

## Влияние структуры электронодонорного звена на электрохимические и фотофизические свойства битиофен- и нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофензамещенных 1,3,4-оксадиазолов и 1,3,4-тиадиазолов

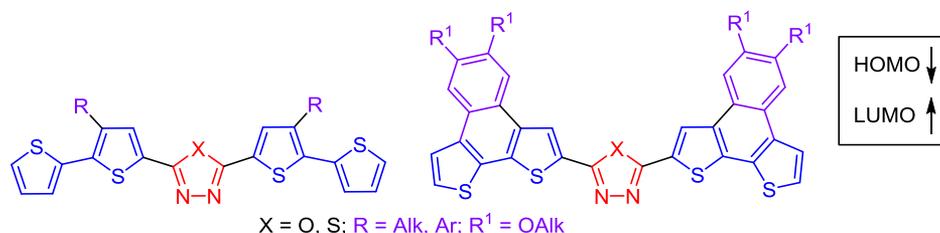
Евгений Б. Ульянов<sup>1,2</sup>, Анастасия С. Костюченко<sup>1,2</sup>, Александр С. Фисюк<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup> Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского, пр. Мира, 55а, Омск 644077, Россия; e-mail: fisjuk@chetomssu.ru

<sup>2</sup> Омский государственный технический университет, пр. Мира, 11, Омск 644050, Россия

Поступило 9.10.2022

Принято 21.11.2022



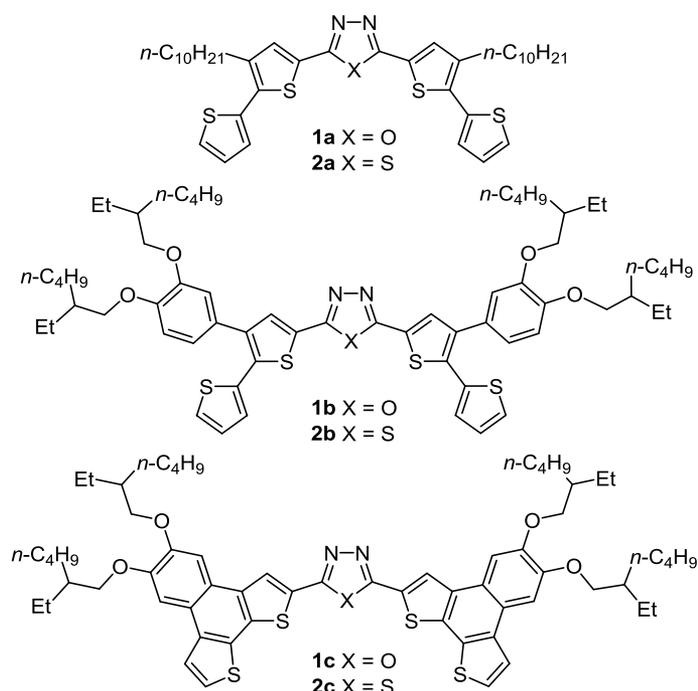
Из 3-алкил- и 3-арилзамещенных эфиров [2,2'-битиофен]-5-карбоновой кислоты, а также нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен-2-карбоксилатов получены производные 1,3,4-оксадиазола и 1,3,4-тиадиазола. Изучены электрохимические и фотофизические свойства синтезированных соединений. Установлено, что замена алкильных боковых заместителей на арильные приводит к существенному снижению квантового выхода люминесценции и уменьшению энергетической щели между ВЗМО и НСМО, а также батохромному сдвигу максимумов поглощения и испускания в спектрах абсорбции и люминесценции. Переход от 3-арилбитиофен- к нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофензамещенным 1,3,4-оксадиазолами и 1,3,4-тиадиазолам приводит к небольшому росту квантовых выходов, а положения НСМО и ВЗМО изменяются незначительно.

**Ключевые слова:** 2,2'-битиофены, нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофены, 1,3,4-оксадиазолы, 1,3,4-тиадиазолы, люминофоры, органическая электроника.

Сопряженные системы, состоящие из чередующихся донорных (D) и акцепторных (A) блоков (DAD, ADA) находят широкое применение в качестве материалов для органических тонкопленочных транзисторов (OFETs),<sup>1-5</sup> фотовольтаических ячеек (OPVs),<sup>6-8</sup> светоизлучающих диодов (OLEDs).<sup>9</sup> Используемые для этих целей электроноакцепторные блоки довольно разнообразны по своей структуре, в то время как донорными звеньями чаще всего служат алкилзамещенные битиофены, олиготиофены, а также гетероциклические системы,<sup>10-12</sup> состоящие из конденсированных бензольных и тиофеновых циклов, такие как бензодитиофены,<sup>13,14</sup> нафтодитиофены,<sup>6,14-23</sup> антрадитиофены.<sup>12,24,25</sup> Планарная структура последних соединений, способствующая π-стекинговым взаимодействиям и плотной молекулярной упаковке, высокая подвижность носителей заряда делает их перспек-

тивными строительными блоками<sup>26</sup> для органических тонкопленочных транзисторов<sup>1,27,28</sup> и фотоячеек.<sup>13,15</sup> Важными характеристиками, определяющими возможность использования материала в том или ином устройстве, являются его электронные и фотофизические свойства, которые зависят от структуры. Поэтому поиск взаимосвязи между структурой и свойствами является важной задачей. Сравнивая характеристики сопряженных систем, имеющих близкую молекулярную структуру, можно сделать выводы о влиянии отдельных структурных фрагментов на их электронные и фотофизические свойства.

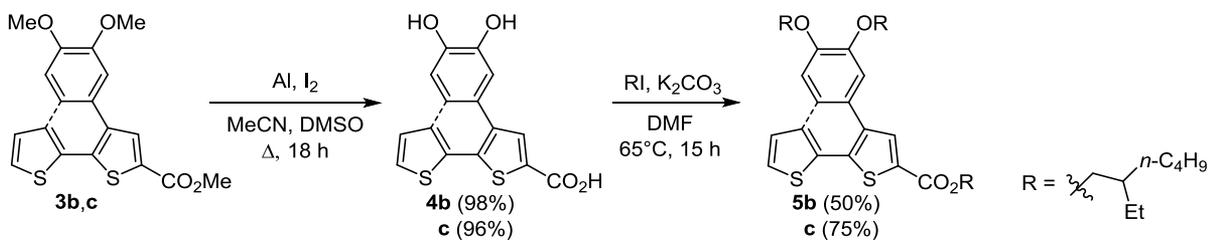
Симметричные системы, состоящие из алкилбитиофена и 1,3,4-оксадиазолов и 1,3,4-тиадиазолов, ранее показали свою эффективность в качестве активных материалов в органических светодиодах и транзисторах.<sup>29-34</sup> В настоящей работе мы впервые синте-



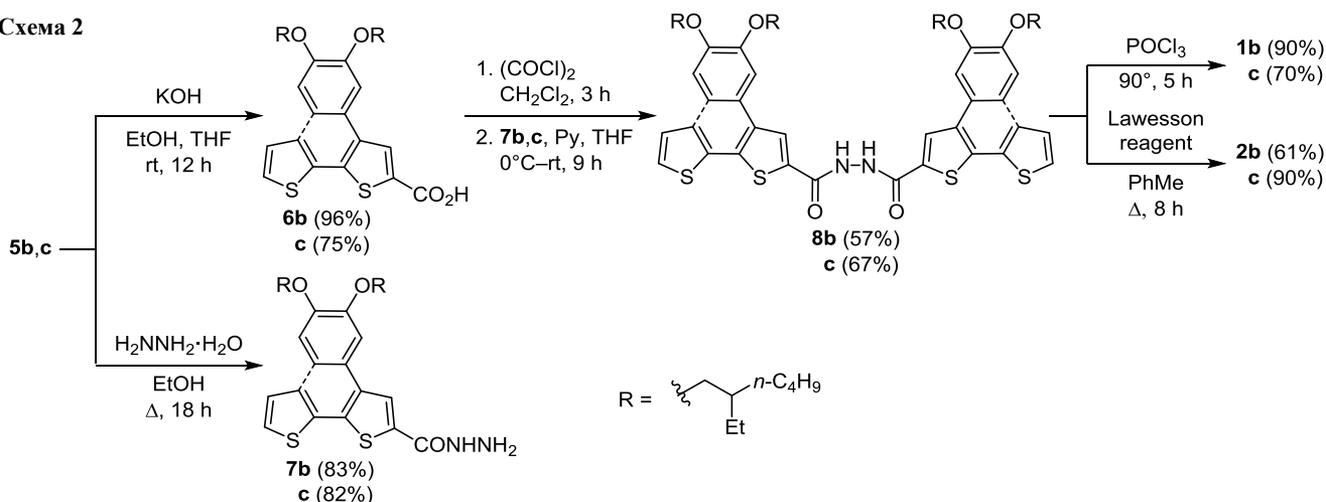
**Рисунок 1.** Битиофен- и нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофензамещенные 1,3,4-оксадиазолы **1a–c** и 1,3,4-тиадиазолы **2a–c**.

зировали ранее неизвестные 3-арилбитиофен- и нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофензамещенные 1,3,4-оксадиазолы **1b,c** и 1,3,4-тиадиазолы **2b,c** (рис. 1), изучили влияние их структурных особенностей на положение граничных орбиталей (ВЗМО, НСМО), ширину запрещенной зоны, потенциалы окисления ( $E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ ) и восстановления ( $E_{\text{onset}}^{\text{red}}$ ), а также фотофизические свойства.

#### Схема 1



#### Схема 2



Исходные соединения **3b,c**<sup>35,36</sup> для синтеза 1,3,4-оксадиазолов **1b,c** и 1,3,4-тиадиазолов **2b,c**, а также сопряженные системы **1a, 2a**,<sup>32,37</sup> содержащие алифатический заместитель, были получены по разработанным нами ранее методикам. Необходимо отметить, что 3-арилбитиофен- и нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофензамещенные 1,3,4-оксадиазолы и 1,3,4-тиадиазолы довольно плохо растворяются в обычных органических растворителях. Поэтому битиофены **3b,c** были превращены в эфиры **5b,c**, содержащие в своей структуре солубилизирующие заместители (схема 1). Для этого их сначала превращали в фенолы **4b,c** нагреванием с иодидом алюминия(III), полученным *in situ* из Al и I<sub>2</sub>, а затем алкилировали 2-этилгексилиодидом в ДМФА в присутствии K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Выходы продуктов **4b,c** и **5b,c** составили 98, 96% и 50, 75% соответственно (схема 1).

С целью синтеза сопряженных структур **1b,c** и **2b,c** соединения **5b,c** нагреванием с KOH в смеси растворителей EtOH–ТГФ или гидразингидратом в спирте были превращены в карбоновые кислоты **6b,c** и гидразиды **7b,c** с выходами 96, 75% и 83, 82% соответственно. Ацилирование гидразидов **7b,c** галогенангидридами карбоновых кислот, полученными *in situ* из соединений **6b,c**, привело к диацилгидразидам **8b,c**, которые при нагревании с POCl<sub>3</sub> или реагентом Лавессона превращались соответственно в 1,3,4-оксадиазолы **1b,c** или 1,3,4-тиадиазолы **2b,c** (схема 2).

Для синтезированных соединений **1b,c**, **2b,c**, а также ранее полученных **1a, 2a** были зарегистрированы спектры абсорбции и люминесценции. В спектрах абсорбции соединений **1a–c** и **2a–c** присутствует основная полоса, относящаяся к  $\pi$ – $\pi^*$ -переходу в сопряженной системе с максимум поглощения в области 376–

**Таблица 1.** Оптические свойства 1,3,4-оксадиазолов **1a–c** и 1,3,4-тиадиазолов **2a–c**

Соединение	УФ поглощение			Флуоресценция				
	$\lambda_{\max}$ , нм	$E_g^{\text{opt}}$ , эВ	Молярный коэффициент поглощения, $\times 10^{-4}$	$\lambda_{\text{ex}}$ , нм	$\lambda_{\text{em}}$ , нм	Сдвиг Стокса, нм	Сдвиг Стокса, эВ	Квантовый выход
<b>1a*</b>	376	2.92	3.54	370	434, 461	58	0.44	0.88***
<b>1b</b>	384	2.84	3.52	385	442, 468	84	0.58	0.33 <sup>4</sup>
<b>1c</b>	399	2.83	4.56	398	437, 464	38	0.27	0.42 <sup>4</sup>
<b>2a**</b>	404	2.68	4.52	400	470, 497	66	0.43	0.35***
<b>2b</b>	417	2.63	3.30	420	484, 506	67	0.41	0.25 <sup>5</sup>
<b>2c</b>	431	2.59	5.89	425	481, 509	50	0.30	0.29 <sup>6</sup>

\* Приведены литературные данные.<sup>39,40</sup>\*\* Приведены литературные данные.<sup>34</sup>\*\*\* Квантовый выход определен относительно 9,10-дифенилантрацена ( $\Phi_f$  0.95).<sup>4</sup> Квантовый выход определен относительно сульфата хирина в 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $\Phi_f$  0.55).<sup>5</sup> Квантовый выход определен относительно перилена в EtOH ( $\Phi_f$  0.92).<sup>6</sup> Квантовый выход определен относительно кумарина 153 в EtOH ( $\Phi_f$  0.38).

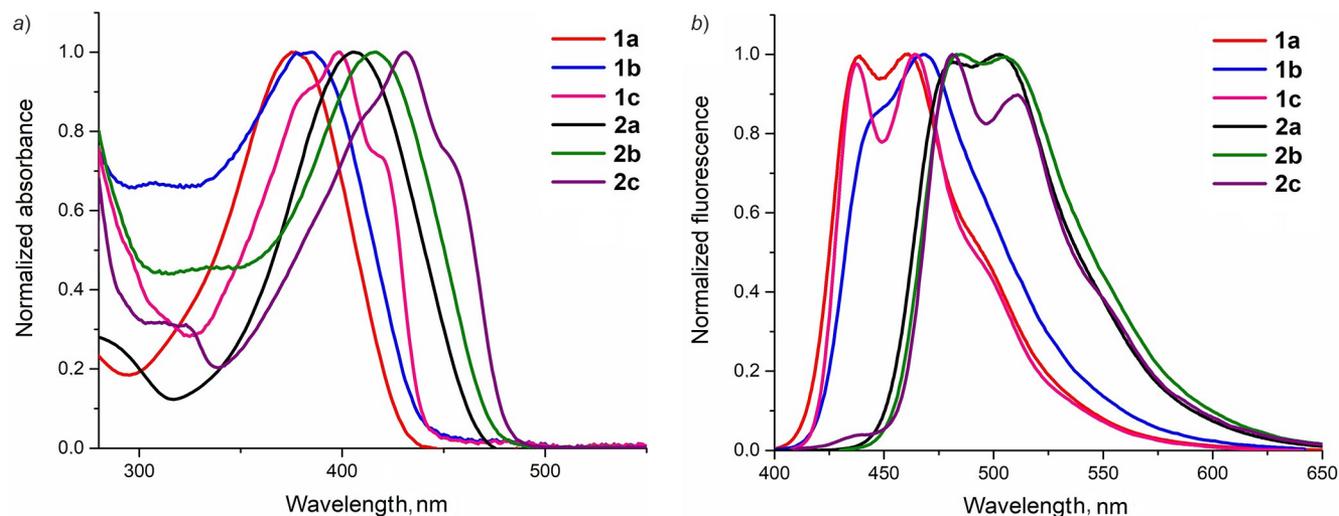
431 нм (табл. 1, рис. 2). Для 1,3,4-тиадиазолов **2a–c**, по сравнению с 1,3,4-оксадиазолами **1a–c** аналогичной структуры, максимум поглощения смещен в более длинноволновую область спектра ( $\lambda_{\max}$  404–431 нм против 376–399 нм). Похожая картина наблюдается и при сопоставлении спектров испускания (табл. 1). Влияние структуры электронодонорного звена на оптические свойства люминофора в растворе можно установить, сравнив 3,4-диазолы различного строения. С расширением системы сопряжения закономерно наблюдается батохромный сдвиг спектров поглощения и испускания в ряду соединений **1a**, **2a** < **1b**, **2b** < **1c**, **2c** (табл. 1, рис. 2). Все растворы диазолов в ТГФ при облучении синим светом флуоресцируют. Замена алкильного заместителя в битиофеновом фрагменте на арильный (сравнение спектров соединений **1a**, **2a** и **1b**, **2b**) приводит к существенному снижению квантового выхода люминесценции (табл. 1), по-видимому, в результате увеличения безызлучательных переходов.

При переходе от соединений **1b**, **2b** к соединениям **1c**, **2c**, в которых ароматический цикл жестко зафиксирован, наблюдается незначительный рост квантового выхода люминесценции и уменьшение сдвига Стокса на 20–40 нм главным образом за счет батохромного

сдвига в спектрах поглощения. Замена атома кислорода на атом серы предсказуемо снижает квантовый выход люминесценции. Это можно объяснить эффектом введения тяжелого атома, который мы наблюдали ранее.<sup>38,39</sup>

Также были проведены электрохимические исследования полученных соединений **1a–c**, **2a–c**. С помощью циклической вольтамперометрии определены окислительный и восстановительные потенциалы, а затем вычислены потенциал ионизации (IP), сродство к электрону (EA) и электрохимическая ширина энергетической щели  $E_g^{\text{el}}$  (табл. 2, рис. 3, 4). В отличие от изученных нами ранее<sup>38,39</sup> 2,5-бис(3-децил[2,2'-битиофен]-5-ил)-1,3,4-оксадиазола (**1a**) и -1,3,4-тиадиазола (**2a**), соединения **1b,c** и **2b,c** демонстрируют два необратимых пика анодного окисления, связанных с образованием катион-радикала и дикатиона. Олигомеры **1a–c**, **2a–c** полимеризуются по положению C'-а терминальных тиофеновых циклов. Восстановление олигомеров **1a–c**, **2a–c** протекает квазиобратимо.

На цикловольтамперограмме (рис. 3) для всех соединений при восстановлении фиксируется один пик, соответствующий образованию анион-радикала. В ряду диазолов, различающихся строением электронодонорного цикла, мы наблюдаем последовательное снижение

**Рисунок 2.** Нормализованные спектры *a*) поглощения и *b*) испускания соединений **1a–c**, **2a–c**.

**Таблица 2.** Электрохимические и электронные свойства соединений **1a–c**, **2a–c**

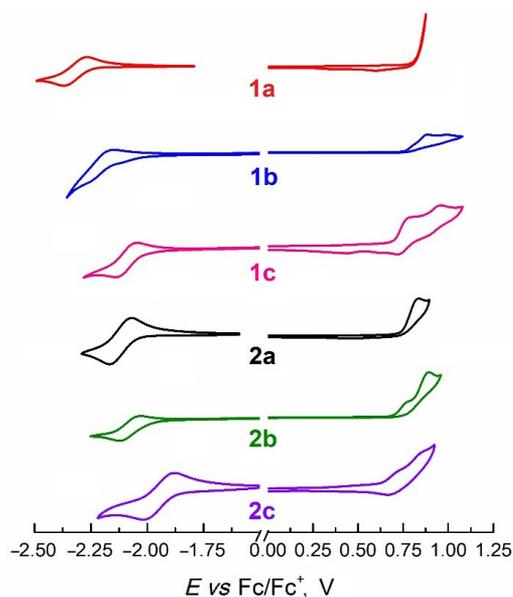
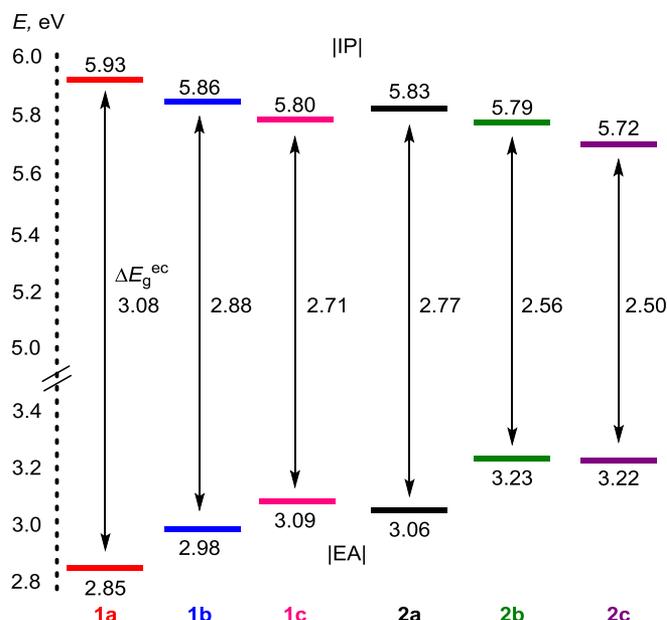
Соединение	$E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ , В	$E_{\text{onset}}^{\text{red}}$ , В	IP, <sup>***</sup> эВ (ВЗМО)	EA, <sup>*4</sup> эВ (НСМО)	$E_g^{\text{el}}$ , <sup>*5</sup> эВ
<b>1a*</b>	+0.83	-2.25	+5.93	-2.85	3.08
<b>1b</b>	+0.76	-2.12	+5.86	-2.98	2.88
<b>1c</b>	+0.70	-2.01	+5.80	-3.09	2.71
<b>2a**</b>	+0.73	-2.04	+5.83	-3.06	2.77
<b>2b</b>	+0.69	-1.87	+5.79	-3.23	2.56
<b>2c</b>	+0.62	-1.88	+5.72	-3.22	2.50

\* Приведены литературные данные.<sup>39</sup>\*\* Приведены литературные данные.<sup>34</sup>\*\*\* Рассчитано согласно уравнению  $IP = |e|(E_{\text{onset}}^{\text{ox}} + 5.1)$ .<sup>38</sup>\*4 Рассчитано согласно уравнению  $EA = -|e|(E_{\text{onset}}^{\text{red}} + 5.1)$ .<sup>38</sup>

\*5 Рассчитывается как разница между ВЗМО и НСМО.

значений окислительных потенциалов  $E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ , и следовательно ионизационного потенциала  $|IP|$  в рядах соединений **1a** > **1b** > **1c** и **2a** > **2b** > **2c** (рис. 4). В этом же ряду соединений **1a** < **1b** < **1c** для оксадиазолов происходит рост потенциалов восстановления, и следовательно сродства к электрону EA. В то же время планаризация молекулы за счет формирования нафтодифенилена не оказывает влияния на значение  $E_{\text{onset}}^{\text{red}}$  в ряду тиадиазолов **2a** < **2b** ≈ **2c**. Как для оксадиазолов, так и для тиадиазолов происходит последовательное сужение энергетической щели в ряду соединений **1a**, **2a** > **1b**, **2b** > **1c**, **2c**, которая последовательно уменьшается с 3.08 (соединение **1a**) до 2.50 эВ (соединение **2c**).

Таким образом, получены новые полисопряженные системы донор–акцептор–донор, состоящие из битиофен-

**Рисунок 3.** Циклические вольтамперограммы растворов  $10^{-3}$  М соединений **1a–c**, **2a–c**, зарегистрированные в 0.1 М растворе  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  для анодной области значений потенциалов и в ТГФ для катодной области значений потенциалов. Скорость сканирования – 100 мВ/с.**Рисунок 4.** Абсолютные значения потенциала ионизации (IP) и сродства к электрону (EA) исследуемых соединений.

или нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофензамещенных 1,3,4-оксадиазолов и 1,3,4-тиадиазолов. Показано, что замена алкилзамещенного битиофенового фрагмента на арилзамещенный битиофеновый фрагмент или нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофеновый структурный фрагмент в сопряженной системе приводит к существенному снижению квантового выхода люминесценции. Уменьшение ширины запрещенной зоны за счет понижения уровня НСМО и повышение уровня ВЗМО наблюдается в рядах 2,5-бис(3-алкил[2,2'-битиофен]-5-ил)замещенные – 2,5-бис(3-арил[2,2'-битиофен]-5-ил)замещенные – нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофензамещенные 1,3,4-оксадиазолов и 1,3,4-тиадиазолов. В этой же последовательности растет батохромный сдвиг максимумов поглощения и испускания.

### Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Infracum FT-801 в таблетках KBr для твердых веществ или в тонких пленках для масел. УФ спектры записаны в ТГФ (от  $10^{-6}$  до  $10^{-5}$  М) на UV/VIS/NIR спектрометре LAMBDA 750 (PerkinElmer), спектры испускания записаны на флуоресцентном спектрометре Cary Eclipse (Agilent). Оптическая ширина запрещенной зоны была определена исходя из положения касательной к  $\pi$ - $\pi^*$ -полосе поглощения. Квантовый выход люминесценции определен относительно 9,10-дифенилантрацена, сульфата хинина, перилена или кумарина 153 – известных стандартов, используя сравнительный метод.<sup>41–43</sup> Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  записаны на спектрометре Bruker AVANCE (400 и 101 МГц соответственно) в  $\text{DMSO-}d_6$  или  $\text{CDCl}_3$ , внутренние стандарты – остаточные сигналы растворителей ( $\text{DMSO-}d_5$ : 2.50 м. д. для ядер  $^1\text{H}$  и 39.5 м. д. для ядер  $^{13}\text{C}$ ;  $\text{CHCl}_3$ : 7.26 м. д. для ядер  $^1\text{H}$  и 77.2 м. д. для ядер  $^{13}\text{C}$ ). Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  записаны в режиме *J*-модуляции. Элементный анализ

выполнен на приборе Carlo Erba 1106 CHN. Температуры плавления определены на приборе Reach devices RD-MP. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлен при помощи тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинах Sorbfil UV-254, проявление в УФ свете (254, 365 нм).

Все реагенты и растворители аналитической чистоты – коммерческие (Sigma-Aldrich). Соединения **1a**, <sup>39</sup> **2a**<sup>34</sup> и **3b-c**<sup>35</sup> получены по ранее описанным методикам.

**Получение соединений 4b,c деметилированием эфиров 3b,c** (общая методика). К суспензии 135 мг (5 ммоль) порошка алюминия в 4 мл сухого MeCN добавляют 0.4 мл ДМСО и при перемешивании нагревают до начала слабого кипения. Небольшими порциями добавляют 1.015 г (4 ммоль) измельченного I<sub>2</sub> и нагревают полученный раствор до образования светло-желтой суспензии AlI<sub>3</sub>. К полученной суспензии добавляют 1 ммоль эфира **3b,c** и кипятят в течение 18 ч. Реакционную смесь аккуратно выливают в 10 мл 2 М HCl и экстрагируют EtOAc (3 × 10 мл). Органический экстракт промывают насыщенным раствором Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, сушат над прокаленным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упаривают при пониженном давлении. Полученные кислоты промывают кипящим растворителем (гексан в случае соединения **4b** и EtOH в случае соединения **4c**) и сушат.

**3-(3,4-Дигидроксифенил)[2,2'-битиофен]-5-карбоновая кислота (4b)**. Выход 312 мг (98%), светло-желтый порошок, т. пл. 240–241°C. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1676 (C=O), 3419 (C(O)OH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 6.61 (1H, д, *J* = 8.0, *J* = 2.2, H-6"); 6.70 (1H, д, *J* = 2.2, H-2"); 6.75 (1H, д, *J* = 8.0, H-5"); 7.03 (1H, д, *J* = 5.2, *J* = 3.6, H-4"); 7.18 (1H, д, *J* = 3.5, *J* = 1.2, H-3"); 7.52–7.56 (2H, м, H-3,5"); 9.02–9.09 (2H, м, OH Ar); 13.06 (1H, уш. с, COOH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (DMCO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д.: 115.8; 116.4; 120.2; 125.7; 127.5; 127.6; 128.0; 131.5; 134.4; 135.7; 136.5; 139.5; 145.3; 145.5; 162.6. Найдено, %: C 56.65; H 3.24. C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 56.59; H 3.17.

**5,6-Дигидроксинафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен-2-карбоновая кислота (4c)**. Выход 303 мг (96%), желтый порошок, т. пл. >250°C. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1686 (C=O), 3418 (C(O)OH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д.: 7.63–7.99 (4H, м, H-4,7,8,9); 8.54 (1H, с, H-3); 9.75 (1H, уш. с, OH Ar); 12.85 (1H, уш. с, COOH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (DMCO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д.: 108.6; 108.8; 122.1 (2C); 123.4; 126.5; 127.8; 128.9; 131.4; 132.4; 133.0; 136.0; 146.7; 163.3. Найдено, %: C 57.01; H 2.62. C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 56.95; H 2.55.

**Получение эфиров 5b,c алкилированием гидроксикислот 4b,c** (общая методика). К раствору 1 ммоль кислоты **4b,c** в 6 мл сухого ДМФА при перемешивании добавляют 1.2 г (5 ммоль) 3-(иодметил)гептана и 967 мг (7 ммоль) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Смесь перемешивают при 65°C в течение 15 ч, выливают в 50 мл H<sub>2</sub>O, подкисляют 2 М HCl до pH 2 и экстрагируют Et<sub>2</sub>O (3 × 10 мл). Органические вытяжки промывают насыщенным раствором соли, H<sub>2</sub>O, сушат над безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упаривают при пониженном давлении. Полученные эфиры **5b,c**

очищают колоночной хроматографией на силикагеле (элюент гексан–PhH, 6:1).

**2-Этилгексил-3-{3,4-бис[(2-этилгексил)окси]фенил}-[2,2'-битиофен]-5-карбоксилат (5b)**. Выход 271 мг (50%), желтое масло. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1709 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 0.88–1.03 (18H, м, 6CH<sub>3</sub> Alk); 1.27–1.58 (24H, м, 12CH<sub>2</sub> Alk); 1.69–1.74 (2H, м, 2ArOCH<sub>2</sub>CH); 1.76–1.81 (1H, м, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH); 3.72–3.77 (2H, м, (C-3'')OCH<sub>2</sub>); 3.88–3.92 (2H, м, (C-4'')OCH<sub>2</sub>); 4.24 (2H, д, *J* = 5.7, *J* = 2.9, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 6.84 (1H, с, H-2"); 6.87 (2H, с, H-5",6"); 6.96 (1H, д, *J* = 5.1, *J* = 3.7, H-4"); 7.10 (1H, д, *J* = 3.7, *J* = 1.2, H-3"); 7.24 (1H, д, *J* = 5.1, *J* = 1.2, H-5"); 7.73 (1H, с, H-3). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 11.1 (2C); 11.2; 14.1; 23.0; 23.1; 23.9 (2C); 29.0; 29.1; 29.2; 30.5; 30.6 (2C); 38.9; 39.4; 39.6; 67.6; 71.5; 71.6; 113.3; 114.7; 121.5; 126.8; 127.2; 127.4; 127.7; 130.8; 135.2; 136.1; 137.9; 139.1; 149.3; 149.4; 162.3. Найдено, %: C 71.47; H 8.92. C<sub>39</sub>H<sub>58</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 71.51; H 8.93.

**2-Этилгексил-5,6-бис[(2-этилгексил)окси]нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен-2-карбоксилат (5c)**. Выход 406 мг (75%), светло-желтое масло. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1703 (C=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 0.93–1.05 (18H, м, 6CH<sub>3</sub> Alk); 1.35–1.64 (24H, м, 12CH<sub>2</sub> Alk); 1.76–1.82 (1H, м, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH); 1.86–1.94 (2H, м, 2ArOCH<sub>2</sub>CH); 4.06–4.14 (4H, м, 2ArOCH<sub>2</sub>); 4.29–4.38 (2H, м, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 7.54–7.60 (1H, м, H-9); 7.66 (1H, с, H-7); 7.70 (1H, с, H-4); 7.90 (1H, д, *J* = 5.3, H-8); 8.62 (1H, с, H-3). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 11.1; 11.3; 14.1; 23.0; 23.1; 24.0; 24.1; 29.0; 29.2; 30.6; 30.7; 39.0; 39.6; 68.0; 71.6; 106.0; 106.4; 122.7 (2C); 122.9; 125.3; 129.0; 129.5; 130.4; 133.3; 134.4; 136.2; 149.6; 149.8; 163.0. Найдено, %: C 71.71; H 8.62. C<sub>39</sub>H<sub>56</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 71.74; H 8.64.

**Получение кислот 6b,c гидролизом эфиров 5b,c** (общая методика). К раствору 420 мг (7.5 ммоль) KOH в 2 мл EtOH добавляют 1 ммоль эфира **5b,c** в 2 мл ТГФ и перемешивают при комнатной температуре в течение 12 ч. Реакционную смесь выливают в 5 мл H<sub>2</sub>O и экстрагируют Et<sub>2</sub>O (3 × 5 мл), сушат над безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упаривают при пониженном давлении. Полученные кислоты **6b,c** очищают флеш-хроматографией на силикагеле (элюент EtOAc).

**3-{3,4-Бис[(2-этилгексил)окси]фенил}-[2,2'-битиофен]-5-карбоновая кислота (6b)**. Выход 521 мг (96%), темно-желтый порошок, т. пл. 82–83°C. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1680 (C=O), 3351 (C(O)OH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 0.89–0.98 (12H, м, 4CH<sub>3</sub> Alk); 1.28–1.54 (16H, м, 8CH<sub>2</sub> Alk); 1.69–1.81 (2H, м, 2ArOCH<sub>2</sub>CH); 3.72–3.79 (2H, м, (C-3'')OCH<sub>2</sub>); 3.87–3.95 (2H, м, (C-4'')OCH<sub>2</sub>); 6.84–6.89 (3H, м, H-2",5",6"); 6.97 (1H, д, *J* = 5.1, *J* = 3.7, H-4"); 7.13 (1H, д, *J* = 3.7, *J* = 1.2, H-3"); 7.26–7.27 (1H, м, H-5"); 7.82 (1H, с, H-3). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 11.2 (2C); 14.1; 23.1; 23.4; 23.9; 24.0; 29.1; 29.2; 30.1; 30.6 (2C); 39.5; 39.6; 71.6 (2C); 113.4; 114.7; 121.6; 127.2; 127.3; 127.4; 127.8; 129.3; 135.0; 137.8; 139.7; 139.8; 149.4; 149.5; 166.9. Найдено, %: C 68.72; H 7.73. C<sub>31</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 68.60; H 7.80.

**5,6-Бис[(2-этилгексил)окси]нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]-дитиофен-2-карбоновая кислота (6с).** Выход 406 мг (75%), белый порошок, т. пл. 168–170°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1674 (C=O), 3095 (C(O)OH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.85–0.97 (12H, м, 4CH<sub>3</sub> Alk); 1.27–1.56 (16H, м, 8CH<sub>2</sub> Alk); 1.71–1.78 (2H, м, 2ArOCH<sub>2</sub>CH); 4.10 (4H, д, д,  $J = 11.4$ ,  $J = 5.5$ , 2ArOCH<sub>2</sub>); 7.89–7.94 (2H, м, H-7,9); 8.05 (1H, с, H-4); 8.29 (1H, д,  $J = 5.3$ , H-8); 8.97 (1H, с, H-3). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 11.2; 13.9; 22.5; 23.6; 28.6 (2C); 30.2; 70.8; 106.3; 106.4; 122.3; 122.6; 124.1; 126.3; 128.4; 130.3; 131.4; 132.8; 133.4; 136.2; 149.2; 149.3; 163.4. Найдено, %: С 68.91; Н 7.52. C<sub>31</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 68.85; Н 7.46.

**Получение гидразидов 7b,c гидразином эфиров 5b,c** (общая методика). Смесь 1 ммоль эфира 5b,c и 1 мл моногидрата гидразина в 2 мл EtOH кипятят при перемешивании в течение 18 ч и упаривают досуха при пониженном давлении. Добавляют 10 мл холодной H<sub>2</sub>O и отфильтровывают полученный осадок. Гидразиды 7b,c очищают колоночной хроматографией (элюент CHCl<sub>3</sub>–EtOAc, 5:1).

**3-{3,4-Бис[(2-этилгексил)окси]фенил}[2,2'-битиофен]-5-карбогидразид (7b).** Выход 462 мг (83%), желтый порошок, т. пл. 90–91°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1659 (C=O), 3182, 3305 (NH–NH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.87–0.97 (12H, м, 4CH<sub>3</sub> Alk); 1.26–1.59 (16H, м, 8CH<sub>2</sub> Alk); 1.69–1.80 (2H, м, 2ArOCH<sub>2</sub>CH); 3.71–3.75 (2H, м, (C-4")OCH<sub>2</sub>); 3.87–3.91 (2H, м, (C-3")OCH<sub>2</sub>); 4.11 (1H, уш. с, NH<sub>2</sub>); 6.82 (1H, с, H-6"); 6.85–6.87 (2H, м, H-2",5"); 6.95 (1H, д, д,  $J = 5.1$ ,  $J = 3.7$ , H-4"); 7.08 (1H, д, д,  $J = 3.7$ ,  $J = 1.2$ , H-3"); 7.24 (1H, д, д,  $J = 5.1$ ,  $J = 1.2$ , H-5"); 7.27 (1H, с, H-3); 7.47 (1H, с, C(O)NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 11.1; 11.2; 23.1; 23.9; 24.0; 29.1; 29.2; 30.6 (2C); 39.5; 39.6; 71.6 (2C); 113.3; 114.6; 121.5; 126.8; 127.2; 127.5 (2C); 131.6; 132.8; 135.0; 136.0; 139.4; 149.3; 149.5; 163.1. Найдено, %: С 66.89; Н 8.01; N 5.11. C<sub>31</sub>H<sub>44</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено, %: С 66.87; Н 7.97; N 5.03.

**5,6-Бис[(2-этилгексил)окси]нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]-дитиофен-2-карбогидразид (7с).** Выход 455 мг (82%), желтый порошок, т. пл. 76–78°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1620 (C=O), 3282 (NH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.90–1.03 (12H, м, 4CH<sub>3</sub> Alk); 1.34–1.64 (16H, м, 8CH<sub>2</sub> Alk); 1.85–1.92 (2H, м, 2ArOCH<sub>2</sub>CH); 4.02–4.14 (4H, м, 2ArOCH<sub>2</sub>); 4.19 (2H, уш. с, NH<sub>2</sub>); 7.48–7.55 (2H, м, H-7,9); 7.63 (2H, с, H-3,4); 7.87 (1H, д,  $J = 5.3$ , H-8); 8.39 (1H, с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 11.3 (2C); 14.1; 23.1; 24.0; 29.2 (2C); 30.7 (2C); 39.6 (2C); 71.6; 105.8; 106.3; 122.7 (2C); 125.1; 125.3; 129.4; 131.8; 132.4; 133.3; 135.9; 149.6; 149.7; 163.8. Найдено, %: С 67.03; Н 7.67; N 5.07. C<sub>31</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 67.11; Н 7.63; N 5.05.

**Синтез диацилгидразинов 8b,c** (общая методика). При комнатной температуре 1 ммоль кислоты 6b,c перемешивают с 0.345 мл (4 ммоль) (COCl)<sub>2</sub> в 3 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в течение 3 ч с последующим упариванием избытка (COCl)<sub>2</sub> и растворителя. Полученный хлорангидрид используют без дополнительной очистки.

При 0°C растворяют 1 ммоль гидразида 7b,c в 2 мл сухого ТГФ, добавляют 2 мл сухого пиридина и прикапывают раствор хлорангидрида в 2 мл сухого ТГФ в течение 1 ч. Далее смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 8 ч и упаривают при пониженном давлении. Очистка полученных соединений осуществляется колоночной хроматографией на силикагеле (элюент CHCl<sub>3</sub>).

**3-{3,4-Бис[(2-этилгексил)окси]фенил}-N'-(3-{3,4-бис-[(2-этилгексил)окси]фенил}[2,2'-битиофен]-5-карбонил)[2,2'-битиофен]-5-карбогидразид (8b).** Выход 617 мг (57%), желтый порошок, т. пл. 150–152°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1624 (C=O), 3209 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.86–0.96 (24H, м, 8CH<sub>3</sub> Alk); 1.27–1.78 (36H, м, 16CH<sub>2</sub> Alk, 4CH Alk); 3.72 (4H, д,  $J = 5.9$ , 2ArOCH<sub>2</sub>); 3.84 (4H, д,  $J = 5.7$ , 2ArOCH<sub>2</sub>); 6.77–6.88 (8H, м, 2H-4',2",5",6"); 6.94 (2H, д,  $J = 3.3$ , 2H-3'); 7.15 (2H, д,  $J = 5.1$ , 2H-5'); 7.67 (2H, с, 2H-3); 9.53 (2H, уш. с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 11.2 (2C); 14.1; 22.7; 23.1; 23.9 (2C); 29.1; 29.2; 29.7; 30.6 (2C); 31.9; 39.5; 39.6; 71.5 (2C); 113.3; 114.5; 121.6; 126.8; 127.1; 127.4; 127.5; 131.9; 132.6; 134.9; 137.4; 139.7; 149.3; 149.3; 161.1. Найдено, %: С 68.87; Н 7.82; N 2.63. C<sub>62</sub>H<sub>84</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 68.85; Н 7.83; N 2.59.

**N'-(5,6-Бис[(2-этилгексил)окси]нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]-дитиофен-2-карбонил)-5,6-бис[(2-этилгексил)окси]нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]-дитиофен-2-карбогидразид (8с).** Выход 722 мг (67%), желтый порошок, т. пл. 103–105°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1620 (C=O), 3240 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.81–1.04 (24H, м, 8CH<sub>3</sub> Alk); 1.25–1.66 (34H, м, 16CH<sub>2</sub> Alk, 2ArOCH<sub>2</sub>CH); 1.83–1.91 (2H, м, 2ArOCH<sub>2</sub>CH); 3.92–4.07 (8H, м, 4ArOCH<sub>2</sub>); 7.32–7.50 (6H, м, 2H-4',7,9); 7.68 (2H, д,  $J = 3.7$ , 2H-8); 8.46 (2H, с, 2H-3); 9.75 (2H, уш. с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 11.3; 14.1 (2C); 23.0; 23.1; 23.9; 24.1; 29.2; 29.3; 30.6; 30.7; 39.6; 71.1; 71.5; 105.4; 106.1; 118.3; 122.7; 125.1; 129.0; 129.1; 130.9 (2C); 133.3; 133.4; 135.9; 137.9; 149.3; 149.6; 161.8. Найдено, %: С 69.13; Н 7.44; N 2.64. C<sub>62</sub>H<sub>80</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 69.11; Н 7.48; N 2.60.

**Получение 1,3,4-оксадиазолов 1b,c и 1,3,4-тиадиазолов 2b,c** (общая методика). 1,3,4-Оксадиазолы 1b,c получают нагреванием 1 ммоль диацилгидразида 8b,c в 0.7 мл (7.5 ммоль) POCl<sub>3</sub> при 90°C в течение 5 ч с последующим упариванием избытка POCl<sub>3</sub> при пониженном давлении. 1,3,4-Тиадиазолы 2b,c получают кипячением раствора 1 ммоль диацилгидразида 8b,c и 404 мг (1 ммоль) реагента Лавессона в 3 мл абсолютного PhMe в течение 8 ч с последующим упариванием растворителя при пониженном давлении. Полученные окса- и тиадиазолы 1b,c и 2b,c очищают колоночной хроматографией на силикагеле (элюент CHCl<sub>3</sub>).

**2,5-Бис(3-{3,4-бис[(2-этилгексил)окси]фенил}-[2,2'-битиофен]-5-ил)-1,3,4-оксадиазол (1b).** Выход 957 мг (90%), желтый порошок, т. пл. 98–100°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1577 (C=N). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.88–0.99 (24H, м, 8CH<sub>3</sub> Alk); 1.26–1.60 (32H, м, 16CH<sub>2</sub> Alk); 1.70–1.83 (4H, м, 4ArOCH<sub>2</sub>CH); 3.76 (4H, д,  $J = 5.7$ , 2(C-3")OCH<sub>2</sub>); 3.91

(4H, д,  $J = 6.1$ , 2(C-4")OCH<sub>2</sub>); 6.85–6.94 (6H, м, 2H-2",5",6"); 6.98 (2H, д, д,  $J = 5.1$ ,  $J = 3.7$ , 2H-4"); 7.14 (2H, д, д,  $J = 3.7$ ,  $J = 1.2$ , 2H-3"); 7.25–7.28 (2H, м, 2H-5"); 7.76 (2H, с, 2H-3). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д.: 11.2 (2C); 14.1; 23.1; 23.9; 24.0; 29.1; 29.2; 30.6 (2C); 39.5; 39.6; 71.6 (2C); 113.4; 114.6; 121.6; 121.9; 127.0; 127.3 (2C); 127.5; 132.8; 134.8; 136.1; 139.9; 149.4; 149.6; 160.0. Найдено, %: С 70.05; Н 7.83; N 2.67. C<sub>62</sub>H<sub>82</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 70.02; Н 7.77; N 2.63.

**2,5-Бис{5,6-бис[(2-этилгексил)окси]нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]-дитиофен-2-ил}-1,3,4-оксадиазол (1с).** Выход 742 мг (70%), желтый порошок, т. пл. 162–164°C. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1583 (C=N). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. ( $J$ , Гц): 0.94–1.12 (24H, м, 8CH<sub>3</sub> Alk); 1.38–1.74 (32H, м, 16CH<sub>2</sub> Alk); 1.87–1.98 (4H, м, 4ArOCH<sub>2</sub>CH); 4.01–4.06 (4H, м, 2(C-5)OCH<sub>2</sub>); 4.12–4.18 (4H, м, 2(C-6)OCH<sub>2</sub>); 7.46–7.49 (4H, м, 2H-7,9); 7.58 (2H, с, 2H-4); 7.73 (2H, д,  $J = 5.5$ , 2H-8); 8.42 (2H, с, 2H-3). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д.: 11.3; 11.4; 14.2; 14.4; 23.2 (2C); 24.1 (4C); 29.3; 29.3; 29.7; 30.7; 30.8; 39.6; 39.8; 71.5; 71.6; 105.9; 106.0; 121.0; 122.4; 122.6; 122.7; 125.0; 125.1; 129.1; 132.6; 133.7; 135.8; 149.6; 149.7; 160.7. Найдено, %: С 70.33; Н 7.44; N 2.67. C<sub>62</sub>H<sub>78</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 70.28; Н 7.42; N 2.64.

**2,5-Бис(3-{3,4-бис[(2-этилгексил)окси]фенил}-[2,2'-бифиофен]-5-ил)-1,3,4-тиадиазол (2b).** Выход 659 мг (61%), желтый порошок, т. пл. 80–82°C. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1559 (C=N). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. ( $J$ , Гц): 0.89–0.99 (24H, м, 8CH<sub>3</sub> Alk); 1.27–1.61 (32H, м, 16CH<sub>2</sub> Alk); 1.71–1.81 (4H, м, 4ArOCH<sub>2</sub>CH); 3.75–3.79 (4H, м, 2(C-3")OCH<sub>2</sub>); 3.91 (4H, д,  $J = 5.9$ , 2(C-4")OCH<sub>2</sub>); 6.88–6.92 (6H, м, H-2",5",6"); 6.97 (2H, д, д,  $J = 5.2$ ,  $J = 3.6$ , 2H-4"); 7.14 (2H, д, д,  $J = 3.7$ ,  $J = 1.2$ , 2H-3"); 7.25 (2H, д, д,  $J = 5.1$ ,  $J = 1.2$ , 2H-5"); 7.50 (1H, с, 2H-3). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д.: 11.2; 11.2; 14.1; 23.1; 23.9; 23.9; 29.1; 29.2; 30.6; 30.6; 39.5; 39.6; 71.6; 113.4; 114.7; 121.6; 126.8; 127.2; 127.3; 127.5; 129.3; 132.6; 135.1; 135.4; 139.7; 149.4; 149.5; 160.6. Найдено, %: С 68.95; Н 7.59; N 2.61. C<sub>62</sub>H<sub>82</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>5</sub>. Вычислено, %: С 68.97; Н 7.66; N 2.59.

**2,5-Бис{5,6-бис[(2-этилгексил)окси]нафто-[2,1-*b*:3,4-*b'*]-дитиофен-2-ил}-1,3,4-тиадиазол (2с).** Выход 968 мг (90%), желтый порошок, т. пл. 210–212°C. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1552 (C=N). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. ( $J$ , Гц): 0.93–1.08 (24H, м, 8CH<sub>3</sub> Alk); 1.38–1.71 (32H, м, 16CH<sub>2</sub> Alk); 1.86–2.03 (4H, м, 4ArOCH<sub>2</sub>CH); 3.96–3.98 (4H, м, 2(C-5)OCH<sub>2</sub>); 4.13–4.17 (4H, м, 2(C-6)OCH<sub>2</sub>); 7.22–7.25 (4H, м, 2H-7,9); 7.33 (2H, с, 2H-4); 7.47 (2H, д,  $J = 5.3$ , 2H-8); 7.80 (2H, с, 2H-3). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д.: 11.4; 11.5; 14.2 (2C); 23.1; 23.2 (2C); 24.1 (3C); 24.2; 29.3; 29.4; 30.8 (3C); 39.6; 39.8; 71.4; 105.5; 105.8; 122.0; 122.1; 122.2; 124.6 (2C); 128.5; 128.9; 131.7; 133.3; 135.2; 149.2; 149.4; 161.5. Найдено, %: С 69.25; Н 7.34; N 2.56. C<sub>62</sub>H<sub>78</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>5</sub>. Вычислено, %: С 69.23; Н 7.31; N 2.60.

**Электрохимические исследования соединений 1а–с, 2а–с** проводят в растворах 0.1 М Вu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (для анодной области потенциалов) и в ТГФ (для катодной области потенциалов) на потенциостате Autolab

PGSTAT20 (EcoChemie, Netherlands). Концентрация исследуемых соединений – 1 мМ. Перед началом электрохимических экспериментов все растворы продувают аргоном. Электрохимическая ячейка состоит из платинового рабочего электрода, платиновой проволоки в качестве вспомогательного электрода и серебряной проволоки в качестве электрода сравнения. Потенциал электрода сравнения определен в аналогичном растворе электролита относительно окислительно-восстановительной пары ферроцен/ферроциний (Fc/Fc<sup>+</sup>).

При определении значений ЕА и ІР необходимо пользоваться шкалой абсолютных потенциалов, то есть относительно уровня вакуума. Принимая значение 5.1 В в качестве потенциала полуволны для пары Fc/Fc<sup>+</sup> в неводных электролитах,<sup>44</sup> значения ІР и ЕА можно рассчитать по следующим формулам: ІР =  $|e|(E_{\text{onset}}^{\text{ox}} + 5.1)$ , эВ; ЕА =  $-|e|(E_{\text{onset}}^{\text{red}} + 5.1)$ , эВ.

Файл сопроводительных материалов, содержащий спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C соединений **1b,c**, **2b,c**, **4b,c**, **5b,c**, **6b,c**, **7b,c** и **8b,c**, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

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

#### Список литературы

- Liu, H.-H.; Chang, S.-L.; Huang, K.-H.; Cao, F.-Y.; Cheng, K.-Y.; Sun, H.-S.; Lai, Y.-Y.; Cheng, Y.-J. *Macromolecules* **2020**, *53*, 7740.
- Pati, P. B. *Org. Electron.* **2016**, *38*, 97.
- 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.
- Pron, A.; Gawrys, P.; Zagorska, M.; Djurado, D.; Demadrille, R. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2577.
- Keshtov, M. L.; Konstantinov, I. O.; Kuklin, S. A.; Khokhlov, A. R.; Nekrasova, N. V.; Xie, Z.-Y.; Koukaras, E. N.; Sharma, G. D. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2018**, *56*, 1297.
- Lee, C.; Lee, S.; Kim, G.-U.; Lee, W.; Kim, B. *J. Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8028.
- Marrocchi, A. *Curr. Org. Synth.* **2012**, *9*, 149.
- Li, Y.; Liu, J.-Y.; Zhao, Y.-D.; Cao, Y.-C. *Mater. Today* **2017**, *20*, 258.
- Stępień, M.; Gońka, E.; Żyła, M.; Sprutta, N. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3479.
- Takimiya, K.; Shinamura, S.; Osaka, I.; Miyazaki, E. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4347.
- Goetz, K. P.; Li, Z.; Ward, J. W.; Bougher, C.; Rivnay, J.; Smith, J.; Conrad, B. R.; Parkin, S. R.; Anthopoulos, T. D.; Salleo, A.; Anthony, J. E.; Jurchescu, O. D. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3698.
- You, G.; Li, L.; Wang, S.; Cao, J.; Yao, L.; Cai, W.; Zhou, Z.; Li, K.; Lin, Z.; Zhen, H.; Ling, Q. *Adv. Energy Mater.* **2022**, *12*, 2102697.
- Kleinhenz, N.; Yang, L.; Zhou, H.; Price, S. C.; You, W. *Macromolecules* **2011**, *44*, 872.
- Löbert, M.; Mishra, A.; Uhrich, C.; Pfeiffer, M.; Bäuerle, P. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 4879.
- Benatto, L.; Koehler, M. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 6395.
- Kim, Y. J.; Cheon, Y. R.; Jang, J.-W.; Kim, Y.-H.; Park, C. E. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 1904.

18. Marchanka, A.; Maier, S. K.; Höger, S.; van Gastel, M. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 13526.
19. Sen, A.; Groß, A. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 6341.
20. Tovar, J. D.; Swager, T. M. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1775.
21. Wang, X.; Guo, L.; Xia, P. F.; Zheng, F.; Wong, M. S.; Zhu, Z. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 13328.
22. Yang, L.; Zhou, H.; You, W. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 16793.
23. Zhang, W.; Sun, X.; Xia, P.; Huang, J.; Yu, G.; Wong, M. S.; Liu, Y.; Zhu, D. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4382.
24. Lehnerr, D.; Waterloo, A. R.; Goetz, K. P.; Payne, M. M.; Hampel, F.; Anthony, J. E.; Jurchescu, O. D.; Tykwinski, R. R. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3660.
25. Wu, J.-S.; Lin, C.-T.; Wang, C.-L.; Cheng, Y.-J.; Hsu, C.-S. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 2391.
26. Anthony, J. E. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028.
27. Murphy, A. R.; Fréchet, J. M. J. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1066.
28. Zhang, W.; Shi, K.; Zhou, W.; Li, Z.; Chen, Z.; Xu, J.; Yan, D.; Han, Y.; Wong, M. S.; Li, F.; Yu, G. *Dyes Pigm.* **2016**, *131*, 1.
29. Agda, F.; Nebbach, D.; Abram, T.; Bouachrine, M.; Taleb, M. *Results Chem.* **2020**, *2*, 100068.
30. 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.
31. Kostyuchenko, A. S.; Wiosna-Salyga, G.; Kurowska, A.; Zagorska, M.; Luszczynska, B.; Grykien, R.; Glowacki, I.; Fisyuk, A. S.; Domagala, W.; Pron, A. *J. Mater. Sci.* **2016**, *51*, 2274.
32. Kotwica, K.; Kurach, E.; Louam, G.; Kostyuchenko, A. S.; Fisyuk, A. S.; Zagorska, M.; Pron, A. *Electrochim. Acta* **2013**, *111*, 491.
33. Chen, H.; Liu, Z.; Zhao, Z.; Zheng, L.; Tan, S.; Yin, Z.; Zhu, C.; Liu, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 33051.
34. Kostyuchenko, A. S.; Kurowska, A.; Zassowski, P.; Zheleznova, T. Yu.; Ulyankin, E. B.; Domagala, W.; Pron, A.; Fisyuk, A. S. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 10040.
35. Ulyankin, E. B.; Kostyuchenko, A. S.; Chernenko, S. A.; Bystrushkin, M. O.; Samsonenko, A. L.; Shatsauskas, A. L.; Fisyuk, A. S. *Synthesis* **2021**, 2422.
36. Kostyuchenko, A. S.; Averkov, A. M.; Fisyuk, A. S. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1833.
37. Kostyuchenko, A. S.; Yurpalov, V. L.; Kurowska, A.; Domagala, W.; Pron, A.; Fisyuk, A. S. *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 1596.
38. 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.
39. Kurowska, A.; Zassowski, P.; Kostyuchenko, A. S.; Zheleznova, T. Yu.; Andryukhova, K. V.; Fisyuk, A. S.; Pron, A.; Domagala, W. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 30261.
40. Kostyuchenko, A. S.; Ulyankin, E. B.; Zheleznova, T. Yu.; Chernenko, S. A.; Shatsauskas, A. L.; Abaidulina, D. R.; Bystrushkin, M. O.; Samsonenko, A. L.; Fisyuk, A. S. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2019**, *55*, 1262.
41. Williams, A. T. R.; Winfield, S. A.; Miller, J. N. *Analyst* **1983**, *108*, 1067.
42. Brouwer, A. M. *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 2213.
43. Allen, M. W. *Measurement of Fluorescence Quantum Yields*; Thermo Fisher Scientific: Madison, 2010, Technical Note 52019.
44. Trasatti, S. *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 955.