

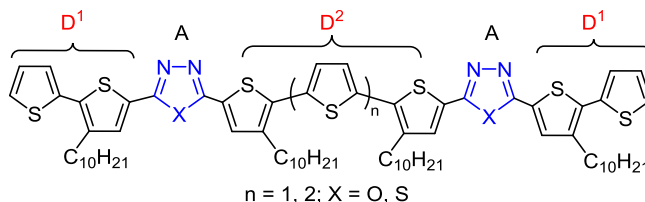
Синтез, оптические и электрохимические свойства сопряженных донорно-акцепторных ансамблей пятичленных ароматических гетероциклов $D^1-A-D^2-A-D^1$

Анастасия С. Костюченко^{1*}, Евгений Б. Ульянов^{1,2}, Татьяна Ю. Железнова^{1,2},
Сергей А. Черненко², Антон Л. Шацаускас², Даура Р. Абайдулина²,
Михаил О. Быструшкин², Анна Л. Самсоненко², Александр С. Фисюк¹

¹ Омский государственный технический университет,
пр. Мира, 11, Омск 644050, Россия; e-mail: kostyuchenko@chemotmsu.ru

² Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского,
пр. Мира, 55а, Омск 644077, Россия; e-mail: fisjuk@chemotmsu.ru

Поступило 9.08.2019
Принято 4.09.2019



На основе 3,3'-децил[2,2':5',2''-тертиофен]-5,5''- и 3,3''-дидецил[2,2':5',2'':5''',2''''-кватертиофен]-5,5''''-дикарбоновых кислот синтезированы новые сопряженные системы типа $D^1-A-D^2-A-D^1$, в которых два электроноакцепторных гетероцикла 1,3,4-тиадиазола или 1,3,4-оксадиазола разделены алкилзамещенными тиофеновыми звеньями. Изучены оптические и электрохимические свойства всех синтезированных структур. Установлено влияние строения синтезированных соединений на ширину запрещенной зоны и положение граничных орбиталей.

Ключевые слова: [2,2':5',2'':5''-кватертиофен]-5,5''-дикарбоновые кислоты, 1,3,4-оксадиазолы, олиготиофены, [2,2':5',2''-тертиофен]-5,5''-дикарбоновые кислоты, 1,3,4-тиадиазолы, эфиры 3-алкил-2,2'-битиофен-5-карбоновых кислот.

Органическая электроника – это междисциплинарная область исследований, направленных на решение как фундаментальных задач влияния строения органических соединений на их электронные или фотофизические свойства, так и прикладных вопросов изготовления электронных устройств. Электронные, оптические, механические, химические и другие свойства материалов, необходимых для изготовления органических транзисторов,^{1–3} светоизлучающих диодов,^{4,5} солнечных батарей^{6,7} и других устройств, существенно различаются и зависят от строения органической молекулы. Поэтому понимание взаимосвязи структура–свойство при дизайне таких материалов является важным условием для их успешного создания.

Одним из наиболее распространенных способов построения органического полупроводника является синтез донорно-акцепторных (D–A) молекул.^{8–11} Изменяя природу донорного (D) и акцепторного (A) фрагментов, можно регулировать как ширину запрещенной

зоны, так и положения граничных орбиталей относительно вакуума, создавая органические полупроводники с различными электронными и оптическими свойствами. При проектировании таких молекул наиболее часто используют сопряженные системы с чередующимися донорными и акцепторными фрагментами D–A–D или A–D–A.^{1–7,11–13} В ряде случаев донорная и акцепторная часть разделены π -сопряженным мостиком (спейсером) D– π -A– π -D.^{12–15} Сопряженная цепь может включать два и более акцепторных звена, например система D^1-A-D^2-A-D .^{1–7,12,13,16–27}

Часто донорными звеньями в таких системах являются тиофеновые циклы, содержащие различные заместители. Акцепторы имеют более разнообразную структуру. К ним относятся пятичленные^{27–30} или шестичленные³¹ π -дефицитные ароматические гетероциклы, их бензоконденсированные производные^{32–36} или более сложные гетероциклические системы.^{37,38} Сопряженные донорно-акцепторные системы линейной и

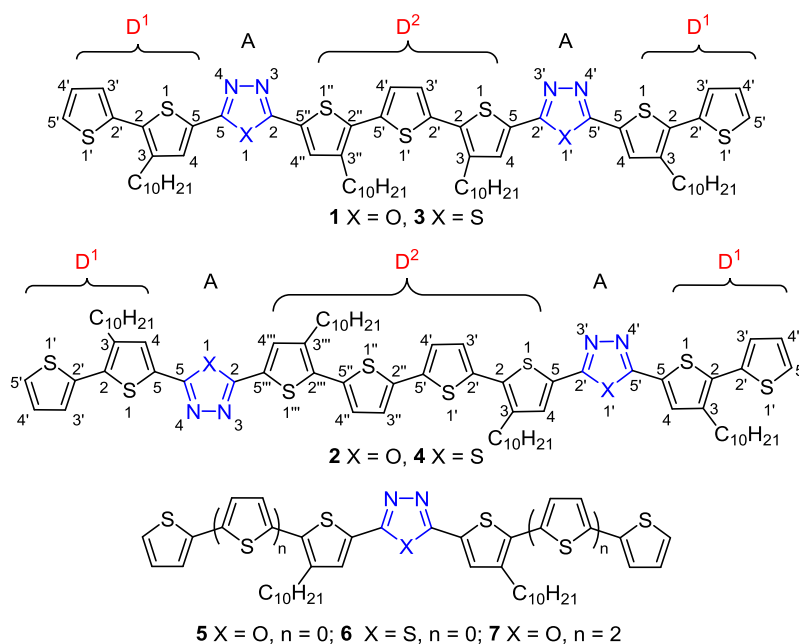


Рисунок 1. Ансамбли пятичленных гетероциклов, содержащих чередующиеся звенья тиофена, 1,3,4-оксадиазола или 1,3,4-тиадиазола

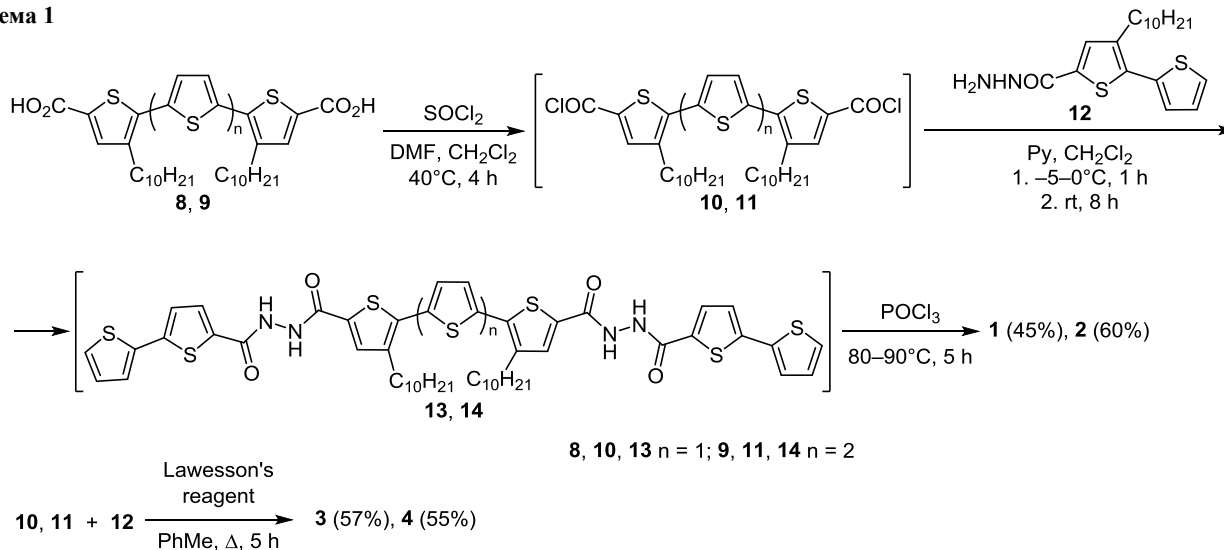
звездообразной архитектуры^{39–41} с такими электроноакцепторными гетероциклами, как 1,3,4-оксадиазол и 1,3,4-тиадиазол, уже показали свою эффективность в качестве активных материалов для светоизлучающих диодов^{40,41} и полевых транзисторов.⁴²

О влиянии структурных фрагментов сопряженных молекул донор–акцептор–донор (D–A–D) на их оптические и электрохимические свойства сообщалось неоднократно.^{29,30,43–45} В то же время о взаимосвязи структуры и свойств в более сложных системах с чередующимися донорными и акцепторными звеньями известно меньше. Настоящая работа посвящена синтезу новых сопряженных донорно-акцепторных гетероциклических систем D¹–A–D²–A–D¹ **1–4** (рис. 1), содержащих звенья тиофена, 1,3,4-оксадиазола или 1,3,4-тиадиазола, а также изучению взаимосвязи их

строения с электронными и фотофизическими свойствами в сравнении с соединениями структуры D–A–D на примере соединений **5–7**.

Недавно мы предложили метод синтеза 3,3''-дидецил-(2,2':5',2''-тертиофен)-5,5''-дикарбоновой кислоты (**8**) и 3,3''-дидецил-(2,2':5',2''':5''',2''-кватертиофен)-5,5''-дикарбоновой кислоты (**9**) на основе доступного эфира 3-децил-2,2'-битиофен-5-карбоновой кислоты.^{43–45} Дикарбоновые кислоты **8**, **9** были использованы в качестве исходных соединений для синтеза олигомеров **1–4** (схема 1). Сначала соединения **8**, **9** были переведены в соответствующие хлорангидриды **10**, **11** реакцией с SOCl₂, а затем без выделения введены в реакцию с гидразидом **12**,^{28,46} которая привела к бисдиацилгидразинам **13** и **14**. 1,3,4-Оксадиазолы **1**, **2** и 1,3,4-тиадиазолы **3**, **4** были получены с умеренными выходами

Схема 1



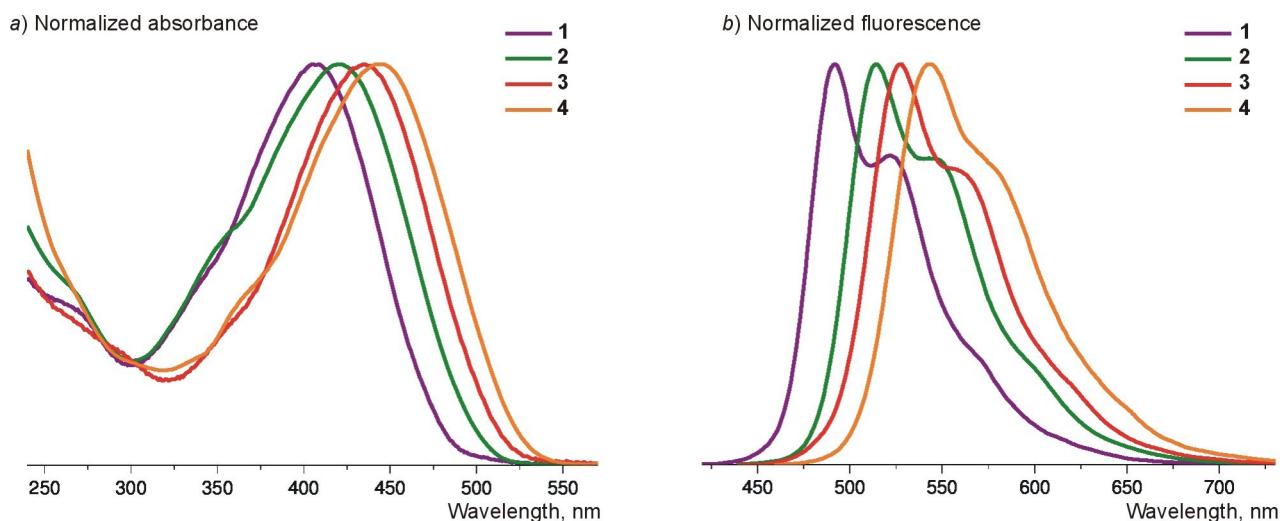


Рисунок 2. Нормализованные спектры а) поглощения и б) флуоресценции 10^{-7} М растворов соединений 1–4 в ТГФ.

(45–60% в расчете на исходные **8**, **9**) при действии на соединения **13** и **14** оксихлорида фосфора или реагента Лавессона.

Для полученных олигомеров **1–4** были зарегистрированы спектры абсорбции и люминесценции. В спектрах абсорбции соединений **1–4** присутствует одна неразрешенная полоса поглощения, отвечающая переходу π - π^* с максимальной длиной волны поглощения 409–435 нм (табл. 1, рис. 2).

В спектрах флуоресценции соединений **1–4** проявляется колебательная структура, обусловленная изменением геометрии молекул в возбужденном состоянии. Все соединения имеют два четко различимых интенсивных пика, третий пик в длинноволновой области менее интенсивен и слабо различим (рис. 2).

Квантовый выход флуоресценции для сопряженных систем **1–4**, **7** находится в интервале 0.18–0.23, а сдвиг Стокса изменяется также незначительно (0.46–0.53 эВ) (табл. 1). Их значения мало зависят от природы гетеро-

атома и количества тиофеновых циклов в донорном звене (D^2) (табл. 1). Интересно, что эффект тяжелого атома при переходе от производных 1,3,4-оксадиазола **1**, **2** к производным 1,3,4-тиадиазола **3**, **4** также не проявляется, в отличие от соединений **5**, **6**, в которых замена кислорода на атом серы сопровождается значительным падением квантового выхода.^{28,42}

Для полученных соединений **1–4** были проведены электрохимические исследования. С помощью циклической вольтамперометрии измерены окислительный $E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ и восстановительные $E_{\text{onset}}^{\text{red}}$ потенциалы. Потенциал ионизации (IP) и сродство к электрону (EA) вычислены по формулам $\text{IP} = |e|(E_{\text{onset}}^{\text{ox}} + E_{\text{Fc}/\text{Fc}^+})$ и $\text{EA} = -|e|(E_{\text{onset}}^{\text{red}} + E_{\text{Fc}/\text{Fc}^+})$, где e является элементарным зарядом и $E_{\text{Fc}/\text{Fc}^+} = 5.1 \text{ В}$,^{1,28} и определены положения высшей занятой молекулярной орбитали ВЗМО = $-\text{IP}$, нижней свободной молекулярной орбитали НСМО = EA, а также электрохимическая ширина запрещенной зоны $E_g^{\text{el}} = |\text{IP}| - |\text{EA}|$ (табл. 2).

Таблица 1. Оптические свойства растворов соединений 1–7 в ТГФ

Соединение	Расположение гетероциклических фрагментов*	УФ поглощение			Флуоресценции			
		λ_{max} , нм**	E_g^{opt} , эВ***	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$, $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ *4	$\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$, нм	$\lambda_{\text{ex}}^{\text{max}}$, нм	Δ , эВ*7	Φ_f^{rel} *8
1	ТТ-ОХ-ТТТ-ОХ-ТТ	409	2.60	6.88	488; 516	410	0.49	0.20
2	ТТ-ОХ-ТТТТ-ОХ-ТТ	421	2.49	7.41	513; 548	420	0.53	0.23
3	ТТ-ТДЗ-ТТТ-ТДЗ-ТТ	435	2.44	8.03	525; 562	425	0.49	0.21
4	ТТ-ТДЗ-ТТТТ-ТДЗ-ТТ	446	2.38	8.31	539; 576	445	0.48	0.21
5	ТТ-ОХ-ТТ ³⁰	376	2.92	3.54	434; 461	370	0.61	0.88
6	ТТ-ТДЗ-ТТ ²⁹	404	2.68	4.52	470; 497	400	0.43	0.35
7	ТТТТ-ОХ-ТТТТ ³⁰	427	2.49	5.46	508; 537	420	0.46	0.18

* Т – тиофен, ОХ – 1,3,4-оксадиазол, ТДЗ – 1,3,4-тиадиазол.

** Максимум поглощения.

*** Разница между максимумами поглощения и флуоресценции.

*4 Коэффициент светопоглощения.

*5 Максимум флуоресценции.

*6 Длина волны возбуждения.

*7 Сдвиг Стокса

*8 Квантовый выход флуоресценции определен относительно стандартов: 9,10-дифенилантрацена в EtOH (Φ_f 0.95) или Кумарина 153 в EtOH (Φ_f 0.38).

Как видно по рис. 3, соединения **1**, **3**, **4** демонстрируют необратимый пик анодного окисления, связанный с образованием катион-радикала, который полимеризуется по положению C'- α терминальных тиофеновых циклов. В то же время для производного 1,3,4-оксадиазола **2** окисление протекает квазиобратимо, что говорит о большей стабильности его катион-радикала. При электрохимическом исследовании растворов олигомеров **1–4** было обнаружено, что окислительные потенциалы $E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$, а следовательно и IP, зависят от числа тиофеновых циклов в сопряженной системе (табл. 2).

Восстановление олигомеров **1–4** протекает квазиобратимо. На цикловольтамперограмме для всех соединений при восстановлении фиксируется один пик, соответствующий образованию анион-радикала. В то же время восстановительная способность сопряженных систем никак не зависит от количества донорных и акцепторных циклов в молекуле, и значение восстановительного потенциала $E_{\text{onset}}^{\text{red}}$ остается приблизительно одинаковым для соединений **1–4**, **7**. Возрастание числа тиофеновых циклов приводит к закономерному снижению окислительного потенциала $\Delta E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ и, как следствие, к повышению уровня высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО) для бис-1,3,4-оксадиазолов **1**, **2** на 0.12 эВ, а для бис-1,3,4-тиадиазолов **3**, **4** на 0.28 эВ. При этом уровень низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО) для пар соединений **1**, **2** и **3**, **4** понижается лишь на 0.06 и 0.03 эВ соответственно. К повышению уровня ВЗМО на 0.22 эВ при слабо меняющемся уровне НСМО также приводит уменьшение числа акцепторных звеньев (1,3,4-оксадиазола) в сопряженной цепи с одним и тем же количеством пятичленных ароматических циклов (соединения **7** и **1**).

Интересно отметить, что при переходе от 1,3,4-оксадиазола **5** к 1,3,4-тиадиазолу **6** происходит сужение энергетической щели с 3.08 до 2.77 эВ как за счет повышения уровня ВЗМО, так и за счет понижения уровня НСМО. В то же время при расширении системы сопряжения замена кислорода на серу в акцепторном гетероцикле (ср. соединения **1** и **3**, **2** и **4**) слабо влияет на уровень НСМО, а уменьшение ширины энергетической щели происходит за счет повышения ВЗМО.

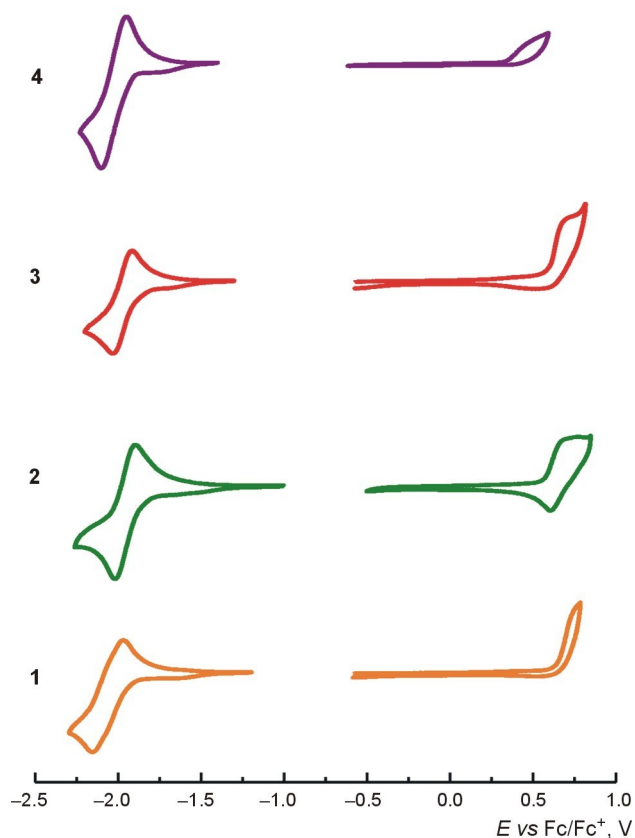


Рисунок 3. Циклические вольтамперограммы 10^{-3} М растворов соединений **1–4**, зарегистрированные в 0.1 М растворе Bu_4NPF_6 в CH_2Cl_2 для анодной области значений потенциалов и в ТГФ для катодной области потенциалов. Скорость сканирования – 100 мВ/с.

Таким образом, была получена серия новых сопряженных донорно-акцепторных олигомеров общей структуры $\text{D}^1\text{--A--D}^2\text{--A--D}^1$, состоящих из пятичленных ароматических гетероциклов тиофена, 1,3,4-оксадиазола или 1,3,4-тиадиазола. Показано, что квантовый выход флуоресценции и сдвиг Стокса для синтезированных соединений мало зависят от природы гетероатома и количества тиофеновых циклов в донорном звене (D^2). Расширение системы сопряжения олигомеров с чередующимися донорными и акцепторными звеньями приводит к изменению ширины энергетиче-

Таблица 2. Электрохимические и электронные свойства соединений **1–7**

Соединение	Расположение гетероциклических фрагментов*	$E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$, В	$E_{\text{onset}}^{\text{red}}$, В	ВЗМО, эВ	НСМО, эВ	E_g^{el} , эВ
1	ТТ-ОХ-ТТТ-ОХ-ТТ	+0.65	-1.94	-5.75	-3.16	2.59
2	ТТ-ОХ-ТТТТ-ОХ-ТТ	+0.53	-1.88	-5.63	-3.22	2.41
3	ТТ-ТДЗ-ТТТ-ТДЗ-ТТ	+0.59	-1.90	-5.69	-3.20	2.49
4	ТТ-ТДЗ-ТТТТ-ТДЗ-ТТ	+0.31	-1.93	-5.41	-3.17	2.24
5	ТТ-ОХ-ТТ ²⁶	+0.83	-2.25	-5.93	-2.85	3.08
6	ТТ-ТДЗ-ТТ ²⁵	+0.73	-2.04	-5.83	-3.06	2.77
7	ТТТТ-ОХ-ТТТТ ²⁶	+0.43	-1.95	-5.53	-3.15	2.38

* Т – тиофен, ОХ – 1,3,4-оксадиазол, ТДЗ – 1,3,4-тиадиазол.

ской щели главным образом за счет изменения положения ВЗМО. У соединений, имеющих большее количество донорных тиофеновых циклов в сопряженной цепи, уровень ВЗМО лежит выше, а энергетическая щель уже.

Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на фурье-спектрометре ФТ-801 в таблетках KBr. УФ спектры поглощения зарегистрированы на спектрофотометре PerkinElmer Lambda 750 UV/VIS/NIR. Спектры флуоресценции зарегистрированы на спектрофлуориметре Agilent Cary Eclipse. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на приборе Bruker DRX-400 (400 и 100 МГц соответственно) в CDCl_3 . Спектры ЯМР ^{13}C записаны в режиме J -модуляции, и сигналы отнесены по аналогии с отнесением сигналов в спектрах серии подобных соединений, полученных нами ранее.^{43,46,47} Элементный анализ выполнен на СНН-анализаторе Carlo Erba 1106. Температуры плавления определены на столике Кофлера и приборе Reach devices RD-MP. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлен методом ТСХ на пластинках Sorbfil UV-254, проявление в УФ свете. Разделение и очистка полученных соединений проведена методом колоночной хроматографии. Для колоночной хроматографии использован силикагель фирмы Sigma-Aldrich с диаметром пор 60 Å и размером частиц 0.060–0.200 мм.

Синтезы соединений **5–9** описаны в литературе.^{32,43,47}

5,5'-(3,3''-Дидецил[2,2':5',2''-тертиофен]-5,5''-диил)-бис[2-(3-децил[2,2'-битиофен]-5-ил)-1,3,4-оксадиазол] (1). Смесь 0.23 г (0.4 ммоль) дикарбоновой кислоты **8**, 0.12 мл (1.6 ммоль) SOCl_2 , 3 мл сухого CH_2Cl_2 и одной капли ДМФА в качестве катализатора оставляют при 40 °С при перемешивании на 4 ч. Избыток SOCl_2 и CH_2Cl_2 удаляют при пониженном давлении. Полученный хлорангидрид **10** используют для реакции с карбогидразидом **12** без очистки. Раствор хлорангидрида **10** в 3 мл сухого CH_2Cl_2 по каплям добавляют при хорошем перемешивании к охлажденному (от –5 до 0 °С) раствору 0.29 г (0.8 ммоль) карбогидразида **12** и 0.12 мл (1.5 ммоль) пиридина в 2 мл CH_2Cl_2 . Полученную смесь перемешивают в течение 1 ч при –5–0 °С и в течение 8 ч при комнатной температуре. Затем растворитель и пиридин удаляют при пониженном давлении. Смесь продукта **13** и POCl_3 нагревают при 80–90 °С в течение 5 ч (контроль методом ТСХ). Затем реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры и выливают на смесь 8 г измельченного льда и 50 мл воды. Продукт экстрагируют CHCl_3 (3 × 20 мл). Экстракт промывают водным раствором NaHCO_3 и сушат над Na_2SO_4 . Растворитель удаляют на роторном испарителе. Продукт очищают колоночной хроматографией на силикагеле (элюент гексан– CH_2Cl_2 , 1:1). Выход 0.22 г (45%), оранжевый порошок, т. пл. 97–98 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1579 (C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.84–0.89 (12H, м, 4 CH_3); 1.26–1.46 (56H, м, 28 CH_2); 1.65–1.76 (8H, м, 4 $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$); 2.75–

2.83 (8H, м, 4 $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$); 7.10 (2H, д, д, $^3J = 5.0$, $^3J = 3.7$, 2H-4' D¹); 7.21–7.23 (4H, м, H-3',4' D², 2H-3' D¹); 7.38 (2H, д, д, $^3J = 5.0$, $^4J = 0.7$, 2H-5' D¹); 7.64 (4H, уш. с, H-4'',4 D², 2H-4 D¹). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 14.1 (4 CH_3); 22.7, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 30.5, 31.9 (36 CH_2); 121.9 (2C-2 D¹); 122.4 (C-2,2'' D²); 126.7 (2C-3' D¹); 127.0 (2C-5' D¹); 127.3 (2C-4' D¹); 127.7 (C-3',4' D²); 132.4 (2C-4 D¹); 132.5 (C-4,4'' D²); 134.7 (2C-5 D¹); 135.2 (C-5,5'' D²); 135.9 (2C-3 D¹); 136.0 (C-3,3'' D²); 140.5 (2C-2' D¹); 140.9 (C-2',5' D²); 159.9 (C-5,5' A); 160.1 (C-2,2' A). Найдено, %: C 67.50; H 7.31; N 4.83. $\text{C}_{72}\text{H}_{96}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_7$. Вычислено, %: C 67.88; H 7.60; N 4.40.

5,5'-(3,3''-Дидецил[2,2':5',2''-5'',2'''-кватертиофен]-5,5''-диил)бис[2-(3-децил[2,2'-битиофен]-5-ил)-1,3,4-оксадиазол] (2). Смесь 0.11 г (0.15 ммоль) дикарбоновой кислоты **9**, 0.04 мл (0.6 ммоль) SOCl_2 , 2 мл сухого CH_2Cl_2 и одной капли ДМФА в качестве катализатора оставляют при 40 °С при перемешивании на 4 ч. Избыток SOCl_2 и CH_2Cl_2 удаляют при пониженном давлении. Полученный хлорангидрид **11** используют для реакции с карбогидразидом **12** без очистки. Раствор хлорангидрида **11** в 2 мл сухого CH_2Cl_2 по каплям добавляют при хорошем перемешивании к охлажденному (от –5 до 0 °С) раствору 0.11 г (0.3 ммоль) карбогидразида **12** и 0.04 мл (0.6 ммоль) пиридина в 2 мл CH_2Cl_2 . Полученную смесь перемешивают в течение 1 ч при –5–0 °С и в течение 8 ч при комнатной температуре. Затем растворитель и пиридин удаляют при пониженном давлении. Продукт **14** и POCl_3 нагревают при 80–90 °С в течение 5 ч (контроль методом ТСХ). Затем реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры и выливают на смесь 4 г измельченного льда и 30 мл воды. Продукт экстрагируют CHCl_3 (3 × 20 мл). Экстракт промывают водным раствором NaHCO_3 и сушат над Na_2SO_4 . Растворитель удаляют на роторном испарителе. Продукт очищают колоночной хроматографией на силикагеле (элюент гексан– CH_2Cl_2 , 1:1). Выход 0.12 г (60%), оранжевый порошок, т. пл. 128–130 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1580 (C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 0.85–0.89 (12H, м, 4 CH_3); 1.26–1.44 (56H, м, 28 CH_2); 1.64–1.77 (8H, м, 4 $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$); 2.75–2.83 (8H, м, 4 $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$); 7.09 (2H, д, д, $^3J = 5.1$, $^3J = 3.7$, 2H-4' D¹); 7.12 (2H, д, $^3J = 3.8$, H-3',4'' D²); 7.15 (2H, д, $^3J = 3.8$, H-4',3'' D²); 7.21 (2H, д, д, $^3J = 3.7$, $^4J = 1.1$, 2H-3' D¹); 7.37 (2H, д, д, $^3J = 5.1$, $^4J = 1.1$, 2H-5' D¹); 7.60 (2H, с, H-4,4'' D²); 7.61 (2H, с, 2H-4 D¹). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 14.1 (4 CH_3); 22.7, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 30.3, 30.4, 31.9 (36 CH_2); 121.9 (2C-2 D¹); 122.0 (C-2,2'' D²); 124.4 (2C-3' D¹); 126.6 (2C-5' D¹); 127.0 (2C-4' D¹); 127.6 (C-3',4' D²); 127.7 (C-3',4'' D²); 132.4 (2C-4 D¹, C-4,4'' D²); 134.2 (2C-5 D¹); 134.7 (C-5,5'' D²); 135.4 (2C-3 D¹); 136.0 (C-5',2'' D²); 137.6 (C-3,3'' D²); 140.5 (2C-2' D¹); 140.6 (C-5'',2' D²); 159.8 (C-5,5' A); 160.0 (C-2,2' A). Найдено, %: C 67.10; H 8.00; N 4.07. $\text{C}_{76}\text{H}_{98}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_8$. Вычислено, %: C 67.31; H 7.58; N 4.13.

5,5'-(3,3''-Дидецил[2,2':5',2''-тертиофен]-5,5''-диил)бис[2-(3-децил[2,2'-битиофен]-5-ил)-1,3,4-гиадиазол] (3). Хлорангидрид **10**, полученный, как описано в мето-

дике синтеза бис-1,3,4-оксадиазола **1**, 0.29 г (0.8 ммоль) карбогидразида **12** и 0.31 г (0.8 ммоль) реагента Лавессона в 8 мл безводного PhMe кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 5 ч. Растворитель удаляют на роторном испарителе. Продукт очищают колоночной хроматографией на силикагеле (элюент гексан–CH₂Cl₂, 1:1). Выход 0.28 г (57%), красный порошок, т. пл. 88–90 °С. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1548 (C=N). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 0.86–0.89 (12H, м, 4CH₃); 1.26–1.42 (56H, м, 28CH₂); 1.62–1.70 (8H, м, 4CH₂(CH₂)₈CH₃); 2.69–2.79 (8H, м, 4CH₂(CH₂)₈CH₃); 7.07 (2H, д, д, ³J = 4.5, ³J = 3.2, 2H-4' D¹); 7.14 (2H, с, H-3',4' D²); 7.19 (2H, уш. д, ³J = 3.2, 2H-5' D¹); 7.30 (4H, уш. с, H-4",4 D², 2H-4 D¹); 7.34 (2H, уш. д, ³J = 4.5, 2H-5' D¹). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 14.1 (4CH₃); 22.7, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 30.4, 31.9 (36CH₂); 126.4 (2C-3' D¹); 126.7 (2C-5' D¹); 126.8 (2C-4' D¹); 127.6 (C-3',4' D²); 129.4 (2C-2 D¹); 129.6 (C-2,2" D²); 132.1 (2C-4 D¹); 132.2 (C-4,4" D²); 134.5 (2C-5 D¹); 135.0 (C-5,5" D²); 135.1 (2C-3 D¹); 135.9 (C-3,3" D²); 140.3 (2C-2' D¹); 140.5 (C-2',5' D²); 160.4 (C-5,5' A); 160.6 (C-2,2' A). Найдено, %: C 66.35; H 7.61; N 4.43. C₇₂H₉₆N₄S₉. Вычислено, %: C 66.21; H 7.41; N 4.29.

5,5'-(3,3'''-Дидецил[2,2':5',2'':5'',2'''-кватертиофен]-5,5'''-дидил)бис[2-(3-децил[2,2'-битиофен]-5-ил)-1,3,4-тиадиазол] (4). Хлорангидрид **11**, полученный, как описано в методике синтеза бис-1,3,4-оксадиазола **2**, 0.11 г (0.3 ммоль) карбогидразида **12** и 0.31 г (0.8 ммоль) реагента Лавессона в 6 мл безводного PhMe кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 5 ч. Растворитель удаляют на роторном испарителе. Продукт очищают колоночной хроматографией на силикагеле (элюент гексан–CH₂Cl₂, 1:1). Выход 0.11 г (55%), красный порошок, т. пл. 141–142 °С. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1552 (C=N). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 0.86–0.90 (12H, м, 4CH₃); 1.27–1.44 (56H, м, 28CH₂); 1.61–1.73 (8H, м, 4CH₂(CH₂)₈CH₃); 2.71–2.81 (8H, м, 4CH₂(CH₂)₈CH₃); 7.09 (2H, д, д, ³J = 5.1, ³J = 3.7, 2H-4' D¹); 7.12 (2H, д, ³J = 3.8, H-3',4" D²); 7.14 (2H, д, ³J = 3.8, H-4',3" D²); 7.21 (2H, д, д, ³J = 3.7, ⁴J = 1.1, 2H-3' D¹); 7.33 (4H, с, H-4,4" D², 2H-4 D¹); 7.37 (2H, д, д, ³J = 5.1, ⁴J = 1.1, 2H-5' D¹). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 14.1 (4CH₃); 22.7, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 30.4, 30.5, 31.9 (36CH₂); 124.4 (2C-3' D¹); 126.4 (2C-5' D¹); 126.8 (C-3',4' D²); 127.4 (C-3',4" D²); 127.7 (2C-4' D¹); 129.4 (2C-2 D¹); 129.5 (C-2,2" D²); 132.1 (2C-4 D¹); 132.2 (C-4,4" D²); 134.4 (2C-5 D¹); 134.6 (C-5,5" D²); 135.0 (2C-3 D¹); 135.1 (C-2',5" D²); 137.6 (C-3,3" D²); 140.3 (2C-2' D¹); 140.5 (C-2',5" D²); 160.4 (C-5,5' A); 160.7 (C-2,2' A). Найдено, %: C 65.20; H 7.02; N 4.06. C₇₆H₉₈N₄S₁₀. Вычислено, %: C 65.75; H 7.12; N 4.04.

Эксперименты по циклической вольтамперометрии проводят в 0.1 М растворе Bu₄NPF₆ (Sigma-Aldrich) в абсолютном CH₂Cl₂ (для анодной области значений потенциалов) и ТГФ (для катодной области значений потенциалов), используя потенциостат-гальваностат Р-8папо. Все растворы перед проведением экспериментов продувают азотом. Электрохимическая ячейка: платиновый рабочий электрод, противо-

электрод из платиновой проволоки и электрод псевдосравнения из серебряной проволоки. Потенциал электрода псевдосравнения калибруют относительно окислительно-восстановительной пары ферроцена (Fc/Fc⁺) после каждого эксперимента. Значения потенциалов, перечисленные в данной работе, приведены по отношению к окислительно-восстановительной паре ферроцена.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (проект № 4.1657.2017/4.6).

Список литературы

- Bujak, P.; Kulszewicz-Bajer, I.; Zagorska, M.; Maurel, V.; Wielgus, I.; Pron, A. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 8895.
- Zhao, Y.; Guo, Y.; Liu, Y. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 5372.
- Li, W.; Katz, H. E.; Lovinger, A. J.; Laquindanum, J. G. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 458.
- Li, Y.; Liu, J.-Y.; Zhao, Y.-D. *Mater. Today* **2017**, *20*, 258.
- Wang, J.; Zhang, F.; Zhang, J.; Tang, W.; Tang, A.; Peng, H.; Xu, Z.; Teng, F.; Wang, Y. *J. Photochem. Photobiol., C* **2013**, *17*, 69.
- Hains, A. W.; Liang, Z. Q.; Woodhouse, M. A.; Gregg, B. A. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6689.
- Gu, Z.; Guo, J.; Hao, R.; Lin, Z.; Qian, Y.; Ma, C.; Fan, Y.; Deng, X.; Zhang, G.; Peng, W.; Xia, H.; Zhu, W. *Dyes Pigm.* **2019**, *166*, 515.
- Verbitskiy, E. V.; Baranova, A. A.; Khokhlov, K. O.; Yakovleva, Yu. A.; Chuvashov, R. D.; Kim, G. A.; Moiseykin, E. V.; Dinastiya, E. M.; Rusinov, G. L.; Chupakhin, O. N.; Charushin, V. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2018**, *54*, 604. [Химия гетероцикл. соединений **2018**, *54*, 604.]
- Tokarev, S. D.; Sotnikova, Yu. A.; Anisimov, A. V.; Fedorov, Yu. V.; Jonusauskas, G.; Lypenko, D. A.; Malov, V. V.; Tameev, A. R. Mal'tsev, E. I.; Fedorova, O. A. *Mendeleev Commun.* **2019**, *29*, 567.
- Knyazeva, E. A.; Rakitin, O. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2017**, *53*, 855. [Химия гетероцикл. соединений **2017**, *53*, 855.]
- Bureš, F. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 58826.
- Pron, A.; Gawrys, P.; Zagorska, M.; Djurado, D.; Demadrille, R. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2577.
- Shan, B.; Miao, Q. *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 1903.
- Albinsson, B.; Eng, M. P.; Pettersson, K.; Winters, M. U. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 5847.
- Podlesný, J.; Dokládálová, L.; Pytela, O.; Urbanec, A.; Klikar, M.; Almonasy, N.; Mikysek, T.; Jedryka, J.; Kityk, I. V.; Bureš, F. *Beilstein J. Org. Chem.* **2017**, *13*, 2374.
- Wua, Q.; Denga, D.; Lua, K.; Wei, Z.-X. *Chin. Chem. Lett.* **2017**, *28*, 2065.
- Wang, K.; Liang, R.-Z.; Wolf, J.; Saleem, Q.; Babics, M.; Wucher, P.; Abdelsamie, M.; Amassian, A.; Hansen, M. R.; Beaujuge, P. M. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 7103.
- Liang, L.; Chen, X.-Q.; Xiang, X.; Ling, J.; Shao, W.; Lu, Z.; Li, J.; Wang, W.; Li, W.-S. *Org. Electron.* **2017**, *42*, 93.
- Park, S.; Nam, S. Y.; Suh, D. H.; Lee, J.; Lee, C.; Yoon, S. C. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2016**, *16*, 2787.
- Mitschke, U.; Debaerdemaeker, T.; Bäuerle, P. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 425.
- Sun, Y.; Welch, G. C.; Leong, W. L.; Takacs, C. J.; Bazan, G. C.; Heeger, A. *Nature Mater.* **2012**, *11*, 44.
- Van der Poll, T. S.; Love, J. A.; Nguyen, T.-Q.; Bazan, G. C. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3646.
- Love, J. A.; Nagao, I.; Huang, Y.; Kuik, M.; Gupta, V.; Takacs, C. J.; Coughlin, J. E.; Qi, L.; Van der Poll, T. S.;

- Kramer, E. J.; Heeger, A. J.; Nguyen, T.-Q.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 3597.
24. Zhang, J.; Xu, L.; Chen, J.; Ye, M.; Shen, P.; Yuan, N.-Y.; Ding, J.-N. *Synth. Met.* **2017**, 234, 47.
25. McDowell, C.; Narayanaswamy, K.; Yadagiri, B.; Gayathri, T.; Seifrid, M.; Datt, R.; Ryno, S. M.; Heifner, M. C.; Gupta, V.; Risko, C.; Prakash Singh, S.; Bazan, G. C. *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6, 383.
26. Vacher, A.; Auffray, M.; Barrière, F.; Roisnel, T.; Lorey, D. *Org. Lett.* **2017**, 19, 6060.
27. Sim, J.; Do, K.; Song, K.; Sharma, A.; Biswas, S.; Sharma, G. D.; Ko, J. *Org. Electron.* **2016**, 30, 122.
28. Kotwica, K.; Kurach, E.; Louarn, G.; Kostyuchenko, A. S.; Fisyuk, A. S.; Zagorska, M.; Pron, A. *Electrochim. Acta* **2013**, 111, 491.
29. Kurowska, A.; Kostyuchenko, A. S.; Zassowski, P.; Skorka, L.; Yurpalov, V. L.; Fisyuk, A. S.; Pron, A.; Domagala, W. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 25176.
30. Kurowska, A.; Zassowski, P.; Kostyuchenko, A. S.; Zhelezнова, T. Yu.; Andryukhova, K. V.; Fisyuk, A. S.; Pron, A.; Domagala, W. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19, 30261.
31. Clavier, G.; Audebert, P. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 3299.
32. Wang, E.; Hou, L.; Wang, Z.; Hellström, S.; Zhang, F.; Inganäs, O.; Andersson, M. R. *Adv. Mater.* **2010**, 22, 5240.
33. Poverenov, E.; Zamoshchik, N.; Patra, A.; Ridelman, Y.; Bendikov, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 5138.
34. Do, T. T.; Ha, Y. E.; Kim, J. H. *Org. Electron.* **2013**, 14, 2673.
35. Wang, M.; Hu, X.; Liu, P.; Li, W.; Gong, X.; Huang, F.; Cao, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 9638.
36. Ahmed, E.; Kim, F. S.; Xin, H.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **2009**, 42, 8615.
37. Guo, X.; Kim, F. S.; Jenekhe, S. A.; Watson, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 7206.
38. Wienk, M. M.; Turbiez, M.; Gilot, J.; Janssen, R. A. J. *Adv. Mater.* **2008**, 20, 2556.
39. Kononov, A. I.; Antipin, I. S.; Burilov, V. A.; Madzhidov, T. I.; Kurbangalieva, A. R.; Nemtarev, A. V.; Solovieva, S. E.; Stoikov, I. I.; Mamedov, V. A.; Zakharova, L. Ya.; Gavrilo, E. L.; Sinyashin, O. G.; Balova, I. A.; Vasilyev, A. V.; Zenkevich, I. G.; Krasavin, M. Yu.; Kuznetsov, M. A.; Molchanov, A. P.; Novikov, M. S.; Nikolaev, V. A.; Rodina, L. L.; Khlebnikov, A. F.; Beletskaya, I. P.; Vatsadze, S. Z.; Gromov, S. P.; Zyk, N. V.; Lebedev, A. T.; Lemenovskii, D. A.; Petrosyan, V. S.; Nenaïdenko, V. G.; Negrebetskii, V. V.; Baukov, Yu. I.; Shmigol', T. A.; Korlyukov, A. A.; Tikhomirov, A. S.; Shchekotikhin, A. E.; Traven', V. F.; Voskresenskii, L. G.; Zubkov, F. I.; Golubchikov, O. A.; Semeikin, A. S.; Berezin, D. B.; Stuzhin, P. A.; Filimonov, V. D.; Krasnokutskaya, E. A.; Fedorov, A. Yu.; Nyuchev, A. V.; Orlov, V. Yu.; Begunov, R. S.; Rusakov, A. I.; Kolobov, A. V.; Kofanov, E. R.; Fedotova, O. V.; Egorova, A. Yu.; Charushin, V. N.; Chupakhin, O. N.; Klimochkin, Yu. N.; Osyanin, V. A.; Reznikov, A. N.; Fisyuk, A. S.; Sagitullina, G. P.; Aksenov, A. V.; Aksenov, N. A.; Grachev, M. K.; Maslennikova, V. I.; Koroteev, M. P.; Brel', A. K.; Lisina, S. V.; Medvedeva, S. M.; Shikhaliev, Kh. S.; Suboch, G. A.; Tovbis, M. S.; Mironovich, L. M.; Ivanov, S. M.; Kurbatov, S. V.; Kletskii, M. E.; Burov, O. N.; Kobrakov, K. I.; Kuznetsov, D. N. *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, 54, 157. [*Журн. орган. химии* **2018**, 54, 161.]
40. Kostyuchenko, A. S.; Wiosna-Salyga, G.; Domagala, W.; Kurowska, A.; Zagorska, M.; Luszczynska, B.; Grykien, R.; Głowacki, I.; Fisyuk, A. S.; Domagala, W.; Pron, A. *J. Mater. Sci.* **2016**, 51, 2274.
41. Kotwica, K.; Kostyuchenko, A. S.; Data, P.; Marszalek, T.; Skorka, L.; Jaroch, T.; Kacka, S.; Zagorska, M.; Nowakowski, R.; Monkman, A. P.; Fisyuk, A. S.; Pisula, W.; Pron, A. *Chem.–Eur. J.* **2016**, 22, 11795.
42. Yamamoto, T.; Yasuda, T.; Sakai, Y.; Aramaki, S. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, 26, 1214.
43. Kostyuchenko, A. S.; Yurpalov, V. L.; Kurowska, A.; Domagala, W.; Pron, A.; Fisyuk, A. S. *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, 10, 1596.
44. Kostyuchenko, A. S.; Zhelezнова, T. Yu.; Stasyuk, A. J.; Kurowska, A.; Domagala, W.; Pron, A.; Fisyuk, A. S. *Beilstein J. Org. Chem.* **2017**, 13, 313.
45. Kostyuchenko, A. S.; Drozdova, E. A.; Fisyuk, A. S. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2017**, 53, 92. [Химия гетероцикл. соединений **2017**, 53, 92.]
46. Kostyuchenko, A. S.; Averkov, A. M.; Fisyuk, A. S. *Org. Lett.* **2014**, 16, 1833.
47. Kostyuchenko, A. S.; Ulyankin, E. B.; Shatsauskas, A. L.; Shuvalov, V. Yu.; Fisyuk, A. S. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2018**, 54, 1026. [Химия гетероцикл. соединений **2018**, 54, 1026.]