реакцию соединение 1), кристаллы оранжевого цвета, т. пл. 255–257 °С,  $R_f$  0.55 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3076, 2923, 2852 (C–H), 1698 (C=O), 1560 (C=N), 1469, 1442, 1270, 1212, 942, 926, 747. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 8.07 (2H, д,  $J$  = 8.1, H Ar); 8.67 (2H, д,  $J$  = 8.1, H Ar); 8.76 (1H, с, H-6); 10.16 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 122.6; 129.7; 131.1; 131.5; 137.9; 142.0; 143.8; 144.3; 145.1; 191.9. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 369/367/365 [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup> (15/28/8). Найдено, %: C 39.54; H 1.76; N 11.25.  $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{BrN}_3\text{OSe}$ . Вычислено, %: C 39.27; H 1.65; N 11.45.

**4-{4-[4-(Дифениламино)фенил][1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридин-7-ил}бензальдегид (7).** Выход 332 мг (62%), фиолетовые кристаллы, т. пл. 187–189 °С,  $R_f$  0.55 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3052, 3012, 2860 (C–H), 1696 (C=O), 1588 (C=N), 1488, 1440, 1332, 1284, 756, 696. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.13–7.24 (8H, м, H Ar); 7.32–7.37 (4H, м, H Ar); 8.07 (2H, д,  $J$  = 8.1, H Ar); 8.15 (2H, д,  $J$  = 8.1, H Ar); 8.53 (2H, д,  $J$  = 8.1, H Ar); 8.65 (1H, с, H-6); 10.13 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 121.4; 124.2; 125.7; 126.5; 129.6; 130.0; 130.1; 130.2; 131.7; 136.0; 141.5; 143.4; 147.0; 150.4; 154.7; 155.6; 161.0; 191.9. Спектр ЯМР  $^{77}\text{Se}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1521. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 534/532/530 [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup> (8/10/4). Найдено,  $m/z$ : 533.0865 [ $\text{M}+\text{H}$ ]<sup>+</sup>.  $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{OSe}$ . Вычислено,  $m/z$ : 533.0877. Найдено, %: C 67.98; H 3.95; N 10.41.  $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{OSe}$ . Вычислено, %: C 67.80; H 3.79; N 10.54.

**4-{7-[4-(Дифениламино)фенил][1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридин-4-ил}бензальдегид (8).** Выход 370 мг (69%), фиолетовые кристаллы, т. пл. 223–225 °С,  $R_f$  0.55 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3058, 3033, 2925, 2855 (C–H), 1697 (C=O), 1591 (C=N), 1486, 1327, 1274, 1209, 836, 751. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.08–7.12 (2H, м, H Ar); 7.20–7.35 (10H, м, H Ar); 7.86 (2H, д,  $J$  = 8.1, H Ar); 8.07 (2H, д,  $J$  = 8.1, H Ar); 8.64 (1H, с, H-6); 8.70 (2H, д,  $J$  = 8.1, H Ar); 10.14 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 122.5; 123.8; 125.3; 127.9; 129.4; 129.5; 129.7; 130.4; 130.9; 136.9; 141.6; 142.9; 147.3; 148.8; 151.8; 155.6; 161.2; 192.2. Спектр ЯМР  $^{77}\text{Se}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1523. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 534/532/530 [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup> (15/100/32). Найдено,  $m/z$ : 533.0862 [ $\text{M}+\text{H}$ ]<sup>+</sup>.  $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{OSe}$ . Вычислено,  $m/z$ : 533.0877. Найдено, %: C 67.92; H 3.88; N 10.32.  $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{OSe}$ . Вычислено, %: C 67.80; H 3.79; N 10.54.

**Синтез соединения 5 реакцией кросс-сочетания Стилле.** Смесь 170 мг (0.5 ммоль) 4,7-дибром[1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридина (1), 507 мг (1.0 ммоль)  $N,N$ -дифенил-4-(трибутилстаннил)анилина и 10 мг (0.015 ммоль)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  в 5 мл абс. ДМФА нагре-

вают при 90 °С в течение 6 ч в атмосфере аргона. После охлаждения до комнатной температуры реакционную смесь выливают в воду и экстрагируют  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 × 20 мл). Объединенные органические экстракты промывают водой (3 × 20 мл), сушат над  $\text{MgSO}_4$  и упаривают при пониженном давлении. Остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (элюент петролейный эфир –  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 7:3). Выход 68 мг (27%).

**Синтез соединений 2, 3 реакцией Кнёвенагеля** (общая методика). Смесь 0.1 ммоль 4,7-дизамещенного [1,2,5]селенадиазоло[3,4-с]пиридина **7** или **8**, 17 мг (0.25 ммоль) малонитрила, 16 мг (0.2 ммоль)  $\text{NH}_4\text{OAc}$  и 5 мл  $\text{AcOH}$  кипятят при перемешивании в течение 12 ч в атмосфере аргона. Реакционную смесь выливают в воду, нейтрализуют  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и экстрагируют  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 × 20 мл). Объединенные органические экстракты сушат над  $\text{MgSO}_4$ , упаривают при пониженном давлении, остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (элюент смесь петролейный эфир –  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1:1, и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

**(4-{4-[4-(Дифениламино)фенил][1,2,5]селенадиазоло-3,4-с]пиридин-7-ил}бензилиден)малонитрил (2)**. Выход 35 мг (60%), фиолетовые кристаллы, т. пл. >350 °С,  $R_f$  0.45 (гексан– $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1:1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2924, 2852 (C–H), 2224 (C≡N), 1584 (C=N), 1488, 1440, 1372, 1328, 1280, 756, 696. УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\epsilon$ ,  $10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ): 328 (0.3274), 387 (0.1388), 534 (0.1916). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.11–7.22 (8H, м, H Ar); 7.30–7.35 (4H, м, H Ar); 7.81 (1H, с,  $\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ ); 8.07 (2H, д,  $J = 8.1$ , H Ar); 8.16 (2H, д,  $J = 8.1$ , H Ar); 8.46 (2H, д,  $J = 8.1$ , H Ar); 8.63 (1H, с, H-6). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 112.8; 113.9; 121.2; 124.3; 125.6; 125.7; 125.8; 129.6; 129.9; 130.4; 130.6; 131.2; 131.8; 141.8; 143.6; 146.9; 150.6; 155.0; 155.5; 159.0; 160.8. Спектр ЯМР  $^{77}\text{Se}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1522. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 582/580/578 [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup> (15/100/45). Найдено,  $m/z$ : 581.0979 [ $\text{M}+\text{H}$ ]<sup>+</sup>.  $\text{C}_{33}\text{H}_{21}\text{N}_6\text{Se}$ . Вычислено,  $m/z$ : 581.0990. Найдено, %: C 68.52; H 3.61; N 14.72.  $\text{C}_{33}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{Se}$ . Вычислено, %: C 68.40; H 3.48; N 14.50.

**(4-{7-[4-(Дифениламино)фенил][1,2,5]селенадиазоло-3,4-с]пиридин-4-ил}бензилиден)малонитрил (3)**. Выход 38 мг (66%), фиолетовые кристаллы, т. пл. >350 °С,  $R_f$  0.45 (гексан– $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1:1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2924, 2852 (C–H), 2220 (C≡N), 1584 (C=N), 1484, 1332, 1284, 752, 696. УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\epsilon$ ,  $10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ): 330 (0.4120), 388 (0.1554), 536 (0.1248). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.08–7.13 (2H, м, H Ar); 7.19–7.35 (10H, м, H Ar); 7.86–7.89 (3H, м,  $\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ , H Ar); 8.10 (2H, д,  $J = 8.1$ , H Ar); 8.65 (1H, с, H-6); 8.77 (2H, д,  $J = 8.1$ , H Ar). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 112.7; 113.9; 122.4; 123.8; 125.3; 127.7; 129.6; 129.8; 130.5; 130.8; 131.0; 131.2; 131.9; 141.6; 143.0; 147.3; 148.9; 150.7; 155.5; 159.1; 161.2. Спектр ЯМР  $^{77}\text{Se}$ ,  $\delta$ , м. д.: 1524. Масс-спектр  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 582/580/578 [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup> (28/100/73). Найдено,  $m/z$ : 581.0980 [ $\text{M}+\text{H}$ ]<sup>+</sup>.  $\text{C}_{33}\text{H}_{21}\text{N}_6\text{Se}$ . Вычислено,  $m/z$ : 581.0990. Найдено, %: C 68.60; H 3.63; N 14.42.  $\text{C}_{33}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{Se}$ . Вычислено, %: C 68.40; H 3.48; N 14.50.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект РНФ 15-13-10022).

## Список литературы

- Zhao, J.; Wang, A.; Green, M. A. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2001**, *65*, 429.
- Graetzel, M.; Janssen, R. A. J.; Mitzi, D. B.; Sargent, E. H. *Nature* **2012**, *488*, 304.
- Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595.
- Neto, B. A. D.; Lapis, A. A. M.; da Silva Júnior, E. N.; Dupont, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 228.
- Knyazeva, E. A.; Rakitin, O. A. *Russ. Chem. Rev.* **2016**, *85*, 1146. [*Успехи химии* **2016**, *85*, 1146.]
- Wang, D.; Zhang, X.; Ding, W.; Zhao, X.; Geng, Z. *Comput. Theor. Chem.* **2014**, *1029*, 68.
- Bolshakov, O. I.; Grishina, M. A.; Galushko, A.; Potemkin, V. A.; Rakitin, O. A. *J. Chem.* **2015**, ID 467593, <http://dx.doi.org/10.1155/2015/467593>.
- Ohshita, J.; Miyazaki, M.; Zhang, F.-B.; Tanaka, D.; Morihara, Y. *Polym. J.* **2013**, *45*, 979.
- Oshita, J.; Harima, Y.; Morihara, Y.; Fujita, A.; Shibuya, H.; Fukumoto, T. *Jpn. Patent* 2013237813.
- Konstantinova, L. S.; Knyazeva, E. A.; Rakitin, O. A. *Org. Prep. Proced. Int.* **2014**, *46*, 475 и приведенные в этом обзоре ссылки.
- Lonchakov, A. V.; Rakitin, O. A.; Gritsan, N. P.; Zibarev, A. V. *Molecules* **2013**, *18*, 9850.
- Hua, Y.; Wang, H.; Zhu, X.; Islam, A.; Han, L.; Qin, C.; Wong, W.-Y.; Wong, W.-K. *Dyes Pigm.* **2014**, *102*, 196.
- Wu, Z.; Li, X.; Li, J.; Hua, J.; Ågren, H.; Tian, H. *Chem.–Asian J.* **2014**, *9*, 3549.
- Wang, M.; Wang, H.; Yokoyama, T.; Liu, X.; Huang, Y.; Zhang, Y.; Nguyen, T.-Q.; Aramaki, S.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12576.
- Liu, X.; Sun, Y.; Hsu, B. B. Y.; Lorbach, A.; Qi, L.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5697.
- Hua, Y.; He, J.; Zhang, C.; Qin, C.; Han, L.; Zhao, J.; Chen, T.; Wong, W.-Y.; Wong, W.-K.; Zhu, X. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 3103.
- Wu, Y.; Zhu, W. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2039.
- Ying, W.; Zhang, X.; Li, X.; Wu, W.; Guo, F.; Li, J.; Ågren, H.; Hua, J. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 3901.
- Welch, G. C.; Perez, L. A.; Hoven, C. V.; Zhang, Y.; Dang, X.-D.; Sharenko, A.; Toney, M. F.; Kramer, E. J.; Nguyen, T.-Q.; Bazan, G. C. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 12700.
- Henson, Z. B.; Welch, G. C.; van der Poll, T.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3766.
- Budy, S. M.; Suresh, S.; Spraul, B. K.; Smith, D. W., Jr. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 8099.
- Xia, P. F.; Feng, X. J.; Lu, J.; Tsang, S.-W.; Movileanu, R.; Tao, Y.; Wong, M. S. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4810.
- Qin, P.; Zhu, H.; Edvinsson, T.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Sun, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8570.
- Cardona, C. M.; Li, W.; Kaifer, A. E.; Stockdale, D.; Bazan, G. C. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2367.
- Bujak, P.; Kulszewicz-Bajer, I.; Zagorska, M.; Maurel, V.; Wielgus, I.; Pron, A. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 8895.
- Guo, F.; Liu, X.; Ding, Y.; Kong, F.; Chen, W.; Zhou, L.; Dai, S. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 13433.
- Mao, J.; Zhang, X.; Liu, S.-H.; Shen, Z.; Li, X.; Wu, W.; Chou, P.-T.; Hua, J. *Electrochim. Acta* **2015**, *179*, 179.
- Arantes, C.; Scholz, M.; Schmidt, R.; Dehm, V.; Rocco, M. L. M.; Schöll, A.; Reinert, F.; Würthner, F. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2012**, *108*, 629.
- Akkuratov, A. V.; Troshin, P. A. *Polym. Sci., Ser. B* **2014**, *56*, 414. [*Высокомолекуляр. соединения, Сер. B* **2014**, *56*, 371.]
- Blouin, N.; Michaud, A.; Gendron, D.; Wakim, S.; Blair, E.; Neagu-Plesu, R.; Belletête, M.; Durocher, G.; Tao, Y.; Leclerc, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 732.
- Li, Z. H.; Wong, M. S. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1499.
- Wu, Z.; An, Z.; Chen, X.; Chen, P. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1456.