

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ХАЛКОНОВ, СОДЕРЖАЩИХ 3,4-ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

© 2020 г. А. Н. Игнашевич^а, Т. В. Шаврина^б, Е. В. Шкляева^б, Г. Г. Абашев^{а, б, *}

^а Институт технической химии – филиал ФГБУН «Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН»,
614013, Россия, г. Пермь, ул. Академика Королева 3

*e-mail: gabashev@psu.ru

^б ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»,
614990, Россия, г. Пермь, ул. Букирева 15

Поступила в редакцию 04 августа 2020 г.

После доработки 14 августа 2020 г.

Принята к публикации 16 августа 2020 г.

Получена новая серия халконов, имеющих в своем составе два и более 3,4-этилендиокситиофеновых фрагмента; изучены их оптические свойства, сдвиги Стокса ($\Delta\lambda$) и ширина запрещенной зоны (E_g^{opt}) вычислены по данным спектров поглощения и испускания. Наибольший сдвиг Стокса (115 нм) принадлежит симметричному продукту конденсации терефталевого альдегида и 3,4-этилендиокситиофенкарбальдегида, наименьшая ширина запрещенной зоны (1.93 эВ) оказалась свойственна халкону, содержащему в качестве центрального ядра terEDOT фрагмент. Установлены зависимости значений ширины запрещенной зоны от взаимного расположения 3,4-этилендиокситиофеновых фрагментов в молекуле халконов.

Ключевые слова: 3,4-этилендиокситиофен, халкон, карбазол, ширина запрещенной зоны, π -сопряженные соединения, хромофоры.

DOI: 10.31857/S0514749220110051

Известно, что 3,4-этилендиокситиофен (EDOT, BAYETRON® M), впервые синтезированный в 1938 г. [1–10], интенсивно изучается в качестве структурного блока для синтеза разнообразных π -сопряженных систем, нашедших своё применение в органической электронике [11–13]. Этот факт связан с уникальными электронодонорными свойствами этого соединения, которые обусловлены его плоской структурой, приводящей к нековалентным взаимодействиям кислорода и серы, что имеет решающее значение для улучшения π -сопряжения и переноса заряда [14, 15]. Кроме того, известно, что введение 3,4-этилендиокситиофенового фрагмента в структуру соединения, обладающего единой π -сопряженной системой, обычно приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны и величины потенциалов окисления, что позволяет использовать такие соединения для

создания сопряженных полимеров и малых молекул, используемых в качестве материалов для органической электроники [16]. Замена тиофенового фрагмента на 3,4-этилендиокситиофен обычно увеличивает электрополяризуемость мономеров, кроме того, введение этого фрагмента в цепь сопряжения повышает значение НОМО уровня системы в целом и в то же время способствует более интенсивному поглощению света и расширению области поглощения УФ-спектра [14, 17–19]. Востребованность EDOT в органической химии и в химии материалов объясняется еще и тем, что на основе этого соединения в 1988 г. был получен полимер – поли(3,4-этилендиокситиофен) (PEDOT, BAYETRON® P), нашедший широкое применение в химии материалов [20, 21]. Тот факт, что молекула его мономера (EDOT) обладает $-OCH_2CH_2O-$ мостиковой группой, связывающей положения

3 и 4 тиофенового кольца, заметно усиливает его структурную регулярность, повышает электронную плотность тиофенового цикла и усиливает свойственную этому соединению дырочную проводимость [22]. Этот полимер темно-синего цвета обладает превосходной проводимостью и химической стабильностью, низким окислительным потенциалом и биосовместимостью [23, 24]. В настоящее время разработаны различные приложения на основе PEDOT, такие как сенсорные панели и устройства на основе органических фотодиодов (OPD) [25, 26]. 3,4-Этилендиокситиофен (EDOT) широко используется как сомономер для получения сополимеров, объединяющих преимущества как PEDOT, так и других полимеров для рационального конструирования новых высокопроизводительных сопряженных молекулярных систем [24, 25]. Кроме того, показано, что включение EDOT цикла в структуру π -сопряженного соединения часто придает таким соединениям электрохромные свойства [27–32].

В продолжение исследований [18, 33, 34] нами был разработан и выполнен синтез халконов, включающих несколько 3,4-этилендиокситиофеновых фрагментов, а также выполнено исследование их оптических свойств в сравнении с ранее синтезированными EDOT-содержащими халконами. Для получения целевых продуктов формилированием 3,4-этилендиокситиофена в условиях реакции Вильсмейера–Хаака был получен 3,4-этилендиокситиофен-2-карбальдегид (**1**), дальнейшее формилирование, которого приводило к образованию 3,4-этилендиокситиофен-2,5-дикарбальдегида (**2**) (схема 1). Ацетилированием 3,4-этилендиокситиофена были синтезированы метилкетоны **3**, **4** – метиленовые компоненты, необходимые для проведения дальнейшей конденсации Кляйзена–Шмидта. Реакцией кросс-сочетания 3,4-этилендиокситиофена с *n*-бромацетофеноном, взятых в различных соотношениях, и с 3,4-этилендиокситиофен-5-бром-2-карбальдегидом (**5**) были получены соответствующие кетоны **6**, **7** и альдегид **8** (схема 1) [34]. Далее конденсацией синтезированных карбонилсодержащих соединений нам удалось с высокими выходами получить соответствующие симметричные дихалконы **9–13** (схема 1). Взаимодействием 3,4-этилендиокситиофен-2-карбальдегида (**1**) и 2-ацетил-3,4-этилендиокситиофе-

на (**3**) был синтезирован описанный ранее халкон **14** [35, 36], необходимый для сравнения с новыми халконами по оптическим свойствам.

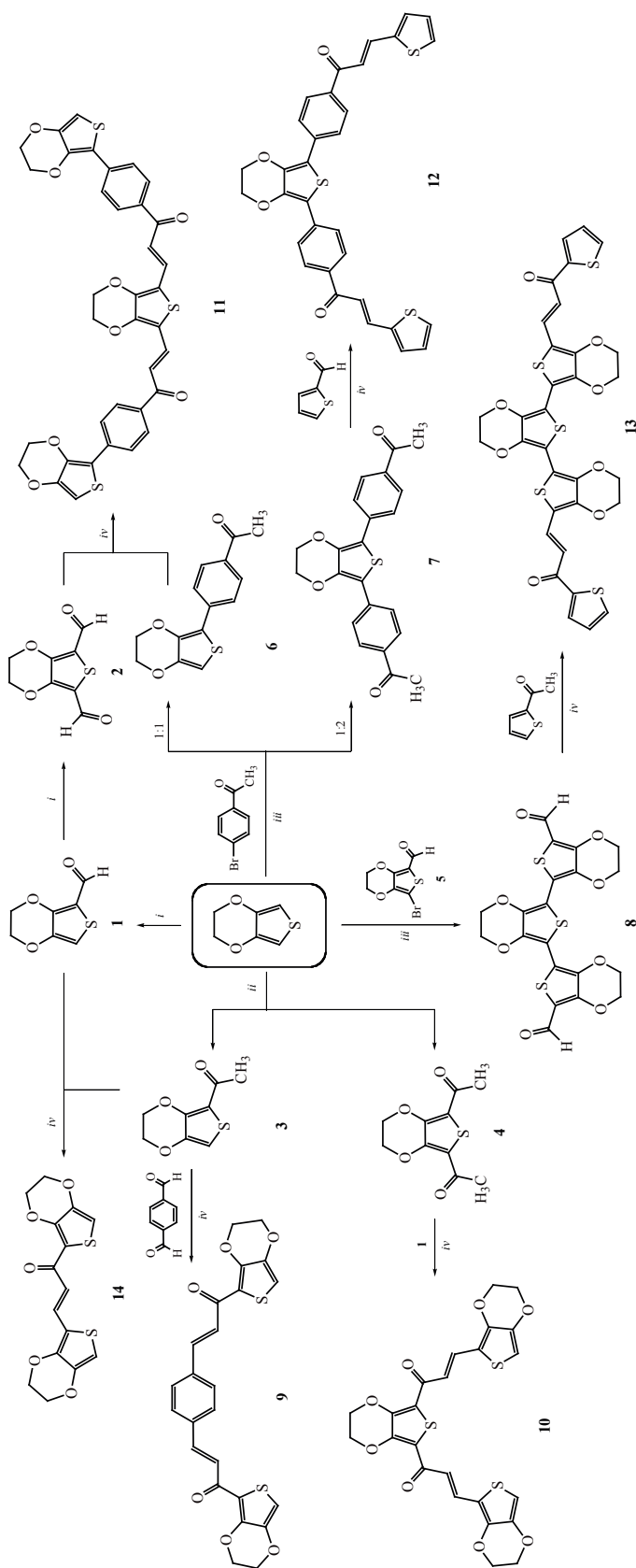
Взаимодействием *N*-алкилированных 3,6-ди-ацетил-9*H*-карбазолов **17** и **18** с 3,4-этилендиокситиофенкарбальдегидом (**1**) получены симметричные халконы **19** и **20**, последний из которых был синтезирован нами ранее (схема 2) [19].

Изучены оптические свойства растворов синтезированных соединений в CHCl_3 ($c = 10^{-5}$ моль/л). Исследование оптических характеристик полученных халконов **19**, **20**, содержащих центральные карбазольные фрагменты, показало, что с увеличением количества атомов углерода в алкильном заместителе при атоме азота возрастает интенсивность поглощения (рис. 1). При этом значения красной границы начала поглощения различаются меньше чем на 10 нм. На основе данных УФ-спектров поглощения и спектров испускания были определены сдвиги Стокса ($\Delta\lambda$). С использованием значений длины волны красной границы области поглощения (λ_{onset}) по уравнению: $E_g^{\text{opt}} = 1240/\lambda_{\text{onset}}$ были рассчитаны значения ширины оптической запрещенной зоны (E_g^{opt}) [37]. Характеристики всех исследуемых соединений приведены в таблице.

Также изучено влияние центральных фрагментов дихалконов на оптические свойства. На рис. 2 представлены спектры поглощения дихалконов, имеющих терминальные 3,4-этилендиокситиофеновые группы, но разные центральные ядра: бензол **9**, EDOT **10**, карбазол **20**, в таблице приведены их оптические характеристики. Наиболее низким значением ширины запрещенной зоны в этой серии халконов обладает халкон **10**, в котором в качестве центрального фрагмента выступает 3,4-этилендиокситиофен ($E_g^{\text{opt}} = 2.28$ эВ).

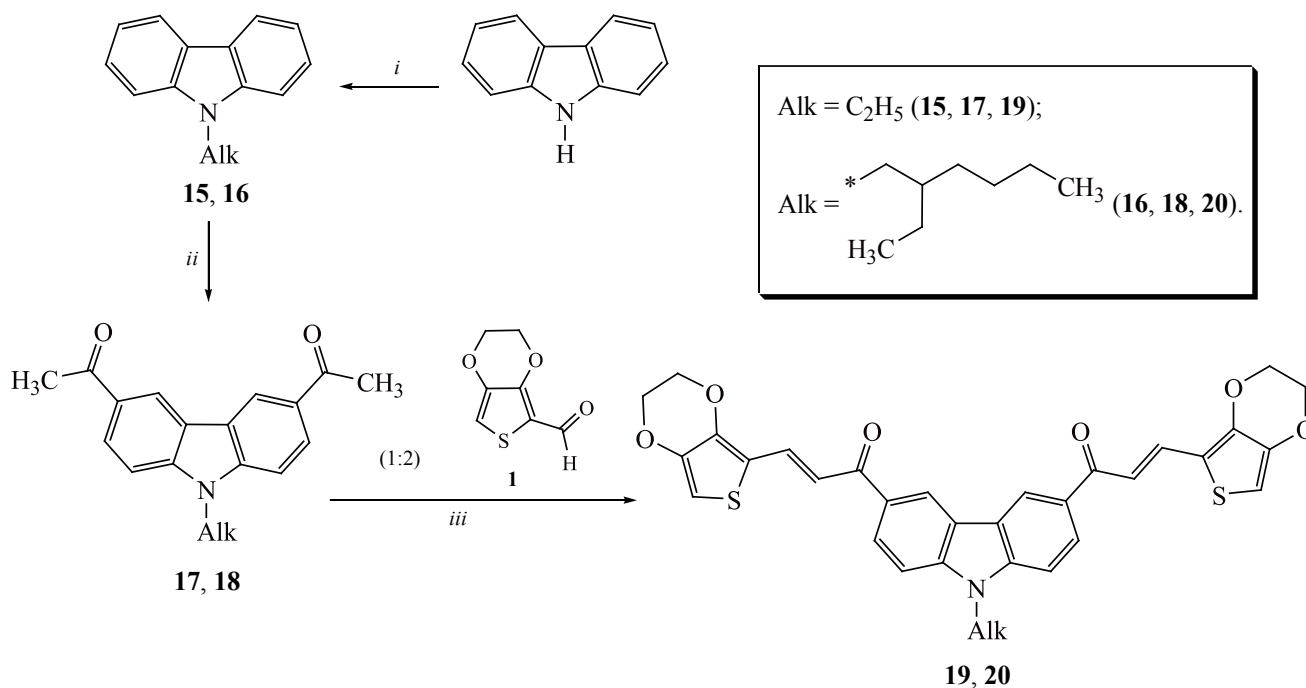
Представляется интересным сравнение халконов, имеющих в своем составе по три 3,4-этилендиокситиофеновых фрагмента с разным их расположением относительно друг друга. Наибольшее значение ширины запрещенной зоны 2.43 эВ установлено у дихалкона **11**, ниже – у халкона **10** (2.28 эВ), и самая малая величина запрещенной зоны – у халкона **13** (1.93 эВ). Следовательно, вклад в уменьшение ширины запрещенной зоны вносит

Схема 1.



i, 1. POCl₃, ДМФА, C₂H₄Cl₂, 80°C, 5 ч; 2. H₂O, HCl; *ii*, (CH₃CO)₂O, SnCl₄, CH₂Cl₂, rt, 24 ч;
iii, Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, ДМФА, 80°C, 14 ч; *iv*, 10%-ный КОН/ЕЮН, rt, 12 ч.

Схема 2.



i, AlkBr, NaOH, ДМСО, rt, 48 ч; *ii*, CH₃COBr, SnCl₄, CH₂Cl₂, rt, 24 ч; *iii*, 10%-ный КОН/ЕтОН, rt, 12 ч.

не только увеличение числа донорных 3,4-этилендиокситиофеновых фрагментов, но и их взаимное расположение: чем ближе они друг к другу, тем сильнее смещается красная граница начала поглощения в длинноволновую область спектра и, следовательно, тем меньше ширина запрещенной зоны соединения. Значительное уменьшение E_g^{opt} на-

блюдается в случае, когда 3,4-этилендиокситиофеновые фрагменты непосредственно связаны друг с другом [16]. Предположительно, это происходит вследствие внутримолекулярного взаимодействия атомов кислорода и серы в молекуле [24].

Анализ спектров поглощения халконов **9** и **14** (рис. 4), которые содержат два 3,4-этилендиокси-

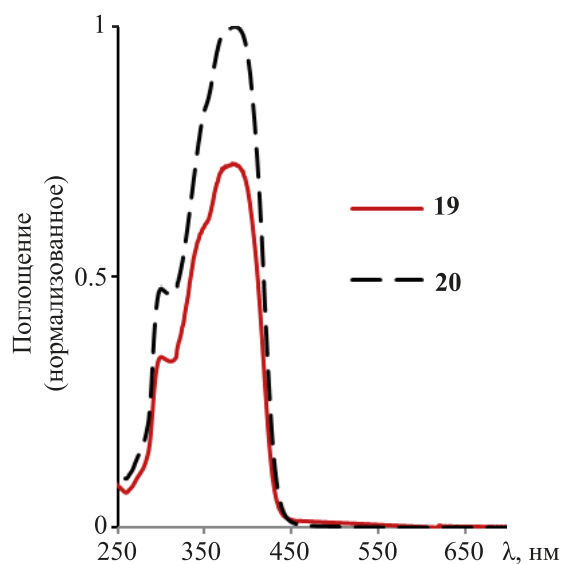


Рис. 1. Спектр поглощения халконов **19**, **20**, содержащих центральные карбазольные фрагменты.

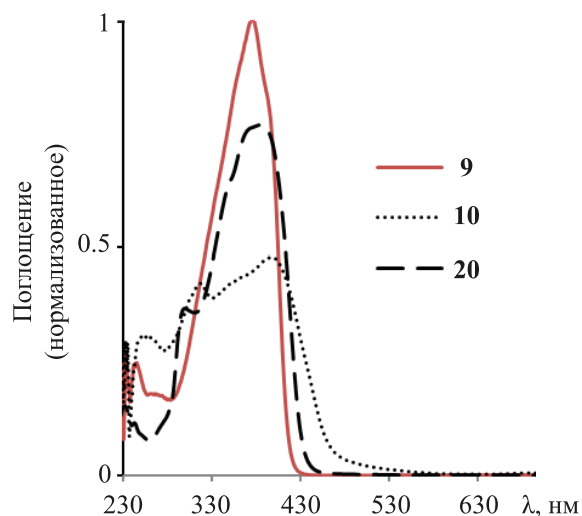


Рис. 2. Спектр поглощения халконов **9**, **10**, **20**, содержащих терминальные 3,4-этилендиокситиофеновые фрагменты.

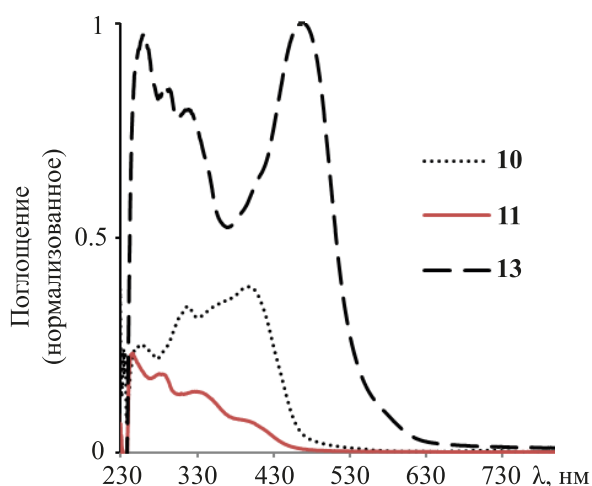


Рис. 3. Спектр поглощения халконов **10**, **11**, **13**, содержащих три 3,4-этилендиокситиофеновых фрагмента.

тиофеновых фрагмента, свидетельствует о том, что в спектре поглощения халкона **14** наблюдается небольшой bathochromic shift относительно халкона **9** (≈ 11 нм). Тем самым еще раз подтверждается тот факт, что взаимное расположение 3,4-этилендиокситиофеновых фрагментов оказывает влияние на оптические свойства. Кроме того, такое смещение красной границы начала поглощения может быть обусловлено несимметричностью халкона **14**, поскольку нарушение симметрии молекулы обычно вызывает изменение распределения электронной плотности молекулы в целом, при этом чаще всего происходит более эффективный перенос заряда [38, 39]. Отмечено [40], что оптическая ширина запрещенной зоны увеличивается с уменьшением содержания sp^2 -связей (но этот факт подтверждается для алмазоподобных структур).

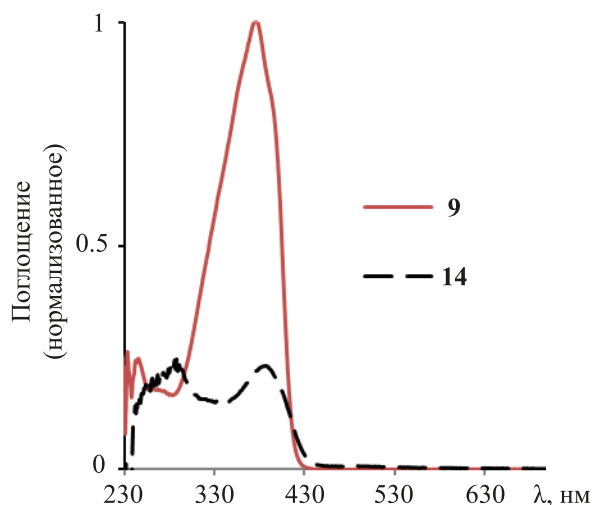


Рис. 4. Спектр поглощения халконов **9**, **14**, содержащих два 3,4-этилендиокситиофеновых фрагмента.

Гиперхромный эффект наблюдается в УФ-спектре халкона, возможно, как следствие более расширенной цепи сопряжения, присутствующей в этом халконе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на приборе Varian Mercuryplus-300 (Varian, Германия) в CDCl_3 (внутренний стандарт – ГМДС, 0.055 м.д.), масс-спектры – на приборе Agilent Technologies 6890N/5975B (Agilent Technologies, США) (энергия ионизации 70 эВ). ИК спектры соединений записаны для растворов в CHCl_3 на спектрометре Spectrum Two FTIR (PerkinElmer, Inc, США). Элементный анализ выполнен на приборе CHNS-932 LECO Corp (Elementar, Германия). Сигналы протонов бензольного цикла обозначены как

Оптические характеристики синтезированных халконов **9–14**, **19**, **20**.

Соединение	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$, нм	λ_{onset} , нм	$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$, нм	$\Delta\lambda$, нм	E_g^{opt} , эВ
9	245, 376	430	491	115	2.88
10	260, 318, 397	545	481	84	2.28
11	243, 280, 328, 396	509	464	68	2.43
12	244, 264, 266, 274, 339, 405	480	508	31	2.58
13	265, 295, 323, 415, 479	642	550	71	1.93
14	288, 387	455	491	104	2.73
19	318, 382	443	457	75	2.80
20	296, 326, 380	450	460	80	2.76

«Ph», сигналы протонов тиофенового цикла – как «Th», сигналы протонов карбазольного цикла – как «Cz». УФ-спектры получены на спектрофотометре Shimadzu UV-2600 (Shimadzu Corp., Япония) в хлороформе (c 10^{-5} моль/л), размер кюветы $10 \times 10 \times 40$ мм. Спектры флуоресценции растворов соединений записаны на спектрофлуорометре Shimadzu RF-5301 (Shimadzu Corp., Япония) в хлороформе (c 10^{-5} моль/л). Длина волны источника возбуждения 220 нм, размер кюветы $10 \times 10 \times 40$ мм, растворитель – CHCl_3 . Ход реакций, а также индивидуальность полученных веществ контролировали с помощью ТСХ на пластинках Sorbfil (ImidLTD, Россия, Краснодар) в разных системах растворителей. Разделение смесей, очистка целевых продуктов выполнены на колонках, заполненных силикагелем (Lancaster, Silicagel 60, 0.060–0.2 мм). В работе использованы коммерчески доступные реагенты: EDOT (Clevios M 2V, Heraeus Deutschland GmbH & Co, Германия), тиофен-2-карбальдегид (Alfa Aesar), терефталевый альдегид (Alfa Aesar), карбазол (Alfa Aesar), ацетилбромид (Sigma-Aldrich).

3,4-Этилендиокситиофен-2-карбальдегид (1), 2-ацетил-3,4-этилендиокситиофен (3), 2,5-диацетил-3,4-этилендиокситиофен (4) и 3,4-этилендиокситиофен-5-бром-2-карбальдегид (5) получены согласно методикам, описанным в литературе [41, 21]. 9-Этил-9*H*-карбазол (15) и 9-(2-этилгексил)-9*H*-карбазол (16) получены согласно методике [42].

3,4-Этилендиокситиофен-2,5-дикарбальдегид (2) [41]. К раствору 3,4-этилендиокситиофен-2-карбальдегида (8.5 г, 5.3 мл, 0.05 моль) в сухом 1,2-дихлорэтане (50 мл) при комнатной температуре добавляли сухой ДМФА (3.66 г, 3.8 мл, 0.05 моль), затем при перемешивании и охлаждении в течение 30 мин прикапывали POCl_3 (7.67 г, 4.5 мл, 0.05 моль). По окончании смешения реагентов реакцию нагревали в течение 5 ч при $t \leq 80^\circ\text{C}$, охлаждали ледяной водой и добавляли по каплям 10 мл воды, перемешивали ещё 30 мин, выливали в ледяную воду (≈ 500 мл) и осторожно подкисляли конц. HCl (30 мл), оставляли стоять при комнатной температуре в течение ночи. Выпавший осадок отфильтровывали, к остатку снова добавляли HCl (10 мл) дополнитель-

но, выпавший осадок отфильтровывали. Если после первого подкисления соляной кислотой осадок не образуется, то реакцию массу экстрагировали хлористым метиленом, экстракт промывали водой, растворитель отгоняли. Продукт перекристаллизовывали из метилового спирта. Выход 2.07 г (21%), светло-серое кристаллическое вещество, т.пл. $138\text{--}139^\circ\text{C}$ (141°C [21]). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 4.55 с (4H, 2OCH_2), 10.04 с (2H, 2CHO). $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4\text{S}$.

2,5-Диацетил-3,4-этилендиокситиофен (4) [21]. К раствору 3,4-этилендиокситиофена (3.13 г, 2.4 мл, 0.022 моль) в сухом CH_2Cl_2 (2 мл) добавляли 0.25 М раствор уксусного ангидрида в сухом CH_2Cl_2 (114.5 мл) и 0.25 М раствор SnCl_4 в сухом CH_2Cl_2 (114.5 мл, 0.0286 моль), смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Реакционную массу красного цвета выливали в ледяную воду, содержащую уксусную кислоту (50 мл). Органический слой отделяли, водную фазу экстрагировали хлористым метиленом (3×50 мл). Объединённые органические слои промывали водой до pH 7.0 промывных вод. Растворитель отгоняли, остаток очищали перекристаллизацией из смеси CH_2Cl_2 –гексан (1:4). Выход 0.84 г (17%), серое кристаллическое вещество, т.пл. $199\text{--}200^\circ\text{C}$ (гексан) ($199\text{--}200^\circ\text{C}$ [21]). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 2.53 с (6H, 2COCH_3), 4.40 с (4H, 2OCH_2). $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$.

3,4-Этилендиокситиофен-5-бром-2-карбальдегид (5) получен по методике бромирования тиофенкарбальдегида [43]. Раствор 3,4-этилендиокситиофен-2-карбальдегида (1) (5.1 г, 0.03 моль) и NBS (5.34 г, 0.03 моль) в 200 мл ТГФ перемешивали в темноте в течение 3 сут, затем растворитель отгоняли, остаток выливали в лед, выпавший осадок отфильтровывали. Очищали перекристаллизацией из этанола. Выход 6.73 г (90%), светло-желтые кристаллы, т.пл. $149\text{--}152^\circ\text{C}$ (этанол). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1644 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 4.34–4.37 м (4H, $2\text{CH}_2\text{O}$), 9.92 с (1H, CHO) {4.36 м (4H, $2\text{CH}_2\text{O}$), 9.83 с (1H, CHO) [44]}. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 249.9 [$M + 2\text{H}$] $^+$, 248.9 (81.4) [$M + \text{H}$] $^+$, 247.9 (97.3) [M] $^+$, 246.9 (71) [$M - 2\text{H}$] $^+$, 223 (14), 221 (15), 125 (33), 123 (33), 97 (13), 85 (32), 84 (13), 72 (14), 57 (25), 53 (23). $\text{C}_7\text{H}_5\text{BrO}_3\text{S}$.

Метилкетоны 6, 7 (общая методика) [45]. Смесь *n*-бромацетофенона (0.40 г, 0.002 моль)/ (0.80 г 0.004 моль), EDOT (0.28 г, 0.21 мл, 0.002 моль), Pd(PPh₃)₄ (0.24 г, 0.00021 моль), карбоната калия (0.35 г, 0.0025 моль) и 10 мл ДМФА нагревали при перемешивании в течение 14 ч при 80°C в атмосфере аргона, после чего охлаждали, отфильтровывали, осадок тщательно промывали хлороформом. Фильтрат промывали водой для удаления ДМФА. Органические слои сушили сульфатом натрия. Продукт очищали колоночной хроматографией (элюент гексан–этилацетат, 9:1).

2-(4-Ацетилфенил)-3,4-этилендиокситиофен (6). Выход 0.39 г (65%), желтое кристаллическое вещество, т.пл. 116°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1673 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 2.59 с (3H, COCH₃), 4.24–4.27 м (2H, OCH₂CH₂O), 4.33–4.36 м (2H, OCH₂CH₂O), 6.39 с (1H, Th), 7.78 д (2H, Ph, *J* 8.7 Гц), 7.92 д (2H, Ph, *J* 8.7 Гц). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 261 (13) [*M* + H]⁺, 260 (77) [*M*]⁺, 246 (15), 245 (100), 163 (24), 161 (12), 120 (21). УФ спектр, λ_{max} , нм: 248, 343. Спектр флуоресценции, λ_{max} , нм: 473. Сдвиг Стокса, $\Delta\lambda$, нм: 130. Найдено, %: C 64.45; H 4.56; S 12.15. C₁₄H₁₂O₃S. Вычислено, %: C 64.60; H 4.65; S 12.32. *M* 260.31.

2,5-Ди(4-ацетилфенил)-3,4-этилендиокситиофен (7). Выход 0.26 г (35%), желтое кристаллическое вещество, т.пл. 180°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1678 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 2.60 с (6H, 2COCH₃), 4.41 с (4H, OCH₂CH₂O), 7.83 д (4H, Ph, *J* 8.7 Гц), 7.83 д (4H, Ph, *J* 8.7 Гц). УФ-спектр, λ_{max} , нм: 262, 293, 394, 408. Спектр флуоресценции, λ_{max} , нм: 434, 448, 486. Сдвиг Стокса, $\Delta\lambda$, нм: 78. Найдено, %: C 69.74; H 4.65; S 8.29. C₂₂H₁₈O₄S. Вычислено, %: C 69.82; H 4.79; S 8.47. *M* 378.44.

Ter(EDOT)₃ дикарбальдегид (8). В двугорлую колбу помещали 5-бром-3,4-этилендиокситиофен-2-карбальдегид (0.5 г, 0.002 моль), EDOT (0.14 г, 0.31 мл, 0.001 моль), Pd(PPh₃)₄ (0.49 г, 0.00042 моль), карбонат калия (1.38 г, 0.01 моль) и 20 мл ДМФА. Далее реакционную массу нагревали при перемешивании в течение 14 ч при 80°C в атмосфере аргона, после чего охлаждали, отфильтровывали, осадок тщательно промывали хлороформом. Фильтрат промывали водой для удаления ДМФА. Органические слои сушили сульфатом натрия и концентрировали при пониженном дав-

лении. Продукт очищали колоночной хроматографией (элюент гексан–этилацетат, 9:1). Выход 0.23 г (48%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 4.39 уш.с (12H, 3OCH₂CH₂O), 9.89 с (2H, 2CHO). УФ-спектр, λ_{max} , нм: 244, 264, 266, 274, 339, 405, 477. Спектр флуоресценции, λ_{max} , нм: 445, 508. Сдвиг Стокса, $\Delta\lambda$, нм: 31. Найдено, %: C 50.08; H 2.84; S 20.01. C₂₀H₁₄O₈S₃. Вычислено, %: C 50.20; H 2.95; S 20.10. *M* 478.52.

Ацетилкарбазолы 17, 18 (общая методика) [46]. К раствору *N*-алкилкарбазола (0.03 моль) в 100 мл абс. CH₂Cl₂ добавляли SnCl₄ (15.6 г, 13 мл, 0.12 моль), перемешивали в течение 10 мин, затем прикапывали CH₃COBr (7.32 г, 4.4 мл, 0.06 моль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1 сут, после чего выливали в смесь льда и соляной кислоты. Продукт экстрагировали хлористым метиленом, органические слои объединяли, промывали водой до pH 7.0, растворитель упаривали. Твердый остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент хлористый метилен–гексан, 1:1).

3,6-Диацетил-9-этил-9*H*-карбазол (17). Выход 1.23 г (62%), светло-желтое кристаллическое вещество, т.пл 183–185°C (180–182°C [47]).

3,6-Диацетил-9-(2-этилгексил)-9*H*-карбазол (18). Выход 0.81 г (58%), светло-желтое кристаллическое вещество. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1668 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.84 т (3H, CH₃, *J* 7.2 Гц), 0.91 т (3H, CH₃, *J* 7.2 Гц), 1.22–1.41 м (8H, 4CH₂), 2.04–2.06 м (1H, CH), 2.74 с (6H, 2COCH₃), 4.20 д (2H, NCH₂, *J* 7.2 Гц), 7.43 д (2H, Cz, *J* 7.6 Гц), 8.16 д.д (2H, Cz, *J* 8.1, 1.5 Гц), 8.78 уш.с (2H, Cz). Найдено, %: C 79.11; H 7.91; N 3.73. C₂₄H₂₉NO₂. Вычислено, %: C 79.30; H 8.04; N 3.85. *M* 363.49.

1,3-Дизамещенные проп-2-ен-1-оны (9–13, 19, 20) (общая методика) [48]. К раствору 0.001 моль альдегида и 0.001 моль кетона в 25 мл C₂H₅OH приливали 25 мл 10%-ного раствора KOH в C₂H₅OH, кипятили 12 ч, после охлаждения выливали в воду и экстрагировали CH₂Cl₂, удаляли растворитель, остаток разделяли колоночной хроматографией на силикагеле.

(2*E*,2'*E*)-3,3'-(1,4-Фенилен)бис{1-(2,3-дигидро[3,4-*b*][1,4]диоксин-5-ил)проп-2-ен-1-он} (9). Выход 0.29 г (62%). Светло-оранжевое кри-

сталлическое вещество. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1653 [CH=CH-C(O)]. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 4.26–4.28 м (4H, 2OCH_2), 4.42–4.50 м (4H, 2OCH_2), 6.74 с (2H, 2EDOT), 7.65 уш.с (4H, Ph), 7.66 д [2H, $2\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}$, J 14.8 Гц], 7.82 д [2H, $2\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}$, J 15.6 Гц]. Найдено, %: C 61.85; H 3.73; S 13.57. $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{S}_2$. Вычислено, %: C 61.79; H 3.89; S 13.75. M 466.53.

(2E,2'E)-1,1'-(2,3-Дигидро[3,4-*b*][1,4]диоксин-5,7-диил)бис{3-(2,3-дигидро[3,4-*b*][1,4]диоксин-5-ил)проп-2-ен-1-он} (10). Выход 0.18 г (34%). Темно-оранжевое кристаллическое вещество. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1642 [CH=CH-C(O)]. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 4.21–4.23 м (4H, 2OCH_2), 4.30–4.32 м (4H, 2OCH_2), 4.40 с [4H, OCH_2 (центр.)], 6.43 с (2H, 2EDOT), 6.77 д [2H, $2\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}$, J 15.6 Гц], 7.72 д [2H, $2\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}$, J 15.6 Гц]. Найдено, %: C 54.28; H 3.34; S 17.98. $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{S}_3$. Вычислено, %: C 54.33; H 3.42; S 18.13. M 530.59.

(2E,2'E)-3,3'-(2,3-Дигидро[3,4-*b*][1,4]диоксин-5,7-диил)бис(1-{4-(2,3-дигидроотиено[3,4-*b*][1,4]диоксин-5-ил)фенил}проп-2-ен-1-он) (11). Выход 0.21 г (34%). Светлое кристаллическое вещество. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1649 [CH=CH-C(O)]. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 4.62–4.70 м (8H, 4OCH_2), 4.72–4.75 м (4H, 2OCH_2), 7.26 д [1H, $\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}$, J 14.4 Гц], 7.25 д (2H, Ph, J 8.7 Гц), 7.34 д [1H, $\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}$, J 14.7 Гц], 7.35 д (2H, Ph, J 8.7 Гц), 7.44 с (1H, EDOT), 7.47 с (1H, EDOT), 7.49 д (2H, Ph, J 8.7 Гц), 7.51 д [1H, $\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}$, J 14.4 Гц], 7.53 д [1H, $\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}$, J 14.4 Гц], 7.55 д (2H, Ph, J 8.7 Гц). Найдено, %: C 63.26; H 3.78; S 13.93. $\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{O}_8\text{S}_3$. Вычислено, %: C 63.33; H 3.84; S 14.09. M 682.78.

(2E,2'E)-1,1'-(2,3-Дигидро[3,4-*b*][1,4]диоксин-5,7-диил)бис(4,1-фенилен)}бис[3-(тиофен-2-ил)проп-2-ен-1-он] (12). Выход 0.39 г (70%), коричневое кристаллическое вещество. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1656 [CH=CH-C(O)]. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 4.18–4.24 м (4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 6.98 д [2H, $2\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}$, J 15.0 Гц], 7.08–7.10 м (2H, Th), 7.43 д (2H, Th, J 3.9 Гц), 7.53 д (4H, Ph, J 8.7 Гц), 7.56 д (2H, Th, J 4.2 Гц), 7.70 д (4H, Ph, J 8.7 Гц), 7.81 д [2H, $2\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}$, J 15.3 Гц]. Найдено, %: C 67.76; H 3.83; S 16.77. $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{S}_3$. Вычислено, %: C 67.82; H 3.91; S 16.97. M 566.71.

(2E,2'E)-3,3'-{2,2',2'',3,3',3''-Гексагидро-(5,5':7',5''-тертиено[3,4-*b*][1,4]диоксин)-7,7''-диил}бис[1-(тиофен-2-ил)проп-2-ен-1-он] (13). Выход 0.56 г (80%), темно-красное кристаллическое вещество, т.пл. 240°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1632 [CH=CH-C(O)]. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 4.26–4.28 м (6H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4.38–4.42 м (6H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 7.13 д [2H, $2\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}$, J 15.0 Гц], 7.14–7.16 м (2H, Th), 7.62 д (2H, Th, J 3.9 Гц), 7.81 д (2H, Th, J 3.9 Гц), 7.93 д [2H, $2\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}$, J 15.0 Гц]. Найдено, %: C 55.25; H 3.08; S 22.89. $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{S}_5$. Вычислено, %: C 55.31; H 3.19; S 23.07. M 694.84.

(2E,2'E)-1,1'-(9-Этил-9H-карбазол-3,6-диил)бис{3-(2,3-дигидро[3,4-*b*][1,4]диоксин-5-ил)проп-2-ен-1-он} (19). Выход 0.46 г (78%), желтое кристаллическое вещество, т.пл. 236–238°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.47–1.52 м (3H, CH_3 , J 7.2 Гц), 4.23–4.30 м (4H, 2OCH_2), 4.34–4.40 м (4H, 2OCH_2), 4.44 д (2H, NCH_2 , J 7.2 Гц), 6.49 с (2H, EDOT), 7.49 д (2H, Cz, J 8.7 Гц), 7.55 д [2H, $2\text{CH}=\text{CH}(\text{C}=\text{O})$, J 15.3 Гц], 7.92 д [2H, $2\text{CH}=\text{CH}(\text{C}=\text{O})$, J 15.3 Гц], 8.23 д.д (2H, Cz, J 8.6, 1.7 Гц), 8.87 д (2H, Cz, J 1.5 Гц).

(2E,2'E)-1,1'-(9-(2-Этилгексил)-9H-карбазол-3,6-диил)бис{3-(2,3-дигидро[3,4-*b*][1,4]диоксин-5-ил)проп-2-ен-1-он} (20). Выход 0.52 г (72%), желтое кристаллическое вещество, т.пл. 119–120°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1644 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 0.82–0.87 т (3H, CH_3 , J 7.2 Гц), 0.90–0.95 т (3H, CH_3 , J 7.2 Гц), 1.23–1.38 м (8H, 4CH_2), 2.06 м (1H, CH), 4.23 д (2H, NCH_2 , J 7.2 Гц), 4.25–4.28 м (4H, 2OCH_2), 4.36–4.39 м (4H, 2OCH_2), 6.50 с (2H, EDOT), 7.47 д (2H, Cz, J 9.0 Гц), 7.56 д [2H, $2\text{CH}=\text{CH}(\text{C}=\text{O})$, J 15.3 Гц], 7.93 д [2H, $2\text{CH}=\text{CH}(\text{C}=\text{O})$, J 15.3 Гц], 8.23 д.д (2H, Cz, J 8.7, 1.8 Гц), 8.87 д (2H, Cz, J 1.5 Гц). Найдено, %: C 68.47; H 5.70; N 2.00; S 9.73. $\text{C}_{38}\text{H}_{37}\text{NO}_6\text{S}_2$. Вычислено, %: C 68.34; H 5.58; N 2.10; S 9.60. M 667.83.

ВЫВОДЫ

Получен ряд новых халконов, содержащих разное количество 3,4-этилендиокситиофеновых фрагментов. По данным спектров поглощения установлено, что синтезированные соединения обладают значениями E_g^{opt} в интервале от 1.93 до

2.88 эВ, что делает их перспективными для исследования в качестве материалов для органической электроники. Показано, что увеличение количества 3,4-этилендиокситиофеновых фрагментов в молекуле халконов приводит к уменьшению значения ширины запрещенной зоны, что наиболее ярко выражено в том случае, когда EDOT фрагменты непосредственно связаны между собой.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке правительства Пермского края.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Guha P.C., Iyer V.H. *J. Ind. Inst. Sci.* **1938**, *A21*, 115–118.
- Fager E.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 2217–2218. doi 10.1021/ja01228a049
- Pei Q., Zuccarello G., Ahlskog M., Inganäs O. *Polymer*. **1994**, *35*, 1347–1351. doi 10.1016/0032-3861(94)90332-8
- Gogte V.N., Shah L.G., Tilak B.D., Gadekar K.N., Sahasrabudhe M.B. *Tetrahedron*. **1967**, *23*, 2437–244. doi 10.1016/0040-4020(67)80079-6
- Bayer AG. Пат. 339 340, **1988**. Европ.
- Jonas F., Schrader L. *Synth. Met.* **1991**, *41-43*, 831–836. doi 10.1016/0379-6779(91)91506-6
- Heywang G., Jonas F. *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 116–118. doi 10.1002/adma.19920040213
- Winter I., Reece C., Hormes J., Heywang G., Jonas F. *Chem. Phys.* **1995**, *194*, 207–213. doi 10.1016/0301-0104(95)00026-K
- Holzer W., Schmid E., Slatin C. *Monatsh. Chem.* **1994**, *125*, 1287–1291. doi 10.1007/BF00813816
- Coffey M., McKellar B.R., Reinhardt B.A., Nijakowski T. *Synth. Commun.* **1996**, *26*, 2205–2212. doi 10.1080/00397919608003580
- Groenendaal L., Jonas F., Freitag D., Pielartzik H., Reynolds J.R. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 481–494. doi 10.1002/(SICI)1521-4095(200004)12:7<481::AID-ADMA481>3.0.CO;2-C
- Elschner A., Kirchmeyer S., Lovenich W., Merker U., Reuter K. *PEDOT*. **2011**, 113–165. doi 10.1201/b10318-10
- Бушуева А.Ю., Шкляева Е. В., Абашев Г.Г. *ЖПХ*. **2010**, *83*, 1339–1344. [Bushueva A.Y., Shklyayeva E.V., Abashev G.G. *Russ. J. Appl. Chem.* **2010**, *83*, 1444–1449.] doi 10.1134/s1070427210080239
- Demeter D., Rousseau T., Roncali J. *J. RSC Adv.* **2013**, *3*, 704–707. doi 10.1039/C2RA22818A
- Gao P., Tsao H.N., Yi C., Grätzel M., Nazeeruddin M.K. *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1301485. doi 10.1002/aenm.201301485
- De Silva K.M.N., Hwang E., Serem W.K., Fronczek F.R., Garno J.C., Nesterov E.E. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2012**, *4*, 5430–5441. doi 10.1021/am301349g
- Lan T., Lu X., Zhang L., Chen Y., Zhou G., Wang Z.-S. *J. Mater. Chem. A*. **2015**, *3*, 9869–9881. doi 10.1039/C5TA01025J
- Tan L.-L., Chen H.-Y., Hao L.-F., Shen Y., Xiao L.-M., Liu J.-M., Kuanga D.-B., Su C.-Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 11909–11917. doi 10.1039/C3CP51633D
- Игнашевич А.Н., Селиванова Д.Г., Шаврина Т.В., Майорова О.А., Шкляева Е.В., Абашев Г.Г. *ЖОрХ*. **2017**, *53*, 1087–1090. [Ignashevich, A.N., Selivanova, D.G., Shavrina, T.V. Mayorova O.A., Shklyayeva E.V., Abashev G.G. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, *53*, 1102–1105.] doi 10.1134/S1070428017070259
- Lefebvre M., Qi Z., Rana D., Pickup P.G. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 262–268. doi 10.1021/cm9804618
- Mohanakrishnan A.K., Hucke A., Lyon M.A., Lakshmikantham M.V., Cava M.P. *Tetrahedron*. **1999**, *55*, 11745–11754. doi 10.1016/S0040-4020(99)00485-8
- Balint R., Cassidy N.J., Cartmell S.H. *Acta Biomater.* **2014**, *10*, 2341–2353. doi 10.1016/j.actbio.2014.02.015
- Han R., Lu S., Wang Y., Zhang X., Wu Q., He T. *Electrochim. Acta*. **2015**, *173*, 796–803. doi 10.1016/j.electacta.2015.05.130
- Wang Z., Xu J., Lu B., Zhang S., Qin L., Mo D., Zhen S. *Langmuir*. **2014**, *30*, 15581–15589. doi 10.1021/la503948f
- Kim Y. H., Sachse C., Machala M. L., May C., Müller-Meskamp L., Leo K. *Adv. Func. Mater.* **2011**, *21*, 1076–1081. doi 10.1002/adfm.201002290
- Vaagensmith B., Reza K.M., Hasan M.N., Elbohy H., Adhikari N., Dubey A., Kantack N., Gaml E., Qiao Q. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2017**, *9*, 35861–35870. doi 10.1021/acsami.7b10987
- Beaujuge P.M., Reynolds J.R. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 268–320. doi 10.1021/cr900129a
- Chochos C.L., Choulis S.A. *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36*, 1326–1414. doi 10.1016/j.progpolymsci.2011.04.003

29. Hu Y., Wang Z., Lin K., Xu J., Duan X., Zhao F., Jiang F. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2015**, *54*, 1583–1592. doi 10.1002/pola.28012
30. Lacerda G.R., Calado C.R., Calado H.D.R. *J. Solid State Electrochem.* **2019**, *23*, 823–835. doi 10.1007/s10008-018-04185-2
31. Duluard S., Celik-Cochet A., Saadeddin I., Labouret A., Campet G., Schottner G., Posset U., Delville M.-H. *New J. Chem.* **2011**, *35*, 2314–2321. doi 10.1039/C1NJ20231F
32. Colak B., Büyükkoyuncu A., Baycan Koyuncu F., Koyuncu S. *Polymer.* **2017**, *123*, 366–375. doi 10.1016/j.polymer.2017.07.035
33. Шкляева Е.В., Бушуева А.Ю., Романова В.А., Абашев Г.Г. *ЖОрХ.* **2010**, *46*, 937–939. [Shklyayeva E.V., Bushueva A.Y., Romanova V.A., Abashev G.G. *Russ. J. Org. Chem.* **2010**, *46*, 938–940.] doi 10.1134/S1070428010060308
34. Игнашевич А.Н., Селиванова Д.Г., Горбунов А.А., Шкляева Е.В., Абашев Г.Г. *Бутлеровские сообщ.* **2015**, *4*, 71–74. [Ignashevich A.N., Selivanova D.G., Gorbunov A.A., Shklyayeva E.V., Abashev G.G. *Butlerov Commun.* **2015**, *4*, 71–74.]
35. Бушуева А.Ю., Абашев Г.Г., Шкляева Е.В. *Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол.* **2010**, *53*, 49–53. [Bushueva A. Yu., Abashev G.G., Shklyayeva E.V. *Izv. Vuzov, Khim. Khim. Tekhnol.* **2010**, *53*, 49–53.]
36. Karunakaran J., Dhatchana M.N., Chowdhury S.R., Iqbal S., Majumder H.K., Gunasekaran K., Vellaichamy E., Mohanakrishnan A.K. *Chem. Med. Chem.* **2019**, *14*, 1418–1430. doi 10.1002/cmde.201900225
37. Meng H., Zheng J., Lovinger A.J., Wang B.-C., Van Patten P.G., Bao Z. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1778–1787. doi 10.1021/cm020866z
38. Strelkova Y.A., Komissarova E.A., Shavrina T.V., Majorova O.A., Shklyayeva E.V., Abashev G.G. *Book of abstracts, the XI International Conference on Chemistry for Young Scientists “Mendeleev 2019”*, St. Petersburg, **2019**, 135.
39. Shahid B., Zhu D., Wang Q., Yuan X., Ismail I., Wu Y., Du Z., Yang R. *Polym Int.* **2020**, *69*, 564–570. doi 10.1002/pi.5989
40. Robertson J. *Semicond. Sci. Technol.* **2003**, *18*, 12–19.
41. Maruyama S., Tao X.-T., Hokari H., Noh T., Zhang Y., Wada T., Suzuki H., Watanabe T., Miyata S. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 893–889. doi 10.1039/A809313J
42. Бакиев А.Н., Шкляева Е.В., Лунегов И.В., Мокрушин И.Г., Абашев Г.Г. *ЖОХ.* **2014**, *84*, 1117–1123. [Bakiev A.N., Shklyayeva E.V., Lunegov I.V., Mokrushin I.G., Abashev G.G. *Russ. J. Gen. Chem.* **2014**, *84*, 1313–1319.] doi 10.1134/S1070363214070111
43. Huo L., Huo J., He C., Han M., Li Y. *Synth. Met.* **2006**, *156*, 276–278. doi 10.1016/j.synthmet.2005.12.011
44. Jessing M., Brandt M., Jensen K.J., Christensen J.B., Boas U. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6734–6741. doi 10.1021/jo060687r
45. Amaladass P., Clement J.A., Mohanakrishnan A.K. *Tetrahedron.* **2007**, *63*, 10363–10371. doi 10.1016/j.tet.2007.07.037
46. Решетова М.Д., Борисова Н.Е. *Вестн. МГУ. Сер. хим.* **1999**, *40*, 43–46. [Reshetova M.D., Borisov N.E. *Vestn. MGU, Ser: Khim.* **1999**, *40*, 43–46.]
47. Wu L., Wu P., Guo D., Fu W., Li D., Luo T. *Croat. Chem. Acta.* **2015**, *88*, 1–6. doi 10.5562/cca2349
48. Сюткин Р.В., Абашев Г.Г., Шкляева Е.В., Кудрявцев П.Г. *ЖОрХ.* **2011**, *47*, 532–538. [Syutkin R.V., Abashev G.G., Shklyayeva E.V., Kudryavtsev P.G. *Russ. J. Org. Chem.* **2011**, *47*, 530–536.] doi 10.1134/S1070428011040117

Synthesis and Study of the Optical Properties of New Chalcones Containing 3,4-Ethylenedioxythiophene Moiety

A. N. Ignashevich^a, T. V. Shavrina^b, E. V. Shklyaeva^b, and G. G. Abashev^{a, b, *}

^a Department of Technical Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
614013, Russia, Perm, ul. Akademika Koroleva 3

*e-mail: gabashev@psu.ru

^b Perm State National Research University, 614900, Russia, Perm, ul. Bukireva 15

Received August 4, 2020; revised August 14, 2020; accepted August 16, 2020

A new series of chalcones bearing two or more 3,4-ethylenedioxythiophene moieties were synthesized. Their optical properties were studied; the Stokes shifts ($\Delta\lambda$) and band gap values (E_g^{opt}) were calculated on the basis of the absorption and emission spectra data. The largest Stokes shift (115 nm) has been observed for the symmetrical product of terephthalic aldehyde and 3,4-ethylenedioxythiophenecarbaldehyde condensation, and the smallest band gap value (1.93 eV) belongs to chalcone, which contains a terEDOT fragment as a central fragment. The correlation between the band gap values and the mutual disposition of the 3,4-ethylenedioxythiophene fragments in the molecule of the prepared chalcones has been studied.

Keywords: 3,4-ethylenedioxythiophene, chalcone, carbazole, band gap, π -conjugated compounds, chromophores