

СИНТЕЗ, ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ PUSH-PULL ХРОМОФОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ 1,2-ДИ(ТИОФЕН-2-ИЛ)ЭТЕНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

© 2022 г. И. В. Чикунова^a, А. Н. Бакиев^{a, b}, Е. В. Шкляева^{a, *}, Г. Г. Абашев^{a, b}

^a ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»,
Россия, 614900 Пермь, ул. Букирева, 15

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

*e-mail: gabashev@psu.ru

Поступила в редакцию 03.11.2021 г.

После доработки 15.11.2021 г.

Принята к публикации 18.11.2021 г.

Синтезированы новые D-π-A хромофоры, включающие в свою структуру терминальные электронодонорный трифениламиноновый и электроноакцепторные (5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-илиден)пропандинитрильный (DCM-1) или (6-метил-4H-пиран-4-илиден)пропандинитрильный (DCM-2) фрагменты, разделенные π-сопряженным 1,2-ди(тиофен-2-ил)этенным мостиком. Выполнен сравнительный анализ оптических и электрохимических свойств полученных соединений, при этом установлено, что замена DCM-1 фрагмента на DCM-2 фрагмент приводит к увеличению ширины запрещенной зоны соединения. Полученные хромофоры обладают узкой шириной запрещенной зоны (1.83 и 2.15 эВ), большим значением сдвигов Стокса (> 100 нм) и эффективным поглощением (25000–65000 л·моль⁻¹·см⁻¹) в видимой области спектра (420–660 нм), поэтому могут рассматриваться как потенциальные аккумулирующие свет материалы, а также как метки и зонды в медико-биологических исследованиях.

Ключевые слова: трифениламин, дицианометилиден, изофорон, 2,6-диметил-4H-пиран-4-он, тиофен, push-pull хромофоры, ширина запрещенной зоны, редокс-потенциал, коэффициент молярного поглощения

DOI: 10.31857/S0514749222070072, EDN: CZJJRY

ВВЕДЕНИЕ

Органические сопряженные материалы, представляющие собой D-π-A структуры с терминальными электронодонорными (D) и электроакцепторными (A) фрагментами, соединенными протяженной π-сопряженной системой, привлекают внимание в качестве перспективных материалов для электрооптических устройств интегральной фотоники, в частности, для электрооптических амплитудных и фазовых модуляторов, используемых в волоконно-оптических линиях связи, а также в качестве активных материалов в солнечных

батареях [1–4]. Применение хромофоров D-π-A типа в органической электронике обусловлено их эффективным поглощением в видимой и ближней инфракрасной областях спектра, высокой термической и фотохимической стабильностью, эффективным внутримолекулярным переносом заряда, а также высокими нелинейно-оптическими (НЛО) характеристиками [5–6]. Кроме того, по сравнению с традиционными неорганическими полупроводниковыми материалами D-π-A хромофоры имеют такие важные преимущества, как более быстрое время отклика, низкие диэлектрические постоянные, высокие значения НЛО коэффици-

ентов, которые приводят к большей пропускной способности и эффективной модуляции [7], а также возможность использования молекулярного смарт-дизайна для создания соединений с заранее заданными свойствами. Известно много примеров различных π -сопряженных соединений, применяемых для вышеперечисленных целей; их природа варьируется от полиэфиров с открытой и замкнутой цепью до различных ароматических и гетероциклических систем [8–10], при этом свойства органических материалов зависят от молекулярной структуры хромофоров.

Одновременное присутствие в молекуле хромофора терминальных фрагментов, обладающих сильными электронодонорными (например, N,N -дизамещенные анилины) и электроноакцепторными свойствами (например, полинитрилы), соединенных спейсером (например, $-HC=CH-$ или $-N=N-$), представляющим собой лабильную π -систему, вызывает проявление эффективного внутримолекулярного переноса заряда, что, в свою очередь, приводит к красному смещению длинноволновых максимумов поглощения и начала поглощения, и, как следствие, к уменьшению ширины запрещенной зоны (E_g^{opt}), значение которой также определяет и величину нелинейной гиперполяризуемости первого порядка (β) [11–13]. Для повышения эффективности перераспределения заряда между донорными и акцепторными группами в молекулу содержащего их соединения вводят π -спейсеры, включающие сопряженную систему кратных связей с заместителями с E -конфигурацией для достижения эффективного сопряжения молекулы [14]. Одним из таких π -спейсеров является 1,2-ди(тиофен-2-ил)этен, появление которого в структуре хромофора позволяет создавать стабильные НЛО-структуры с уникальными электронными и фотонными свойствами, которые находят применение в органических тонкопленочных транзисторах, солнечных элементах с неструктурными гетеропереходами, а также в органических светодиодах [15–17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

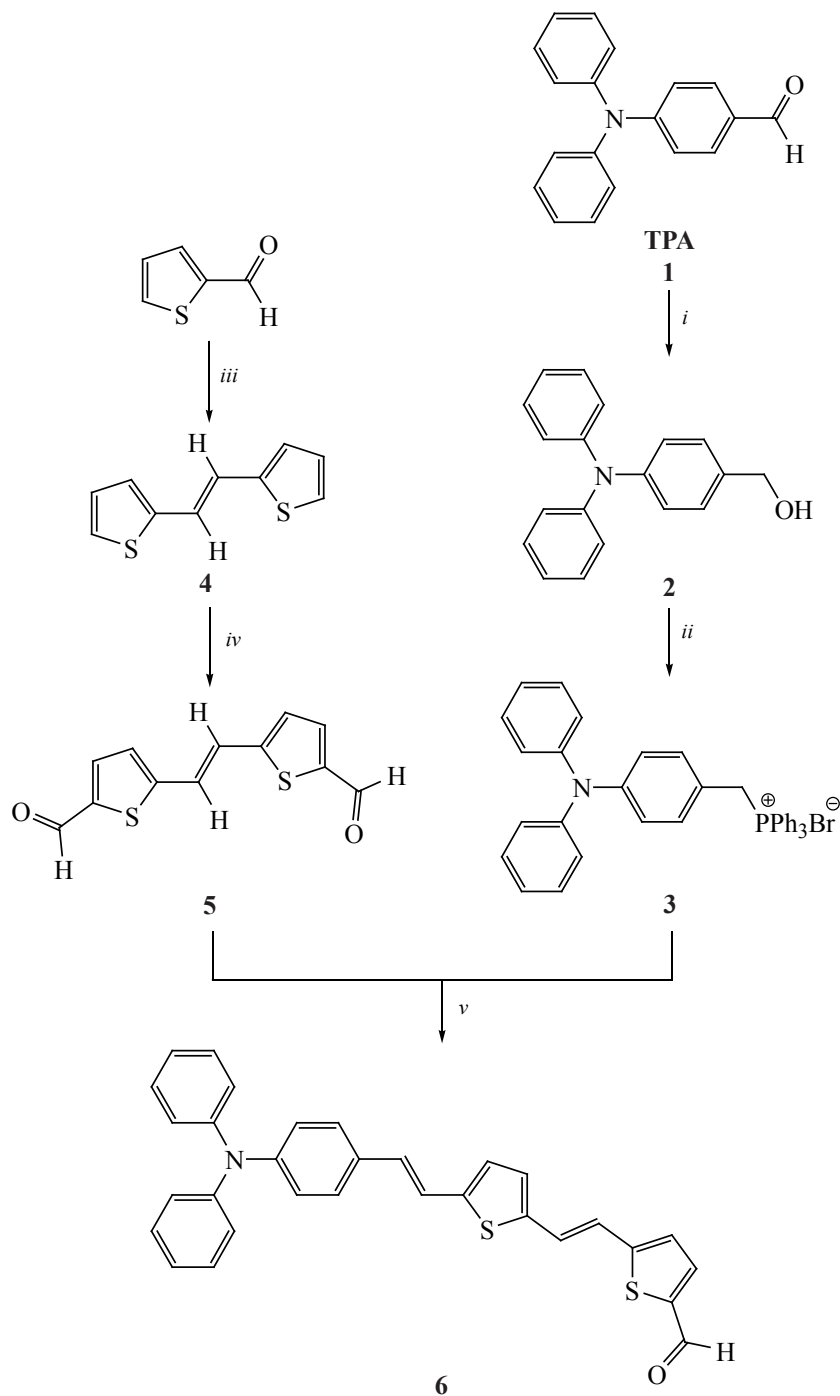
В продолжение проводимых исследований [18–20] нами получены органические хромофоры D - π - A типа **7** и **8**, синтез которых описан на схеме 2, и выполнен сравнительный анализ их фотофизи-

ческих свойств в зависимости от природы электроноакцепторных терминальных фрагментов, присутствующих в их структуре ($DCM-1$, $DCM-2$), с целью определения возможности дальнейшего применения хромофоров **7** и **8** в качестве материалов для органической электроники. Ключевым соединением в синтезе целевых хромофоров **7**, **8** служил альдегид **6**, синтезированный взаимодействием бромида [4-(N,N -дифениламино)бензил]-трифенилфосфония (**3**) с диальдегидом **5** (схема 1) [21]. Необходимый ирид фосфора **3** получен кипячением гидробромида трифенилфосфония в среде хлороформа с 4-(N,N -дифениламино)-бензиловым спиртом (**2**), полученным восстановлением предварительно синтезированного 4-(N,N -дифениламино)бензальдегида (**1**). Формилирование E -1,2-ди(тиофен-2-ил)этена (**4**), полученного реакцией МакМурри [14], приводило к образованию E -1,2-ди(5-формилтиофен-2-ил)этена (**5**) [14, 21–23]. Результатом олефинирования диальдегида **5** бромидом бензилтрифенилфосфония **3** в присутствии *трет*-бутилата калия в среде дихлорметана стало образование ранее неопisanного карбальдегида **6** (схема 1).

Конденсация карбальдегида **6** с (5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-илиден)пропандинитрилом ($DCM-1$) или с (6-метил-4*H*-пиран-4-илиден)пропандинитрилом ($DCM-2$) в условиях реакции Кнёвенагеля приводила к образованию целевых D - π - A хромофоров **7** и **8** (схема 2) с выходами 71 и 66%, соответственно. В результате нами получено 2 новых хромофора, в которых сильная электронодонорная Ph_2N -группа находится в сопряжении с сильной электроноакцепторной дицианометилденной группой, входящей в состав либо $DCM-1$, либо $DCM-2$ фрагментов, при этом Ph_2N- и $=CH(CN)_2$ группы соединены длинным π -сопряженным мостиком, представляющим собой чередование 3 ароматических циклов и 4 двойных связей. Строение синтезированных соединений подтверждено данными спектров ЯМР 1H и элементного анализа.

Важным фактором оценки свойств органических хромофоров является эффективность внутримолекулярного переноса заряда, приводящего к перераспределению электронной плотности внутри молекулы соединения, и, как следствие, влияющей на значение энергетической щели ΔE_g

Схема 1



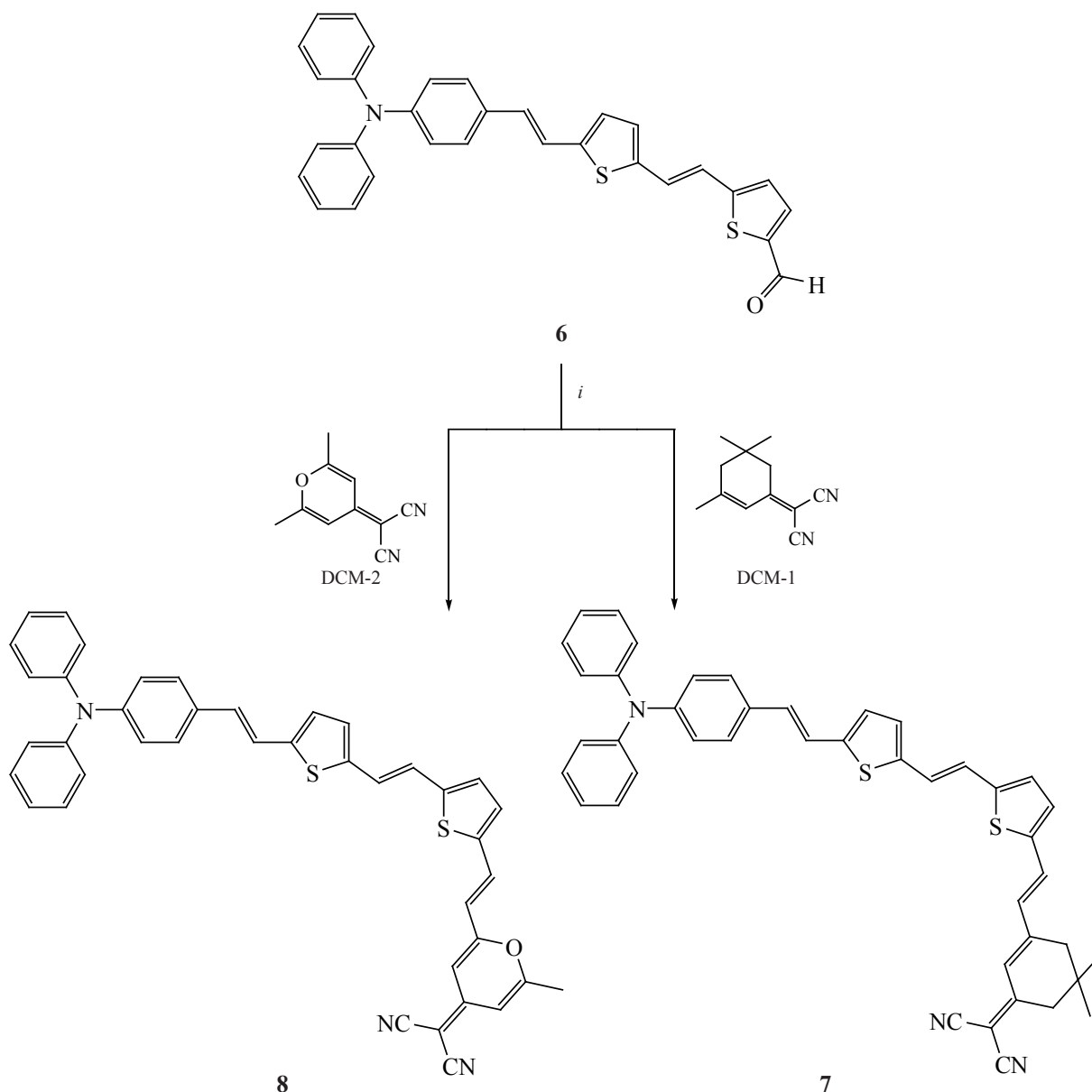
Реагенты и условия: *i*, NaBH_4 , EtOH, кипячение, ТСХ контроль; *ii*, $\text{PPh}_3 \cdot \text{HBr}$, CHCl_3 , кипячение, 3 ч; *iii*, 1) TiCl_4 , ТГФ, Zn, -12°C , 1 ч; 2) кипячение, 3.5 ч; *iv*, 1) POCl_3 , ДМФА, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, 0°C ; 2) кипячение, 15 ч, Ar; *v*, *t*-BuOK, CH_2Cl_2 , комнатная температура, 2 ч.

между НОМО и LUMO уровнями исследуемого хромофора. В связи с этим важным этапом работы становится изучение спектральных характеристик синтезированных хромофоров **7** и **8**. Кроме того,

интересно сравнить эти данные с соответствующими характеристиками исходного альдегида **6**, который также можно отнести к D-[π]-A хромофорным системам. Результаты выполненного

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 58 № 7 2022

Схема 2



Реагенты и условия: *i*, EtOH, пиперидин, кипячение, 12 ч.

исследования оптических и электрохимических свойств хромофоров 6–8 представлены в табл. 1, 2, а также на рис. 1, 2.

В УФ-спектрах растворов хромофоров 7 и 8 наблюдается несколько полос поглощения различной интенсивности: 4 полосы в спектре хромофора 7 и 2 полосы в спектре хромофора 8, при этом поглощение растворов этих соединений происходит в широком спектральном диапазоне 270–670 нм. Обнаружено, что замена (5,5-диметилциклогекс-

2-ен-1-илиден)пропандинитрильного фрагмента (DCM-1, хромофор 7) на (6-метил-4*H*-пиран-4-илиден)пропандинитрильный фрагмент (DCM-2, хромофор 8) приводит к значительному гипсохромному смещению длинноволнового максимума поглощения ($\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$) от 548 нм (хромофор 7) до 478 нм (хромофор 8); аналогичное гипсохромное смещение претерпевает и начало поглощения ($\lambda_{\text{onset}}^{\text{abs}}$), значение которого уменьшается от 675 нм (хромофор 7) до 576 нм (хромофор 8), как результат значительно увеличивается значение оптичес-

Таблица 1. Оптические характеристики синтезированных хромофоров 6–8

Соединение	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$, нм	$\lambda_{\text{onset}}^{\text{abs}}$, нм	$\lambda_{\max}^{\text{em}}$, нм	$\Delta\lambda$, нм ^a	ϵ , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	E_g^{opt} , эВ ^b
6	403	452	465	62	40750	2.74
7	314, 365, 419, 548	675	656	108	65350	1.83
8	375, 478	576	644	166	25430	2.15

^a $\Delta\lambda(\text{нм}) = \lambda_{\max}^{\text{em}} - \lambda_{\max}^{\text{abs}}$

^b $E_g^{\text{opt}} = 1240/\lambda_{\text{onset}}^{\text{abs}}$ [24]

ской ширины запрещенной зоны (E_g^{opt}) в хромофоре **8** – от 1.83 эВ (хромофор **7**) до 2.15 эВ (хромофор **8**). Кроме того, интенсивность молярного поглощения (ϵ) раствора хромофора **7** оказалась значительно выше интенсивности поглощения, найденной для раствора хромофора **8**, и составила 65350 л·моль⁻¹·см⁻¹ против 25430 л·моль⁻¹·см⁻¹. Небольшое синее смещение претерпевает и положение максимума в спектре флуоресценции ($\lambda_{\max}^{\text{em}}$), уменьшаясь от значения 656 нм (хромофор **7**) до 644 нм (хромофор **8**), при этом стоксов сдвиг во втором случае значительно выше – 108 нм (хромофор **7**) против 166 нм (хромофор **8**).

При сравнении спектров поглощения и флуоресценции растворов целевых хромофоров **7**, **8** в хлороформе с соответствующими спектрами растворов исходного карбальдегида **6** видно, что и поглощение, и флуоресценция альдегида **6** происходит в более коротковолновой области спектра.

Резкое красное смещение области поглощения и флуоресценции растворов хромофоров **7**, **8** свидетельствует о наличии эффективного внутримолекулярного переноса заряда в этих D- π -A структурах.

При изучении спектров флуоресценции (рис. 2) установлено, что хромофоры **7**, **8** обладают широкой полосой испускания (≈ 300 нм), кроме того, максимум испускания хромофора **7** сдвинут в длинноволновую область на 191 нм по сравнению с положением максимума соответствующей полосы испускания исходного карбальдегида **6** и на 12 нм по сравнению с хромофором **8**. Для целевых хромофоров **7**, **8** характерны аномально высокие значения сдвигов Стокса ($\Delta\lambda$); разница величин максимумов полос поглощения и максимумов полос испускания составила 108 нм (хромофор **7**) и 166 нм (хромофор **8**), что может быть связано с наличием в молекуле соединений *N,N*-

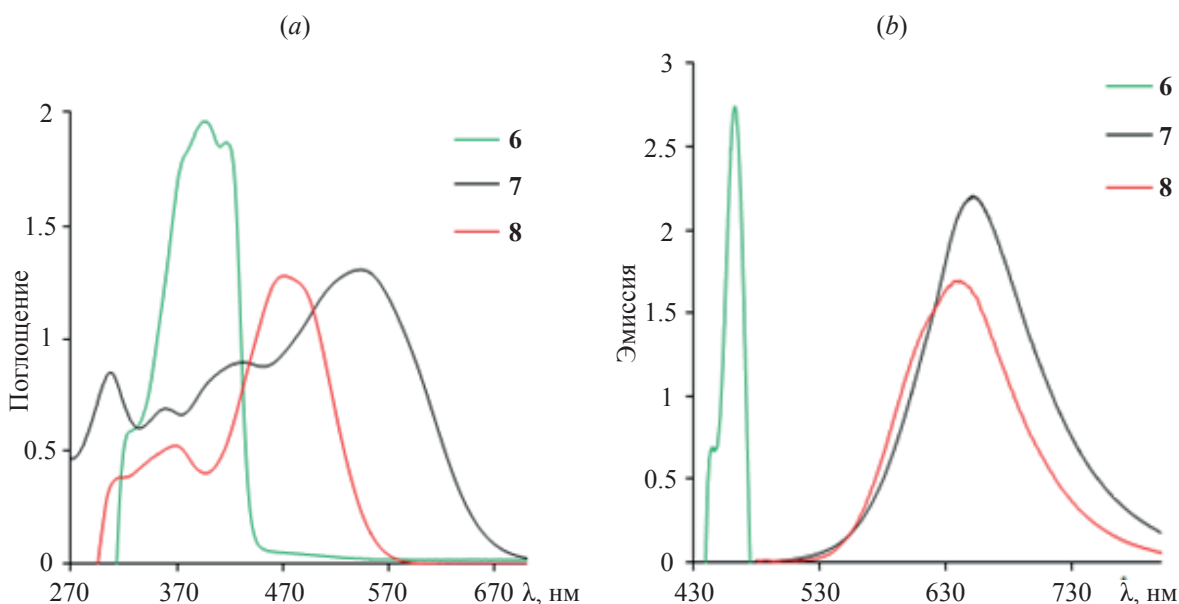


Рис. 1. Спектры поглощения (a) и флуоресценции (b) растворов соединений 6–8 в CHCl_3 ($C = 2 \times 10^{-5}$ моль·л⁻¹)

Таблица 2. Электрохимические характеристики синтезированных хромофоров 7–8

Соединение	E_{ox} , В	E_{red} , В	$E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$, В	$E_{\text{red}}^{\text{onset}}$, В	E_{HOMO} , эВ ^a	E_{LUMO} , эВ ^b	E_{g}^{el} , эВ ^c
7	0.92, 1.28, 1.69	1.57, 1.16, 0.74	0.65	-1.18	-5.11	-3.08	2.03
8	1.06, 1.48	1.58, 0.86	0.78	-1.58	-5.24	-2.68	2.56

^a $E_{\text{HOMO}} = -(E_{\text{ox}}^{\text{onset}} \text{ vs Ag/AgCl} - E_{\text{ox}}^{\text{onset}} \text{ Fc vs AgCl} + 4.8) \text{ эВ}$

^b $E_{\text{LUMO}} = -(E_{\text{red}}^{\text{onset}} \text{ vs Ag/AgCl} - E_{\text{red}}^{\text{onset}} \text{ Fc vs AgCl} + 4.8) \text{ эВ}$

^c $E_{\text{g}}^{\text{el}} = (E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}) \text{ эВ}; E_{\text{ox}}^{\text{onset}} \text{ Fc vs AgCl} = 0.34 \text{ эВ}; E_{\text{red}}^{\text{onset}} \text{ Fc vs AgCl} = 0.54 \text{ эВ} [26]$

дифениламинофенильного фрагмента, обладающего способностью в возбужденном состоянии образовывать скрученные конформации [25], в силу чего часть энергии расходуется на геометрическую релаксацию. Высокие значения сдвигов Стокса, широкополосная флуоресценция и адсорбция хромофоров 7–8 предполагают их возможное использование в качестве материалов для солнечных коллекторов, а также в качестве меток и зондов в медико-биологических исследованиях.

В результате исследования электрохимических свойств хромофоров 7, 8 с использованием циклической вольтамперометрии вычислены экспериментальные значения энергий граничных орбиталей НОМО и LUMO, также определена электрохимическая ширина запрещенной зоны (E_{g}^{el}) (табл. 2 и рис. 2, *a*, *b*). Как видно из табл. 2, замена элек-

троноакцепторного фрагмента DCM-1 на DCM-2 фрагмент приводит к некоторому росту первого потенциала окисления $E_{\text{ox}}^1 = 0.92 \text{ эВ}$ (хромофор 7) относительно 1.06 эВ (хромофор 8) и к увеличению значения потенциала начала окисления ($E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$) 0.65 эВ (хромофор 7) относительно 0.78 эВ (хромофор 8). DCM-1 фрагмент обладает наиболее ярко выраженными электроноакцепторными свойствами по сравнению с фрагментом DCM-2, как результат, хромофор 7, содержащий DCM-1 фрагмент, обладает наиболее высоко лежащей высшей занятой молекулярной орбиталью ($E_{\text{HOMO}} = -5.11 \text{ эВ}$) и наиболее глубоко лежащей низшей свободной молекулярной орбиталью ($E_{\text{LUMO}} = -3.08 \text{ эВ}$), как следствие, электрохимическая ширина запрещенной зоны (E_{g}^{el}) хромофора 7 имеет меньшее значение, чем E_{g}^{el} соединения 8, соответственно 2.03 и 2.56 эВ.

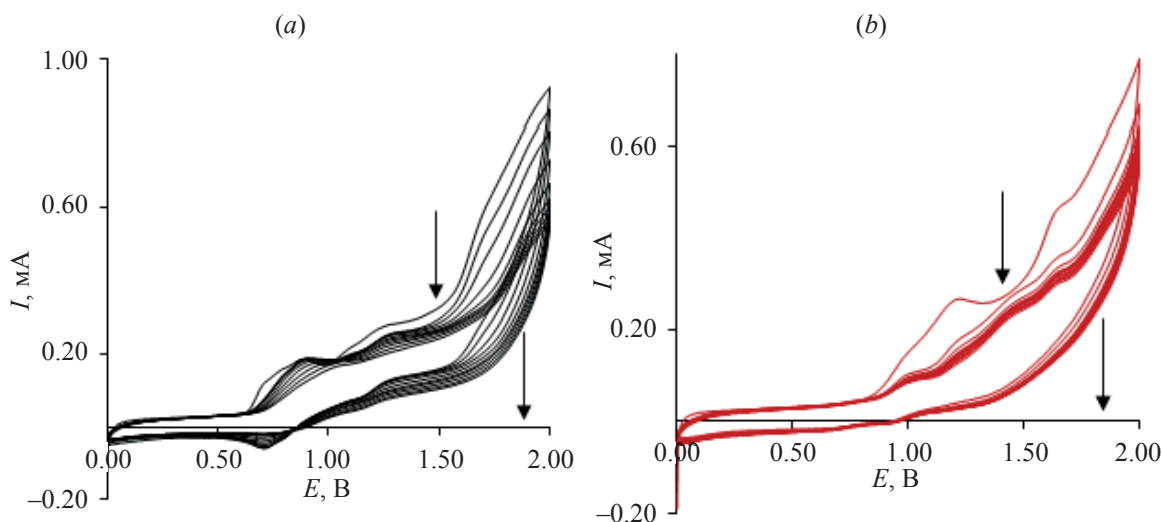


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы хромофоров 7 (*a*) и 8 (*b*). WE: C-Si-электрод, SE: Pt, RE: Ag|AgCl, 10 циклов, Et_4NClO_4 , $V_{\text{scan}} 50 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$, $\text{CH}_3\text{CN}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на приборе Bruker AvanceNeo III HD (400 МГц) в CDCl_3 (внутренний стандарт – ГМДС, 0.055 м.д.). Сигналы протонов бензольного цикла обозначены «Ph», сигналы протонов тиофенового цикла – «Th». Элементный анализ выполнен на приборе CHNS-932 LECO Corp (Elementar, Германия). 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 соединений записаны на спектрофлуорофотометре Shimadzu RF-5301 (Shimadzu Corp., Япония) для их растворов в хлороформе (c 10^{-5} моль/л). Длина волны источника возбуждения 220 нм, размер кюветы $10 \times 10 \times 40$ мм, растворитель – CHCl_3 . Электрохимические исследования выполнены на потенциостате «Interface 1000TM potentiostat/galvanostat/ZRA» в стандартной трёхэлектродной ячейке с использованием стеклоглеродного рабочего электрода, вспомогательного платинового электрода (ЭРЛ-02), хлор-серебряного электрода сравнения (ЭВЛ-1М4); температура измерений комнатная, среда – смесь растворителей $\text{CH}_3\text{CN}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1:1, v/v); фоновый электролит – $\text{Et}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ ($C_{\text{фон}} = 0.1$ моль/л, $C_{\text{в-ва}} = 10^{-3}$ моль/л); скорость изменения потенциала (V_{scan}) = 50 мВ/с. 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).

4-(*N,N*-Дифениламино)бензальдегид (**1**), 4-(*N,N*-дифениламино)бензиловый спирт (**2**), 4-(*N,N*-дифениламино)бензилтрифенилфосфоний бромид (**3**) получены согласно методике [24]. (*E*)-1,2-Ди(тиофен-2-ил)этен (**4**) и *E*-1,2-ди(5-формилтиофен-2-ил)этен (**5**) синтезированы согласно методикам [14].

***E*-1,2-Ди(5-формилтиофен-2-ил)этен (5)** [14]. Выход 1.07 г (54%), желтое кристаллическое вещество, т.пл. 130–132°C (130–132°C [14]). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.25 д (2H, Th, J 5.1 Гц), 7.29 с (2H, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$), 7.72 д (2H, Th, J 4.6 Гц), 9.92 с (2H, 2CHO). Найдено, %: С 58.18; Н 3.29; N 2.96; O

12.99; S 25.82. $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: С 58.04; Н 3.25; N 2.86; O 12.89; S 25.82. M 248.31.

5-((*E*)-2-{5-[(*E*)-4-(Дифениламино)стирил]-тиофен-2-ил}винил)тиофен-2-карбальдегид (6) [21]. К раствору 0.50 г (2 ммоль) *E*-1,2-ди(5-формилтиофен-2-ил)этена (**5**) и 1.18 г (2 ммоль) бромида 4-(*N,N*-дифениламинобензил)трифенилфосфония **3** в 50 мл сухого дихлорметана добавляли раствор *трет*-бутилата калия (0.36 г, 3 ммоль) в 10 мл сухого дихлорметана. Полученную реакционную массу перемешивали в течение 2 ч при комнатной температуре; по окончании перемешивания растворитель отгоняли, твердый остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент хлористый метилен–гексан, 1:1 по объему). Выход 0.37 г (74%), ярко-оранжевое кристаллическое вещество, т.пл. 185–187°C. УФ-спектр, $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$, нм: 403. Спектр флуоресценции, $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$, нм: 465. Сдвиг Стокса, $\Delta\lambda$, нм: 62. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 6.83 д (2H, $\text{CH}=\text{CH}$, J 15.4 Гц), 6.87 д (2H, Th, J 5.9 Гц), 6.94–6.97 м (5H, Ph), 7.00 д (2H, Th, J 4.5 Гц), 7.03–7.05 м (5H, Ph), 7.12 д (2H, $\text{CH}=\text{CH}$, J 15.8 Гц), 7.21 д (1H, Ph, J 7.9 Гц), 7.27 д (2H, Ph, J 8.8 Гц), 7.57 д (1H, Ph, J 7.4 Гц), 9.77 с (1H, CHO). Найдено, %: С 76.09; Н 4.83; N 2.98; O 3.37; S 13.19. $\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{NOS}_2$. Вычислено, %: С 76.04; Н 4.73; N 2.86; O 3.27; S 13.10. M 489.65.

Хромофоры 7, 8 (общая методика аналогичная) [27]. Смесь карбальдегида **6** (0.98 г, 2 ммоль), (5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-илиден)пропандинитрила (0.32 г, 2 ммоль) или (6-метил-4*H*-пиран-4-илиден)пропандинитрила (0.34 г, 2 ммоль), пиперидина (0.1 мл, 1.4 ммоль) в 60 мл сухого этанола кипятили в течение 12 ч, охлаждали до комнатной температуры, растворитель удаляли, твердый остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент хлористый метилен–гексан, 1:9 по объему).

2-(3-{(*E*)-2-[5-((*E*)-2-{5-[(*E*)-4-(Дифениламино)стирил]тиофен-2-ил}винил)тиофен-2-ил]винил}-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-илиден)малонитрил (7). Выход 0.70 г (71%), темно-фиолетовое кристаллическое вещество, т.пл. 218–220°C. УФ-спектр, λ_{max} , нм: 314, 365, 419, 548. Спектр флуоресценции, λ_{max} , нм: 656. Сдвиг Стокса, $\Delta\lambda$, нм: 108. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.01 с (6H, CH_3), 2.35 с (2H, CH_2), 2.52 с (2H, CH_2), 6.67

д (2H, CH=CH, J 16.8 Гц), 6.73 д (2H, CH=CH, J 15.9 Гц), 6.77 с (1H, CH), 6.86 д (2H, Th, J 3.2 Гц), 6.91 д (2H, Ph, J 8.8 Гц), 6.97 т (3H, Ph, J 8.4 Гц), 7.00 д (2H, Th, J 5.3 Гц), 7.05 т (3H, Ph, J 8.4 Гц), 7.13 д (2H, Ph, J 8.7 Гц), 7.21 д (2H, Ph, J 8.4 Гц), 7.27 д (2H, Ph, J 8.8 Гц), 7.22 д (2H, CH=CH, J 15.5 Гц). Найдено, %: С 78.58; Н 5.46; N 6.49; S 9.85. $C_{43}H_{35}N_3S_2$. Вычислено, %: С 78.50; Н 5.36; N 6.39; S 9.75. M 657.89.

2-(2-((E)-2-[5-((E)-2-((E)-4-(Дифениламино)стирил]тиофен-2-ил)винил]тиофен-2-ил)винил]-6-метил-4H-пиран-4-илиден)малонитрил (8). Выход 0.65 г (66%), темно-красное кристаллическое вещество, т.пл. 197–199°C. УФ-спектр, λ_{max} , нм: 375, 478. Спектр флуоресценции, λ_{max} , нм: 644. Сдвиг Стокса, $\Delta\lambda$, нм: 166. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.28 с (3H, CH₃), 5.93 д (2H, CH=CH, J 15.4 Гц), 5.99 д (2H, CH=CH, J 16.1 Гц), 6.48 с (2H, CH), 6.97 д (2H, CH=CH, J 15.9 Гц), 7.01 д (2H, Ph, J 7.9 Гц), 7.08 д (2H, Ph, J 7.2 Гц), 7.23 д (2H, Ph, J 7.9 Гц), 7.44 т (3H, Ph, J 8.3 Гц), 7.50 д (2H, Th, J 5.8 Гц), 7.54 д (2H, Th, J 6.6 Гц), 7.64 т (3H, Ph, J 8.7 Гц), 7.69 д (2H, Ph, J 7.8 Гц). Найдено, %: С 78.60; Н 5.46; N 6.49; S 9.85. $C_{41}H_{29}N_3OS_2$. Вычислено, %: С 78.50; Н 5.36; N 6.39; S 9.75. M 657.89.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы новые push-pull хромофоры, включающие в свою структуру различные по природе терминальные электроноакцепторные фрагменты – 5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-илиден)пропандинитрильный (DCM-1) и (6-метил-4H-пиран-4-илиден)пропандинитрильный (DCM-2). Проведен сравнительный анализ оптических и электрохимических характеристик полученных хромофоров. По данным спектров поглощения установлено, что замена в структуре хромофоров более электроноакцепторного DCM-1 фрагмента на DCM-2 фрагмент приводит к гипсохромному смещению длинноволнового максимума поглощения, максимума флуоресценции и начала поглощения, как результат, к росту оптической ширины запрещенной зоны от 1.83 эВ (хромофор 7) до 2.15 эВ (хромофор 8). Показано, что присутствие в структуре хромофора DCM-1 фрагмента способствует высокому значению молярного коэффициента поглощения ϵ , составившего

65360 л·моль⁻¹·см⁻¹. Отмечено, что оба хромофора обладают аномально высокими сдвигами Стокса – 108 и 166 нм. Установлено, что на значения энергий высшей занятой и низшей свободной молекулярных орбиталей также влияет природа терминального электроакцепторного фрагмента. Определено что наименьшим значением как оптической, так и электрохимической ширины запрещенной зоны, соответственно 1.83 и 2.03 эВ, обладает хромофор 7, содержащий DCM-1 фрагмент.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и правительства Пермского края в рамках научного проекта 19-43-590014 р-а.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Абашев Георгий Георгиевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2910-7402>

Бакиев Артур Наилевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2584-6198>

Чикунова Ирина Вячеславовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9391-508X>

Шкляева Елена Викторовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3440-7402>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Feckova M., le Poul P., Bures F., Guen F.R., Achelle S. *Dyes Pigm.* **2020**, *182*, 108659. doi 10.1016/j.dyepig.2020.108659
2. Liu J., Ouyang C., Huo F., He W., Cao A. *Dyes Pigm.* **2020**, *181*, 108509. doi 10.1016/j.dyepig.2020.108509
3. Khalid M., Khan M. U., Shafiq I., Hussain R., Mahmood K., Hussain A., Li Y. *Arab. J. Chem.* **2021**, *14*, 103295. doi 10.1016/j.arabjc.2021.103295
4. Khalid M., Khan M.U., Shafiq I., Hussain R., Ali A., Imran M., Braga A.C., Fayyaz Ur Rehman M., Akram M.S. *R. Soc. Open Sci.* **2021**, *8*, 210570. doi 10.1098/rsos.210570
5. Ma X., Ma F., Zhao Z., Song N., Zhang J. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2369–2380. doi 10.1039/b923185d
6. Yang Y., Bo S., Wang H., Liu F., Liu J., Qiu L., Zhen Z., Liu X. *Dyes Pigm.* **2015**, *122*, 139-146. doi 10.1016/j.dyepig.2015.06.012

7. Dalton L.R., Sullivan P.A., Bale D.H. *J. Chem. Rev.* **2010**, *110*, 25–55. doi 10.1021/cr900042
8. Wang H., Liu F., Yang Y., Zhang M., Peng C., Bo S., Liu X., Qiu L., Zhen Z. *New J. Chem.* **2015**, *39*, 1038–1044. doi 10.1039/C4NJ01653J
9. Lee M.-W., Kim J.-Y., Lee H.-G., Gil Cha H., Lee D.-H., Jae Ko M. *J. Energy Chem.* **2021**, *54*, 208–216. doi 10.1016/j.jechem.2020.05.060
10. Kalinin A.A., Islamova L.N., Shmelev A.G., Fazleeva G.M., Fominykh O.D., Dudkina Y.B., Balakina M.Y. *Dyes Pigm.* **2020**, *184*, 108801. doi 10.1016/j.dyepig.2020.108801
11. Raimundo J.-M., Blanchard P., Gallego-Planas N., Mercier N., Ledoux-Rak I., Hierle R., Roncali J. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 205–218. doi 10.1021/jo010713f
12. Fuse S., Oishi T., Matsumura K., Hayashi Y., Kawachic S., Nakamura H. *J. Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18*, 93–101. doi 10.1039/c9ob02066g
13. Qiu L., Shen Y., Hao J., Zhai J., Zu F., Zhang T., Persoons A. *J. Mater. Sci.* **2004**, *39*, 2335–2340. doi 10.1023/b:jmsc.0000019994.381
14. Starčević K., Boykin D.W., Karminski-Zamola G. *Heteroatom. Chem.* **2003**, *14*, 218–222. doi 10.1002/hc.10126
15. Li M., Liu J., Sun L., Pan J., Zhao C. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 46–56. doi 10.1016/j.jorganchem.2007.1
16. Garcia M.H., Florindo P., Piedade M.F.M., Duarte M.T., Robalo M.P., Goovaerts E., Wenseleers W. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 433–445. doi 10.1016/j.jorganchem.2008.11
17. Gao J., Li Z., Lu C., Zhang K., Huang J., Wang M. *Synth. Met.* **2021**, *278*, 116801. doi 10.1016/j.synthmet.2021.11680
18. Slobodinyuk D.G., Strelkova Y.A., Shklyayeva E.V., Abashev G.G. *AIP Conf. Proc.* **2020**, *2280*, 050050. doi 10.1063/5.0018110
19. Slobodinyuk D.G., Shklyayeva E.V., Abashev G.G. *J. Appl. Electrochem.* **2020**. doi 10.1007/s10800-020-01434-z
20. Бакиев А.Н., Селиванова Д.Г., Лунегов И.В., Васянин А.Н., Майорова О.А., Горбунов А.А., Шкляева Е.В., Абашев Г.Г. *ХГС.* **2016**, *52*, 379–387. [Bakiev A.N., Selivanova D.G., Lunegov I.V., Vasyanin A.N. Maiorova O.A., Gorbunov A.A., Shklyayeva E.V., Abashev G.G. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2016**, *52*, 379–387.] doi 10.1007/s10593-016-1899-2
21. Shi Z., Zhang X., Yang G., Su Z., Cui Z. *Tetrahedron.* **2011**, *67*, 4110–4117 doi 10.1016/j.tet.2011.03.108
22. Duan X.-F., Zeng J., Lü J.-W., Zhang Z.-B. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9873–9876. doi 10.1021/jo061644d
23. Top S., Vessieres A., Cabestaing C., Laios I., Leclercq G., Provot C., Jaouen G. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637–639*, 500–506. doi 10.1016/s0022-328x(01)00953-6
24. 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
25. Peckus D., Matulaitis T., Franckevicius M., Mimaitė V., Tamulevicius T., Simokaitiene J., Volyniuk D., Gulbinas V., Tamulevicius S., Grazulevicius J.V. *J. Phys. Chem. A.* **2018**, *122*, 3218–3226. doi 10.1021/acs.jpca.8b00981
26. Tamilivan V., Song M., Kang J.-W., Hyun M.H. *Synth. Met.* **2013**, *176*, 96–103. doi 10.1016/j.synthmet.2013.06.00
27. Ashwell G.J., Whittam A.J., Amiri M.A., Hamilton R., Greena A., Grumm U.-W. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1345–1350. doi 10.1039/b009911m

Synthesis, Optical and Electrochemical Properties of New Push-Pull Chromophores Containing 1,2-Di(thiophen-2-yl)ethenic Moiety

I. V. Chikunova^a, A. N. Bakiev^{a, b}, E. V. Shklyayeva^{a, *}, and G. G. Abashev^{a, b}

^a Perm State University, ul. Bukireva, 15, Perm, 614900 Russia

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

*e-mail: gabashev@psu.ru

Received November 3, 2021; revised November 15, 2021; accepted November 18, 2021

New D- π -A chromophores, incorporating the terminal electron-donor triphenylamine unit (TPA) and electron-withdrawing (5,5-dimethylcyclohex-2-en-1-ylidene)propanedinitrile (DCM-1) or (6-methyl-4H-pyran-4-ylidene)propanedinitrile (DCM-2) fragments separated by π -conjugated 1,2-di(thiophen-2-yl)ethene bridge have been synthesized. A comparative analysis of the optical and electrochemical properties of the obtained compounds was carried out. It has been found that replacement of the DCM-1 fragment with a DCM-2 one results in the increase of the band gap value. The synthesized chromophores have narrow bandgaps (1.83 eV and 2.15 eV), large Stoke shifts (> 100 nm), the effective absorption ($25000\text{--}65000$ L·mol⁻¹·cm⁻¹) in the visible spectral region (420–660 nm), for which reason they can be considered as potential light-accumulating materials and as tags and probes for the biomedical research.

Keywords: triphenylamine, dicyanomethylidene, isophorone, 2,6-dimethyl-4H-pyran-4-one, thiophene, push-pull chromophores, band gap, redox potential, molar absorption coefficient