



(51) МПК
C08G 77/60 (2006.01)
C07D 495/00 (2006.01)
C09K 11/00 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014127758, 09.07.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 09.07.2014

Дата регистрации:
 07.07.2017

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 09.07.2014

(43) Дата публикации заявки: 10.02.2016 Бюл. № 4

(45) Опубликовано: 07.07.2017 Бюл. № 19

Адрес для переписки:

117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70, ИСПМ
 РАН

(72) Автор(ы):

Лупоносов Юрий Николаевич (RU),
 Пономаренко Сергей Анатольевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

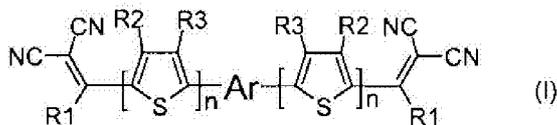
Федеральное государственное бюджетное
 учреждение науки Институт синтетических
 полимерных материалов им. Н.С.
 Ениколопова РАН (ИСПМ РАН) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: WO 2009112319 A1, 17.09.2009.
 Mishra, Amaresh; Uhrich, Christian; Reinold,
 Egon; Pfeiffer, Martin; Baeuerle, Peter,
 Advanced Energy Materials, 1(2), 265-273, 2011.
 Garratt, P. J.; Vollhardt, K. Peter C., Journal of
 the American Chemical Society, 94(3), 1022-4,
 1972. RU 2214651 C2, 20.10.2003.

(54) Донорно-акцепторные сопряженные молекулы и способ их получения

(57) Реферат:

Изобретение относится к новым донорно-акцепторным сопряженным молекулам общей формулы (I),



Технический результат: новые соединения, отличаются растворимостью в органических растворителях, высокой термической стабильностью и эффективным поглощением света в длинноволновой области спектра, кроме того, способ их получения технологичен. 12 з.п. ф-лы, 8 ил., 1 табл., 23 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08G 77/60 (2006.01)
C07D 495/00 (2006.01)
C09K 11/00 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION(21)(22) Application: **2014127758, 09.07.2014**(24) Effective date for property rights:
09.07.2014Registration date:
07.07.2017

Priority:

(22) Date of filing: **09.07.2014**(43) Application published: **10.02.2016** Bull. № 4(45) Date of publication: **07.07.2017** Bull. № 19

Mail address:

117393, Moskva, ul. Profsoyuznaya, 70, ISPM RAN

(72) Inventor(s):

**Luponosov Yuriy Nikolaevich (RU),
Ponomarenko Sergej Anatolevich (RU)**

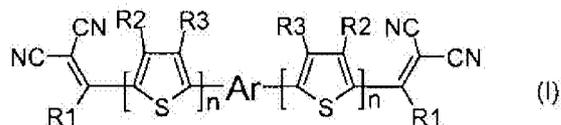
(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethoe
uchrezhdenie nauki Institut sinteticheskikh
polimernykh materialov im. N.S. Enikolopova
RAN (ISPM RAN) (RU)****(54) DONOR-ACCEPTOR CONJUGATED MOLECULES AND METHODS FOR THEIR PRODUCTION**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to new donor-acceptor conjugate molecules of general formula



(I).

EFFECT: new compounds are characterized by solubility in organic solvents, high thermal stability and efficient light absorption in the wavelength region of the spectrum, their preparation method is technological.

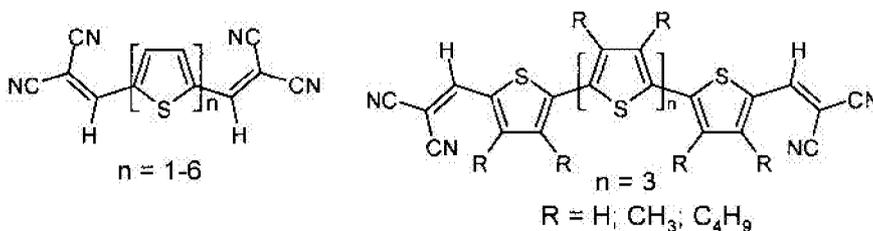
13 cl, 8 dwg, 1 tbl, 23 ex

Изобретение относится к области химической технологии органических соединений и может найти промышленное применение при получении новых функциональных органических материалов, обладающих полупроводниковыми и фотовольтаическими свойствами. Более конкретно, изобретение относится к донорно-акцепторным молекулам линейного строения и способу их получения.

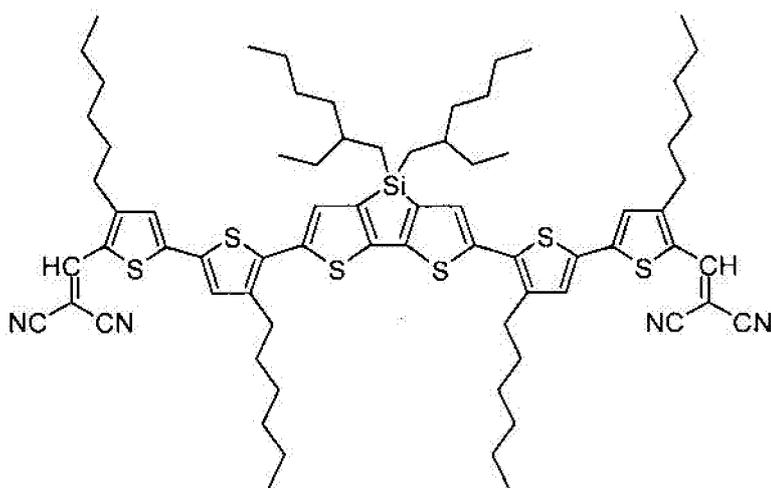
К донорно-акцепторным сопряженным молекулам в рамках данного изобретения относятся такие органические соединения линейного строения, которые представляют собой молекулы линейного строения, имеющие электронодонорный и электроноакцепторный фрагменты, связанные друг с другом через сопряженный ароматический или гетероароматический спейсер.

Известны разнообразные донорно-акцепторные молекулы как разветвленного (Angew. Chem. Int. Ed. 2005, 44, 2482, Chem. Commun., 2006, 1416-1418; J. Phys. Chem. C 2009, 113, 2636), так и линейного строения (J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 11064; Nature Materials, 11, 44; Adv. Mater. 2011, 23, 5387), содержащие самые различные по природе электроноакцепторные и электронодонорные блоки.

Например, P. Bauerle с соавторами описал ряд олиготиофенов, имеющих донорные олиготиенильные фрагменты и акцепторные дициановинильные заместители (Adv. Funct. Mater. 2007, 17, 2991, Adv. Funct. Mater. 2011, 21, 897).



Наиболее близким по строению к заявляемым донорно-акцепторным сопряженным молекулам, можно отнести соединение, имеющее центральный донорный дитиеносилольный блок, который связан с электроноакцепторными дициановинильными группами через сопряженный битиенильный фрагмент (J. Mater. Chem. A, 2013, 1, 7622).

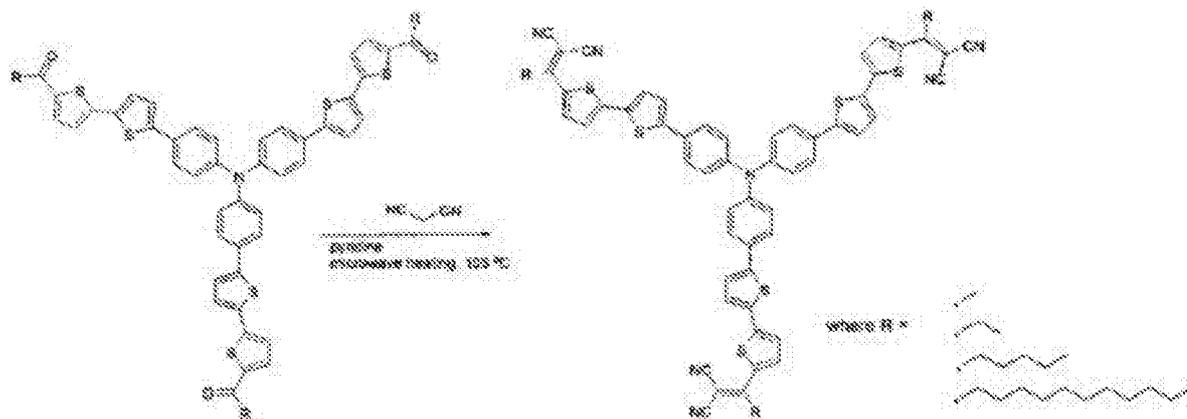


Вышеописанные олигомеры с дициановинильными группами демонстрировали эффективное поглощение в длинноволновой области видимого спектра и были использованы в качестве компонента фотоактивного слоя органических солнечных батарей. Недостатки данных соединений обусловлены их строением. Такие донорно-акцепторные молекулы содержат активные "альдегидные" протоны при дициановинильной группе, что может значительно снижать их стабильность со временем

при использовании в устройствах органической электроники. Кроме того, данные соединения не могут иметь концевых алкильных групп, что сильно ограничивает варианты дизайна таких молекул и тонкой настройки их свойств, например, растворимости, фазового поведения, полупроводниковых, структурных и оптических свойств и др.

В данной заявке предлагается использовать новые донорно-акцепторные сопряженные молекулы, имеющие вместо активных "альдегидных" протонов стабильные алкильные группы при дициановинильном фрагменте, что повысит их потенциальную стабильность и позволит использовать концевые алкильные группы для настройки комплекса свойств таких соединений. Для реализации этой идеи при синтезе заявленных донорно-акцепторных сопряженных молекул вместо альдегидных прекурсоров будут использованы кетоновые прекурсоры.

Наиболее близкими к заявленному способу получения донорно-акцепторных сопряженных молекул является синтез звездообразных донорно-акцепторных олигомеров на основе трифениламина (Патент 2012, WO 2012/100908 A1; Organic Electronics 2013, 14, 219; Adv. Energy Mater. 2014, 4, 201301234), для синтеза которых проводили реакцию конденсации Кневенагеля между малонитрилом и звездообразными кетонами:

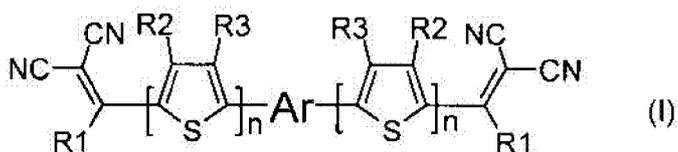


Однако получение линейных донорно-акцепторных сопряженных молекул с использованием данной схемы синтеза не описано.

Задачей заявляемого изобретения является получение нового технического результата, заключающегося в синтезе новых донорно-акцепторных олигомеров, которые могут найти применение, в частности, в качестве фотоактивных, светопоглощающих и светопреобразующих материалов в различных устройствах органической электроники и фотоники, например, в органических солнечных батареях, фотодетекторах и др. В качестве таких свойств в рамках данного изобретения выступают эффективное поглощение света в широком спектральном диапазоне, растворимость в органических растворителях и повышенная термическая стабильность.

Кроме того, задачей данного изобретения является разработка нового способа получения заявленных донорно-акцепторных сопряженных молекул, позволяющего синтезировать продукты заданного строения, высокой чистоты и пригодного к применению в промышленных условиях.

Задача решается тем, что получены донорно-акцепторные сопряженные молекулы общей формулы (I)



5 где R1 означает заместители из ряда: линейные C₁-C₁₂ или разветвленные C₃-C₂₀ или циклические C₃-C₈ алкильные группы; линейные C₁-C₁₂ или разветвленные C₃-C₂₀ алкильные группы, разделенные по крайней мере одним атомом кислорода; линейные C₁-C₁₂ или разветвленные C₃-C₂₀ алкильные группы, разделенные по крайней мере

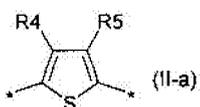
10 одним атомом серы; разветвленные C₃-C₂₀ алкильные группы, разделенные по крайней мере одним атомом кремния; C₂-C₂₀ алкенильные группы; ароматические радикалы из ряда фенил, бензил, п-толил, о-толил, м-толил;

R2 и R3 независимо друг от друга означают H или заместитель из вышеуказанного

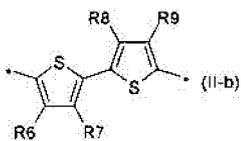
15 ряда для R1;

n означает 0 или целое число от 1 до 4;

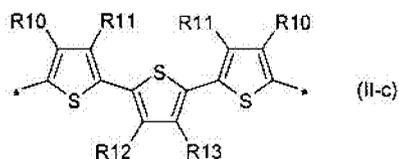
Ar означает ариленовый или гетероариленовый радикал, выбранный из ряда: тиенил-2,5-диил общей формулы (II-a)



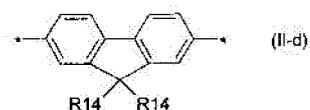
2,2'-бифиофен общей формулы (II-b)



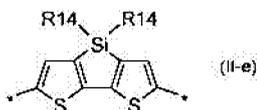
2,2':5',2''-тертиофен общей формулы (II-c)



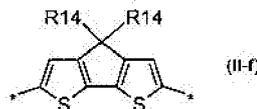
флуорен-4,4'-диил общей формулы (II-d)



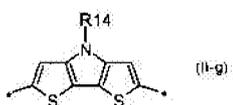
дитиено[3,2-b:2',3'-d]-силол общей формулы (II-e)



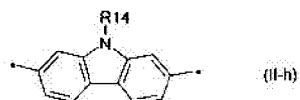
4H-цикло[2,1-b:3,4-b']дитиофен общей формулы (II-f)



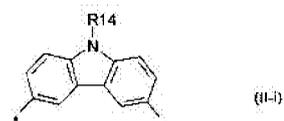
дитиенопиррол общей формулы (II-g)



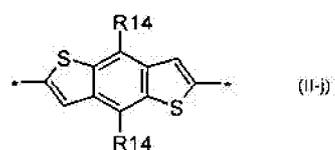
5 карбазол общей формулы (II-h)



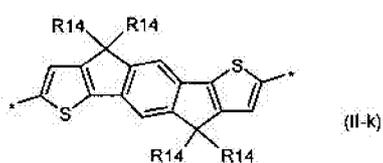
10 карбазол общей формулы (II-i)



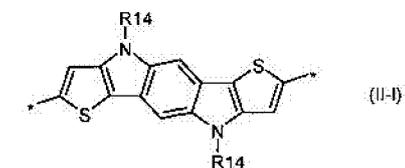
15 бензо[1,2-b:4,5-b']дитиофен общей формулы (II-j)



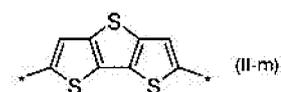
20 индаценодитиофен общей формулы (II-k)



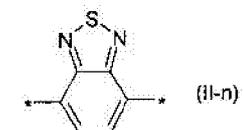
25 пирролоиндаценодиофен общей формулы (II-l)



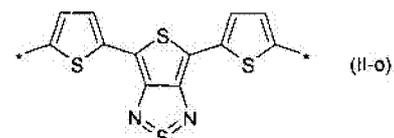
30 дитиено[3,2-b;2',3'-d]тиофен общей формулы (II-m)



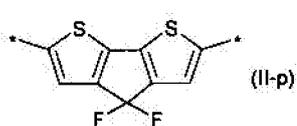
35 бензотиадиазол общей формулы (II-n):



40 дитиено-тиенотиадиазол общей формулы (II-o):



45 4,4-дифтор-циклопента[2,1-b:3,4-b']дитиофен общей формулы (II-p):



при этом R4-R14, независимо друг от друга означают H или заместитель из вышеуказанного ряда для R1.

Донорно-акцепторные сопряженные молекулы отличаются тем, что R1 означает линейную C₁-C₁₂ или разветвленную C₃-C₂₀ алкильную группу.

5 Донорно-акцепторные сопряженные молекулы отличаются тем, что R2 и R3 означает H.

Донорно-акцепторные сопряженные молекулы отличаются тем, что n имеет значения от 1-3.

10 Донорно-акцепторные сопряженные молекулы отличаются тем, что Ar означает дитиено[3,2-b:2',3'-d]-силол, выбранный из ряда соединений формулы (II-e).

Донорно-акцепторные сопряженные молекулы отличаются тем, что Ar означает дитиенопиррол, выбранный из ряда соединений формулы (II-g).

Донорно-акцепторные сопряженные молекулы отличаются тем, что Ar означает карбазол, выбранный из ряда соединений формулы (II-h).

15 Донорно-акцепторные сопряженные молекулы отличаются тем, что Ar означает карбазол, выбранный из ряда соединений формулы (II-i).

Донорно-акцепторные сопряженные молекулы отличаются тем, что Ar означает бензо[1,2-b:4,5-b']дитиофен, выбранный из ряда соединений формулы (II-j).

20 Донорно-акцепторные сопряженные молекулы отличаются тем, что R4-R10 при Ar означает линейную C₁-C₁₂ или разветвленную C₃-C₂₀ алкильную группу.

Донорно-акцепторные сопряженные молекулы отличаются тем, что они характеризуются термической стабильностью не ниже 250°C.

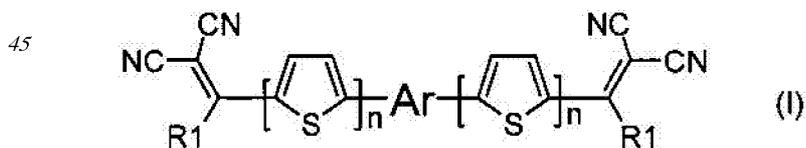
25 Донорно-акцепторные сопряженные молекулы отличаются тем, что спектры поглощения их тонких пленок толщиной 50-200 нм имеют край поглощения не менее 625 нм.

Донорно-акцепторные сопряженные молекулы отличаются тем, что характеризуются растворимостью не менее 2 мг/мл в о-дихлорбензоле, при комнатной температуре.

30 Кроме того, в частности, R1 может означать заместители из ряда: линейные C₁-C₁₂ или разветвленные C₃-C₂₀ или циклические C₃-C₈ алкильные группы; линейные C₁-C₁₂ или разветвленные C₃-C₂₀ алкильные группы, разделенные по крайней мере одним атомом кислорода; линейные C₁-C₁₂ или разветвленные C₃-C₂₀ алкильные группы, разделенные по крайней мере одним атомом серы; разветвленные C₃-C₂₀ алкильные группы, разделенные по крайней мере одним атомом кремния; C₂-C₂₀ алкенильные группы; ароматические радикалы из ряда фенил, бензил, п-толил, о-толил, м-толил. Наиболее предпочтительные примеры R1 это линейные C₁-C₁₂ или разветвленные C₃-C₂₀ алкильные группы. Например, метил, этил, н-гексил, н-октил, 2-этилгексил.

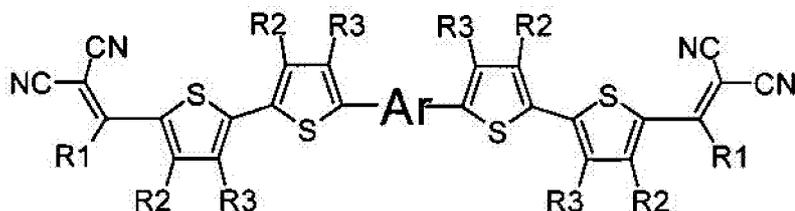
40 В частности, у тиенильного фрагмента R2 и R3, независимо друг от друга, может означать атом водорода H или заместитель из вышеуказанного ряда для R1.

Предпочтительным примером R2 и R3 у тиенильного фрагмента является H. В этом случае общая формула донорно-акцепторных сопряженных молекул имеет следующий вид:



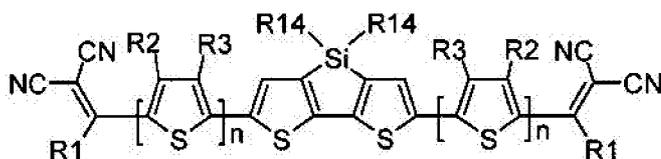
В частности, в донорно-акцепторных сопряженных молекулах n , означающее число сопряженных тиофеновых колец, может иметь значения целых чисел от 0 до 4. Наиболее предпочтительные значения n от 1 до 3, преимущественно 2. Например, в случае, когда n равно 2, то общая формула донорно-акцепторных сопряженных молекул имеет

следующий вид:

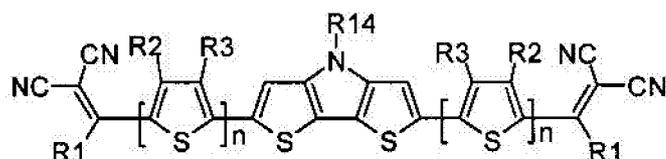


В донорно-акцепторных молекулах Ag означает ариленовый или гетероариленовый радикал, выбранный из вышеуказанного ряда (II-a)-(II-p). Положения, отмеченные в формулах (II-a)-(II-p) знаком * (звездочка), являются точками соединения, в которых структурные фрагменты (II-a)-(II-p) связаны с тиенильным фрагментом, образуя линейную сопряженную цепь. В частности, Ag может обозначать тиенил-2,5-диил общей формулы (II-a), где $R_4=R_5=H$; 2,2'-битиофен общей формулы (II-b), где $R_6=R_9=n$ -гексил; 2,2':5',2''-тертиофен общей формулы (II-c), где $R_{10}-R_{13}=H$; флуорен-4,4'-диил общей формулы (II-d), где $R_{14}=n$ -октил; дитиено[3,2-b:2',3'-d]-силол общей формулы (II-e), где $R_{14}=n$ -октил; 4H-цикло[2,1-b:3,4-b']дитиофен общей формулы (II-f), где $R_{14}=n$ -октил; дитиенопиррол общей формулы (II-g), где $R_{14}=2$ -этилгексил; карбазол общей формулы (II-h), где $R_{14}=фенил$; карбазол общей формулы (II-i), где $R_{14}=2$ -этилгексил; бензо[1,2-b:4,5-b']дитиофен общей формулы (II-j), где $R_{14}=2$ -этилгексил; индаценодитиофен общей формулы (II-k), где $R_{14}=n$ -гексил; пирролоиндаценойтиофен общей формулы (II-l), где $R_{14}=n$ -октил; дитиено[3,2-b:2',3'-d]тиофен общей формулы (II-m); бензотиадиазол общей формулы (II-n); дитиено-тиенотиадиазол общей формулы (II-o); 4,4-дифторциклопента[2,1-b:3,4-b']дитиофен общей формулы (II-p). Наиболее предпочтительные примеры Ag : дитиено[3,2-b:2',3'-d]-силол, дитиенопиррол, карбазол, бензо[1,2-b:4,5-b']дитиофен.

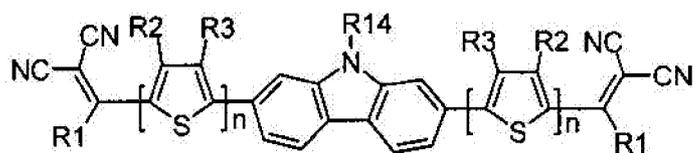
В частности, в случае, когда Ag означает дитиено[3,2-b:2',3'-d]-силол, выбранный из ряда соединений формулы (II-e), то общая формула донорно-акцепторных сопряженных молекул имеет следующий вид:



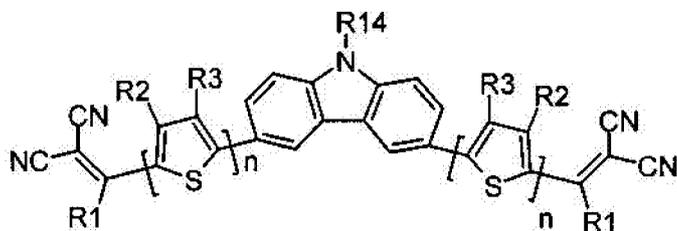
В случае, когда Ag означает дитиенопиррол, выбранный из ряда соединений формулы (II-e), то общая формула донорно-акцепторных сопряженных молекул имеет следующий вид:



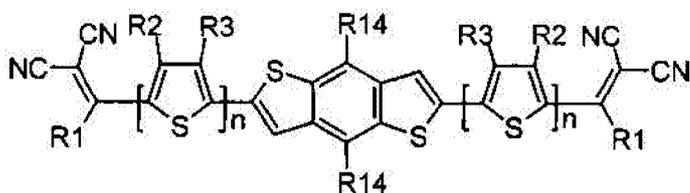
В случае, когда Ag означает карбазол, выбранный из ряда соединений формулы (II-h), то общая формула донорно-акцепторных сопряженных молекул имеет следующий вид:



5 В случае, когда Ag означает карбазол, выбранный из ряда соединений формулы (II-i), то общая формула донорно-акцепторных сопряженных молекул имеет следующий вид:



10 В случае, когда Ag означает бензо[1,2-b:4,5-b']дитиофен, выбранный из ряда соединений формулы (II-j), то общая формула донорно-акцепторных сопряженных молекул имеет следующий вид:



15 В частности, R4-R14 при Ag независимо друг от друга означают H или заместитель из вышеуказанного ряда для R1. Предпочтительными примерами R4-R14 при Ag являются линейные C1-C12 или разветвленные C3-C20 алкилы. Например, метил, этил, n-гексил, n-октил, 2-этилгексил и др.

20 Представленные значения n, R1, R2-R3, R4-R14, Ag являются частными случаями и не исчерпывают все возможные значения и все возможные сочетания значений n, R1, R2-R3, R4-R14, Ag между собой.

30 Отличительной особенностью заявленных донорно-акцепторных сопряженных молекул является их высокая термическая устойчивость, подтвержденная на некоторых примерах. В рамках данного изобретения термическая устойчивость определяется как температура потери 5% массы при нагревании вещества в инертной атмосфере. Данная температура для различных частных случаев составляет не менее 250°C, предпочтительно не менее 300°C. Данные термогравиметрического анализа (ТГА), иллюстрирующие высокую термическую стабильность заявленных донорно-акцепторных сопряженных молекул, приведены на Фиг. 1 и Фиг. 2, а также в Таблице 1.

40 Заявленные донорно-акцепторные сопряженные молекулы содержат дициановинильные группы и сопряженные одинаковые или различные арил- или гетероарилсилановые фрагменты, обладающие эффективным поглощением света. Отличительной особенностью заявленных донорно-акцепторных сопряженных молекул является способность их тонких пленок поглощать свет в длинноволновом диапазоне спектра (400-1000 нм). В рамках данного изобретения способность к поглощению света в длинноволновом диапазоне спектра определяется тем, что спектры поглощения их тонких пленок толщиной 50-200 нм имеют край поглощения не менее 625 нм. Край поглощения для различных частных случаев донорно-акцепторных сопряженных молекул составляет не менее 625 нм, предпочтительно не менее 750 нм. Данные,

катализатора в реакционной среде. В качестве катализатора могут быть использованы различные основания, например, органические (триэтиламин, пиридин, пиперидин, этилат натрия и др.) или неорганические (ацетат аммония, гидроксиды металлов, например, NaOH, KOH, LiOH, оксиды, Al_2O_3 и др., соли), основания, а также их смеси с кислотами Льюиса ($AlCl_3$, $TiCl_4$). Предпочтительным основанием является пиридин.

Как правило, конденсацию Кневенагеля проводят в среде органического растворителя. Наиболее предпочтительным является проведение в каталитической среде пиридина без дополнительных органических растворителей. В этом случае пиридин выполняет функцию как растворителя, так и катализатора. Реакцию конденсации Кневенагеля между малонитрилом и кетоном, выбранным из ряда соединений общей формулы (III), можно проводить также в среде, представляющей собой смесь пиридина по крайней мере с одним из растворителей, выбранным из ряда толуол, тетрагидрофуран, хлороформ, дихлорэтан, хлорбензол, при этом пиридин является и катализатором.

Обычно реакцию конденсации Кневенагеля проводят при повышенных температурах с целью увеличения скорости реакции и повышения выхода целевого продукта.

Для проведения реакции конденсации Кневенагеля при повышенных температурах используют нагревание реакционной смеси. Нагревание можно проводить как традиционным способом, так и с использованием микроволнового излучения. Предпочтительно проводить нагревание реакции за счет микроволнового излучения, поскольку в этом случае нагревание происходит более равномерно, без перегрева реакционной массы, что ведет к уменьшению побочных продуктов и снижению времени реакции.

После окончания реакции продукт конденсации выделяют по известным методикам. Например, добавляют воду и органический растворитель. Органическую фазу отделяют, промывают водой до нейтральной реакции и высушивают, после чего растворитель упаривают. В качестве органического растворителя может быть использован любой не смешивающийся или ограниченно смешивающийся с водой растворитель, например, выбранный из ряда эфиров: диэтиловый эфир, метилтретбутиловый эфир, или выбранный из ряда ароматических соединений: бензол, толуол, ксилол, или выбранный из ряда хлорорганических соединений: дихлорметан, хлороформ, четыреххлористый углерод, хлорбензол. Также для выделения могут использоваться смеси органических растворителей. Выделение продукта можно производить и без применения органических растворителей, например, отгонкой растворителей из реакционной смеси, или любым другим известным методом. Предпочтительным является выделение продукта отгонкой растворителя.

Очистку сырого продукта проводят любым известным методом, например, колончатой или препаративной хроматографией в адсорбционном или эксклюзионном режиме, перекристаллизацией, дробным осаждением, дробным растворением или их любой комбинацией.

Чистоту и строение синтезированных соединений подтверждают совокупностью данных физико-химического анализа, хорошо известных специалистам, таких как хроматографические, спектроскопические, масс-спектрометрические. Наиболее предпочтительным подтверждением чистоты и структуры донорно-акцепторных сопряженных молекул являются ЯМР-спектры на ядрах 1H и кривые, полученные гелепроникающей хроматографией (см. Фиг. 5-8).

Полученные заявленным способом донорно-акцепторные сопряженные молекулы имеют термическую стабильность до температуры не менее $250^\circ C$, предпочтительно

не менее 300°C, край поглощения в тонкой пленке толщиной 50-200 не менее 625 нм, предпочтительно не менее 750 нм и растворимость не менее 2 мг/мл в о-дихлорбензоле при комнатной температуре, предпочтительно не менее 10 мг/мл. В качестве примеров смотри Таблицу 1 и Фиг. 1-4. Сочетание высокой термической стабильности, эффективного поглощения в длинноволновой области спектра и растворимости в органических растворителях делает возможным использование данного типа соединений в качестве фотоактивных, светопоглощающих и светопреобразующих материалов в различных устройствах органической электроники и фотоники, например, в органических солнечных батареях, фотодетекторах и др.

Исходные кетоны, выбранные из ряда соединений общей формулы (III), для синтеза донорно-акцепторных сопряженных молекул получают в несколько стадий, используя для этого реакции органического и металлоорганического синтеза в различной последовательности. Конкретный пример получения исходного кетона общей формулы (III), где n равно 2, R1 означает CH₃, R2=R3 означает H, Ar означает дитиено[3,2-b:2',3'-d]-силол общей формулы (II-c), где R14 означает n-октил, проиллюстрирован ниже (см. пример 1).

На Фиг. 1 представлены спектры поглощения тонких пленок донорно-акцепторных сопряженных молекул по примерам 2-6.

На Фиг. 2 представлены спектры поглощения тонких пленок донорно-акцепторных сопряженных молекул по примерам 7-8.

На Фиг. 3 представлены ТГА кривые в азоте донорно-акцепторных сопряженных молекул по примерам 2-6.

На Фиг. 4 представлены ТГА кривые в азоте донорно-акцепторных сопряженных молекул по примерам 7-8.

На Фиг. 5 представлен ¹H ЯМР-спектр соединения по примеру 2.

На Фиг. 6 представлен ¹³C ЯМР-спектр соединения по примеру 2.

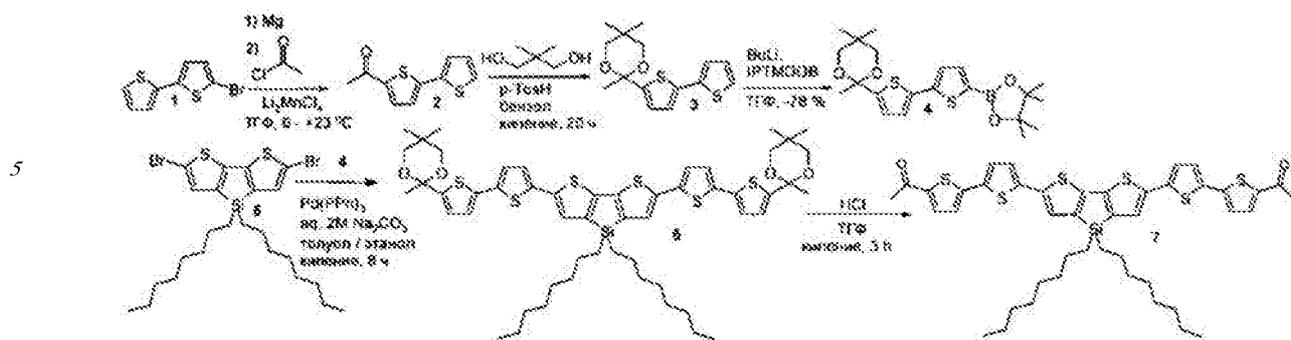
На Фиг. 7 представлен ²⁹Si ЯМР-спектр соединения по примеру 2.

На Фиг. 8 представлены ГПХ кривая соединения, полученного по примеру 2.

Изобретение может быть проиллюстрировано нижеприведенными примерами синтеза донорно-акцепторных сопряженных молекул (см. пример 2 и Таблицу 1 примеры 3-24). При этом использовали коммерчески доступные реагенты и растворители без дополнительной очистки: 1.6 M и 2.5 M растворы n-бутиллития (BuLi) в гексане, тетраakis (трифенилфосфин) палладий (0) (Pd(PPh₃)₄), p-толуолсульфоновая кислота, (p-TosH), малонитрил, ацетилхлорид, пропиноилхлорид, n-гептаноилхлорид, этиленгликоль, 2,2-диметил-1,3-пропандиол, 2,2'-битиофен, 5-бром-2,2'-битиофен, 2-бромтиофен, 5-бром-2,2':5',2''-тертиофен и др. Дополнительные реагенты и вещества были получены, используя описанные в литературе методики. Все реакции, если не оговорено особо, проводили в атмосфере аргона.

Получение кетонов общей формулы (III) для синтеза донорно-акцепторных сопряженных молекул

Пример 1. Синтез кетона (7) общей формулы (III), где n равно 2, R1 означает CH₃, R2=R3 означает H, Ar означает дитиено[3,2-b:2',3'-d]-силол общей формулы (II-c), где R14 означает n-октил, был осуществлен постадийно согласно приведенной ниже схеме:



10 Получение соединения 2. 5-ацетил-2,2'-бителиофен (2) был получен следующим образом: раствор 5-бром-2,2'-бителиофена (18 г, 73.4 ммоль) в 170 мл сухого ТГФ был добавлен по каплям к суспензии магния (1.8 г, 75.0 ммоль) в 10 мл сухого ТГФ. После чего реакционную смесь перемешивали при нагревании в течение 2 часов и затем охладили до комнатной температуры. Далее полученный реагент Гриньяра прикапали к раствору ацетилхлорида (5.76 г, 73.4 ммоль) и свежеприготовленного Li_2MnCl_4 (1.84 ммоль) в 50 мл ТГФ при 0°C . После добавления реагента Гриньяра охлаждающую баню убрали и перемешивание продолжили в течение 1 часа. После завершения реакции реакционную смесь вылили в 400 мл холодной дистиллированной воды и трижды экстрагировали диэтиловым эфиром. Затем растворитель отогнали в вакууме. Чистый продукт (11 г, 72%) был получен перегонкой в вакууме (0.2 мБар, 133°C). ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , δ , ppm): 2.54 (с, 3H), 7.05 (дд, 1H, $J_1=3.7$, $J_2=1.1$ Гц), 7.15 (д, 1H, $J=4.3$ Гц), 7.28-7.33 (перекрывающиеся сигналы, 2H), 7.58 (д, 1H, $J=4.3$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3): δ [ppm] 26.49, 124.10, 125.60, 126.46, 128.21, 133.31, 136.29, 142.35, 145.74, 190.39. Рассчитано (%) для $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{OS}_2$: C, 57.66; H, 3.87; S, 30.79. Найдено: C, 57.41; H, 3.99; S, 30.83. HRESIMS: найдено m/z 209.0094; рассчитано для $[\text{M}^+\text{H}]^+$ 209.0100.

25
30
35
40
45 Получение соединения 3. 2-(2,2'-бителиен-5-ил)-2,5,5-триметил-1,3-диоксан (3) был получен следующим образом: 5-ацетил-2,2'-бителиофен (1) (6.0 г, 28.8 ммоль) растворили в сухом бензоле (90 мл). После добавили 2,2-диметил-1,3-пропандиол (12.0 г, 115 ммоль) и *p*-TosH (1.1 г, 5.8 ммоль). Реакцию перемешивали с насадкой Дина-Старка при кипячении 18 часов, после чего реакцию охладили и добавили 10 мл триэтиламина и реакционную смесь вылили в 200 мл дистиллированной воды и трижды экстрагировали толуолом. Органический слой объединили и посушили над сульфатом натрия, а растворитель отогнали при пониженном давлении. Чистый продукт (7.87 г, 93%) был получен очисткой колончатой хроматографией на силикагеле (элюент, гексан). Белый порошок, $T_{\text{пл}}$: $66-67^\circ\text{C}$. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , δ , ppm): 0.67 (с, 3H), 1.22 (с, 3H), 1.68 (с, 3H), 3.40 (д, 2H, $J=11$ Гц), 3.69 (д, 2H, $J=11$ Гц), 6.88 (д, 1H, $J=3.7$ Гц), 6.99 (дд, 1H, $J_1=3.7$ Гц, $J_2=4.9$ Гц), 7.04 (д, 1H, $J=3.7$ Гц), 7.13 (дд, 1H, $J_1=1.2$ Гц, $J_2=3.7$ Гц), 7.19 (дд, 1H, $J_1=1.2$ Гц, $J_2=4.9$ Гц). ^{13}C ЯМР (125 МГц, CDCl_3): δ [ppm] 21.91, 22.67, 29.76, 32.27, 72.01, 123.46, 123.63, 124.41, 126.65, 127.82. Рассчитано (%) для $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_2$: C, 61.19; H, 6.16; S, 21.78. Найдено: C, 61.25; H, 6.19; S, 21.69. MALDI MS: найдено m/z 294.070; рассчитано для $[\text{M}]^+$ 294.075.

Получение соединения 4. 1.6 М раствор бутиллития (13.27 мл, 21.2 ммоль) был прикапан к раствору 3 (6.25 г, 21.2 ммоль) в 220 мл сухого ТГФ при -78°C . После чего реакцию перемешивали при -78°C в течение часа и добавили изопропокси-4,4,5,5-

тетраметил-1,3,2-диоксоборолан (4.33 мл, 21.2 ммоль) одной порцией. Затем реакцию перемешивали в течение часа при -78°C и после подняли температуру до комнатной. После завершения реакции реакционную смесь вылили в 200 мл дистиллированной воды, содержащей 21.2 мл 1 М HCl, и трижды экстрагировали диэтиловым эфиром.
 5 Затем органический слой посушили над сульфатом натрия, а растворитель отогнали в вакууме. Продукт 8.8 г (99%) был использован в следующей стадии синтеза без дополнительной очистки. Серый порошок, $T_{\text{пл}}$: $104-105^{\circ}\text{C}$. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , δ , ppm): 0.67 (с, 3H), 1.22 (с, 3H), 1.34 (с, 12H), 1.67 (с, 3H), 3.40 (д, 2H, $J=11$ Гц), 3.68 (д, 2H, $J=11$ Гц), 6.89 (д, 1H, $J=3.7$ Гц), 7.09 (д, 1H, $J=3.7$ Гц), 7.19 (д, 1H, $J=3.7$ Гц), 7.50 (д,
 10 1H, $J=3.7$ Гц). ^{13}C ЯМР (125 МГц, CDCl_3): δ [ppm] 21.87, 22.62, 24.75, 29.74, 32.21, 71.96, 84.17, 98.57, 124.13, 124.79, 126.35, 137.38, 137.38, 137.92, 144.04, 145.21. Рассчитано (%) для $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{BO}_4\text{S}_2$: C, 60.00; H, 6.95; S, 15.25. Найдено: C, 60.09; H, 6.98; S, 15.19. MALDI-
 15 MS: найдено m/z 420.160; рассчитано для $[\text{M}]^+$ 420.114.

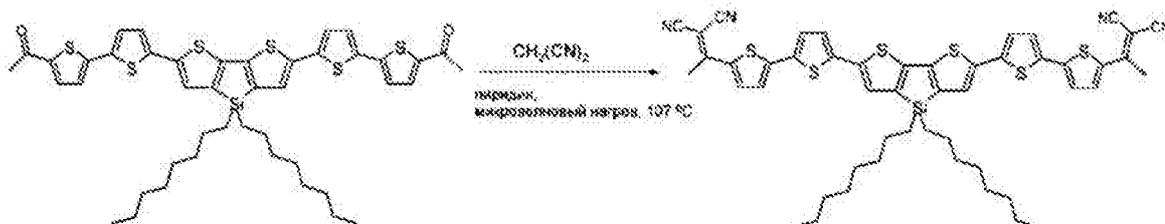
Получение соединения 6. В инертной атмосфере к $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (130 мг, 0.11 ммоль) были добавлены дегазированные растворы соединения 5 (0.52 г, 0.9 ммоль) и 4 (0.91 г, 2.2 ммоль) в смеси толуол/этанол (25/2.5 мл), а также водный раствор 2М Na_2CO_3 (4 мл). Реакционная смесь перемешивалась при кипении в течение 8 часов, после чего она была
 20 охлаждена до комнатной и вылита в делительную воронку, содержащую 75 мл дистиллированной воды и 100 мл толуола, и трижды экстрагировали толуолом. Затем органический слой посушили над сульфатом натрия, а растворитель отогнали в вакууме. Чистый продукт был получен хроматографически очисткой на колонке с силикагелем (элюент - толуол). Выход продукта 6 (0.75 г) составил 82%. Темно-красный порошок,
 25 $T_{\text{пл}}$: $133-134^{\circ}\text{C}$. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3): δ [ppm] 0.68 (с, 6H), 0.85 (т, 6H, $J=6.7$ Гц), 0.93 (м, $M=5$, 4H, $J=6.7$ Гц), 1.22-1.32 (24H, перекрывающиеся пики с максимумом при 1.23 ppm), 1.36-1.44 (уширенный сигнал, 4H), 1.69 (с, 6), 3.42 (д, 2H, $J=11$ Гц), 3.70 (д, 2H, $J=11$ Гц), 6.90 (д, 2H, $J=3.7$ Гц), 7.03 (д, 2H, $J=3.7$ Гц), 7.04-7.06 (перекрывающиеся сигналы,
 30 4H), 7.12 (с, 2H). ^{13}C ЯМР (125 МГц, CDCl_3): δ [ppm] 11.75, 14.11, 21.89, 22.64, 22.66, 24.13, 29.13, 29.23, 29.75, 31.85, 32.23, 33.17, 71.99, 98.59, 123.25, 123.83, 124.25, 126.35, 135.64, 136.38, 137.31, 137.93, 143.17, 144.60, 147.71. ^{29}Si ЯМР (60 МГц, CDCl_3 , δ , ppm): -4.13. Рассчитано (%) для $\text{C}_{54}\text{H}_{70}\text{O}_4\text{S}_6\text{Si}$: C, 64.63; H, 7.03; S, 19.17; Si, 2.80. Найдено: C,
 35 64.75; H, 7.07; S, 19.05; Si, 2.74. MALDI-MS: найдено m/z 1002.030; рассчитано для $[\text{M}]^+$ 1002.338.

Получение соединения 7. 1.4 мл 1М HCl добавили к раствору соединения 6 (0.7 г, 0.7 ммоль) в THF (10 мл) и перемешивали реакцию при кипении в течение 3 часов. После чего реакционную смесь охладили, профильтровали. Продукт, полученный на фильтре,
 40 обильно промыли водой и посушили в вакууме. Выход продукта 7 (0.57 г) составил 98%. Темно-красный порошок, $T_{\text{пл}}$: $169-170^{\circ}\text{C}$. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3): δ [ppm] 0.85 (т, 6H, $J=6.7$ Гц), 0.94 (м, $M=5$, 4H, $J=6.7$ Гц), 1.21-1.46 (24H, перекрывающиеся сигналы), 2.54 (с, 6H), 7.07 (д, 2H, $J=3.7$ Гц), 7.13 (д, 2H, $J=3.7$ Гц), 7.16 (с, 2H), 7.21 (д, 2H, $J=3.7$
 45 Гц), 7.57 (д, 2H, $J=3.7$ Гц). ^{13}C ЯМР (125 МГц, CDCl_3): δ [ppm] 11.70, 14.10, 22.66, 24.13, 26.48, 29.13, 29.22, 31.85, 33.15, 123.76, 124.08, 126.42, 126.99, 133.41, 134.32, 137.67, 138.61, 142.17, 143.58, 145.46, 148.20, 190.22. ^{29}Si ЯМР (60 МГц, CDCl_3 , δ , ppm): -3.97. Рассчитано

(%) для $C_{44}H_{50}O_2S_6Si$: C, 63.57; H, 6.06; S, 23.14; Si, 3.38. Найдено: C, 63.60; H, 6.05; S, 23.07; Si, 3.34. MALDI-MS: найдено m/z 829.951; рассчитано для $[M]^+$ 830.904.

Получение донорно-акцепторных сопряженных молекул.

Пример 2. Общая методика способа получения донорно-акцепторных сопряженных молекул общей формулы (I) реакцией конденсации Кневенагеля между малонитрилом и кетоном, выбранным из ряда соединений общей формулы (III), приведена ниже на примере полученного выше кетона (соединение 7, пример 1), где n равно 2, R1 означает CH_3 , R2=R3 означает H, Ag означает дитиено[3,2-b:2',3'-d]-силол общей формулы (II-c), где R14 означает *n*-октил:



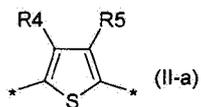
Кетон из примера 1 (0.5 г, 0.6 ммоль), малонитрил (0.24 г, 3.6 ммоль) и сухой пиридин (10 мл) помещаются в реакционный сосуд и перемешиваются в атмосфере азота в течение 8 часов при $107^\circ C$, используя контролируемый микроволновый нагрев ($107^\circ C$). После окончания реакции пиридин отгоняют при пониженном давлении. Продукт очищают методом колончатой хроматографии на силикагеле (элюент дихлорметан), с последующим сокслетированием в спирте. Выход продукта (0.45 г) составил 80%. Черный порошок, $T_{пл}$: $247^\circ C$. 1H ЯМР (250 МГц, $CDCl_3$): δ [ppm] 0.86 (т, 6H, $J=6.7$ Гц), 0.96 (м, $M=5$, 4H, $J=6.7$ Гц), 1.24-1.47 (24H, перекрывающиеся сигналы), 2.66 (с, 6H), 7.10 (д, 2H, $J=3.7$ Гц), 7.19 (с, 2H), 7.23 (д, 2H, $J=4.3$ Гц), 7.27 (д, 2H, $J=3.7$ Гц), 7.94 (д, 2H, $J=4.3$ Гц). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$): δ [ppm] 11.83, 14.01, 22.65, 23.05, 24.17, 29.14, 29.20, 31.86, 33.11, 113.88, 114.45, 124.47, 124.69, 127.51, 133.35, 135.16, 136.02, 137.69, 140.08, 144.18, 146.56, 148.72, 160.76. ^{29}Si NMR (60 МГц, $CDCl_3$, δ , ppm): -3.71. Рассчитано для (%) $C_{50}H_{50}N_4S_6Si$: C, 64.75; H, 5.43; N, 6.04; S, 20.74; Si, 3.03%. Найдено: C, 64.80; H, 5.45; N, 6.01; S, 20.69; Si, 3.00%. MALDI MS: найдено m/z 926.011; рассчитано для $[M]^+$ 926.213.

Другие примеры (Примеры 3-24) донорно-акцепторных сопряженных молекул общей формулы (I), полученных аналогичным способом, представлены в Таблице 1.

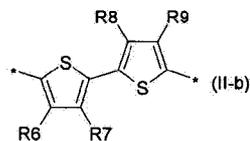
Таблица №1.

№ примера	формула донорно-акцепторной сопряженной молекулы	Исходный агент				Условия реакции	Свойства донорно-акцепторной сопряженной молекулы		
		R1	R2/R3	n	Ar		температура, °C	стабильность, °C	растворимость в органических средах
3		C ₆ H ₅	H/H	2		параллельно, 107°C, микроволновый, 80%	≥180	≥750	≥5
4		C ₆ H ₅	H/H	2		параллельно, 107°C, микроволновый, 70%	≥180	≥750	≥10
5		C ₆ H ₅	H/H	2		параллельно, 107°C, микроволновый, 70%	≥180	≥750	≥10
6		C ₆ H ₅	H/H	2		параллельно, 107°C, микроволновый, 85%	≥180	≥750	≥5
7		C ₆ H ₅	H/H	2		параллельно, 107°C, микроволновый, 87%	≥180	≥650	≥5
8		C ₆ H ₅	H/H	2		параллельно, 107°C, микроволновый, 84%	≥180	≥625	≥10
9		C ₆ H ₅	H/H	2		параллельно, 107°C, микроволновый, 85%	≥180	≥625	≥10
10		C ₆ H ₅	H/H	2		параллельно, 107°C, микроволновый, 80%	≥180	≥750	≥5
11		C ₆ H ₅	H/H	2		параллельно, 107°C, микроволновый, 87%	≥170	≥650	≥3
12		C ₆ H ₅	H/H	1		параллельно, 107°C, микроволновый, 70%	≥160	≥750	≥3
13		C ₆ H ₅	H/C ₆ H ₅	2		параллельно, 107°C, микроволновый, 80%	≥170	≥625	≥15

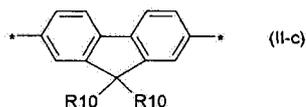
тиенил-2,5-диил общей формулы (II-a)



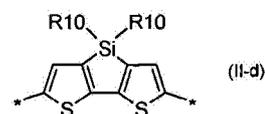
2,2'-бифтиофен общей формулы (II-b)



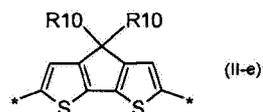
флуорен-4,4'-диил общей формулы (II-c)



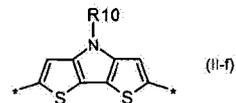
дитиено[3,2-b:2',3'-d]-силол общей формулы (II-d)



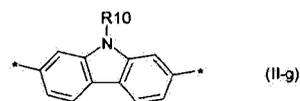
4H-цикло[2,1-b:3,4-b']дитиофен общей формулы (II-e)



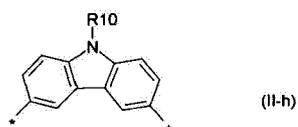
дитиенопиррол общей формулы (II-f)



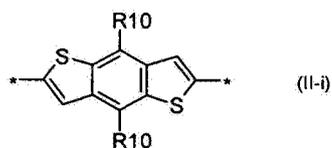
карбазол общей формулы (II-g)



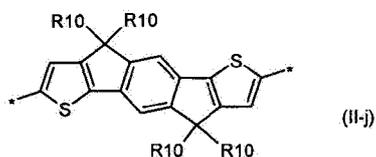
карбазол общей формулы (II-h)



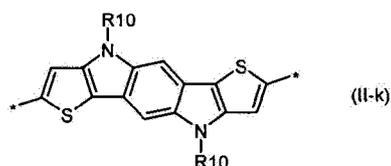
бензо[1,2-b:4,5-b']дитиофен общей формулы (II-i)



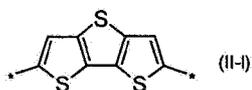
индаценодитиофен общей формулы (II-j)



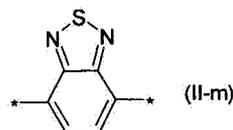
пирролоиндаценотиофен общей формулы (II-k)



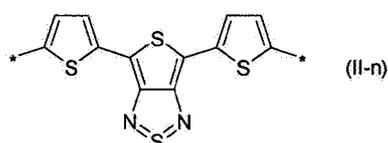
дितिено[3,2-b;2',3'-d]тиофен общей формулы (II-l)



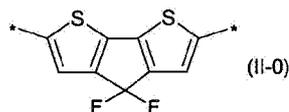
бензотиадиазол общей формулы (II-m):



дितिено-тиенотиадиазол общей формулы (II-n):



4,4-дифтор-циклопента[2,1-b:3,4-b']дителиофен общей формулы (II-o):



при этом R4-R10, независимо друг от друга, означают H или линейные C₁-C₁₂ или разветвленные C₃-C₂₀ алкильные группы или ароматический радикал фенил.

2. Донорно-акцепторные сопряженные молекулы по п. 1, отличающиеся тем, что R1 означает линейную C₁-C₁₂ или разветвленную C₃-C₂₀ алкильную группу.

3. Донорно-акцепторные сопряженные молекулы по п. 1, отличающиеся тем, что R2 и R3 означает H.

4. Донорно-акцепторные сопряженные молекулы по п. 1, отличающиеся тем, что n имеет значения 1-3.

5. Донорно-акцепторные сопряженные молекулы по п. 1, отличающиеся тем, что Ar означает дितिено[3,2-b:2',3'-d]-силол, выбранный из ряда соединений формулы (II-d).

6. Донорно-акцепторные сопряженные молекулы по п. 1, отличающиеся тем, что Ar означает дитиенопиррол, выбранный из ряда соединений формулы (II-f).

7. Донорно-акцепторные сопряженные молекулы по п. 1, отличающиеся тем, что Ar означает карбазол, выбранный из ряда соединений формулы (II-g).

8. Донорно-акцепторные сопряженные молекулы по п. 1, отличающиеся тем, что Ar означает карбазол, выбранный из ряда соединений формулы (II-h).

9. Донорно-акцепторные сопряженные молекулы по п. 1, отличающиеся тем, что Ar означает бензо[1,2-b:4,5-b']дителиофен, выбранный из ряда соединений формулы (II-i).

10. Донорно-акцепторные сопряженные молекулы по п. 1, отличающиеся тем, что R4-R10 при Ar означает линейную C₁-C₁₂ или разветвленную C₃-C₂₀ алкильную группу.

11. Донорно-акцепторные сопряженные молекулы по п. 1, отличающиеся тем, что они характеризуются термической стабильностью не ниже 250°C.

12. Донорно-акцепторные сопряженные молекулы по п. 1, отличающиеся тем, что спектры поглощения их тонких пленок толщиной 50-200 нм имеют край поглощения

не менее 625 нм.

13. Донорно-акцепторные сопряженные молекулы по п. 1, отличающиеся тем, что характеризуются растворимостью не менее 2 мг/мл в о-дихлорбензоле, при комнатной температуре.

5

10

15

20

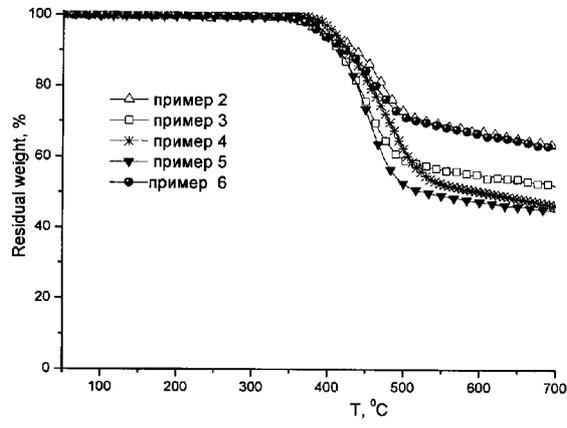
25

30

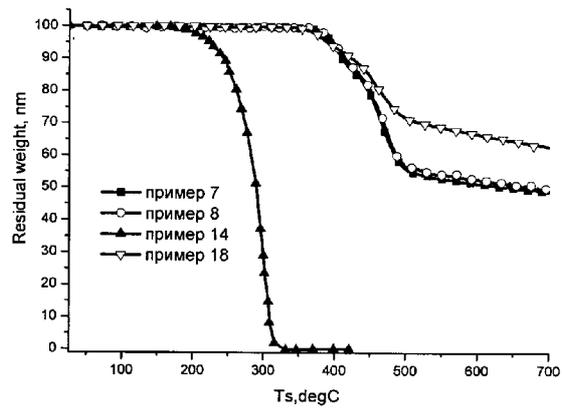
35

40

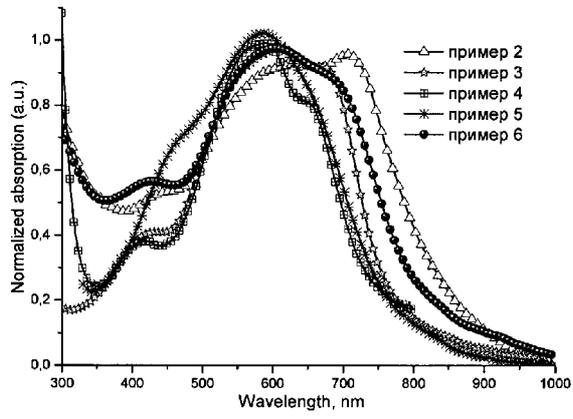
45



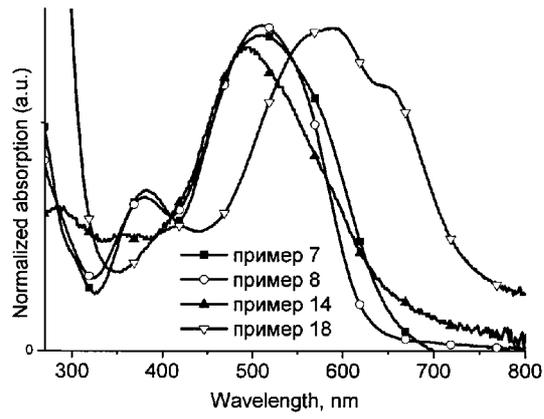
Фиг. 1



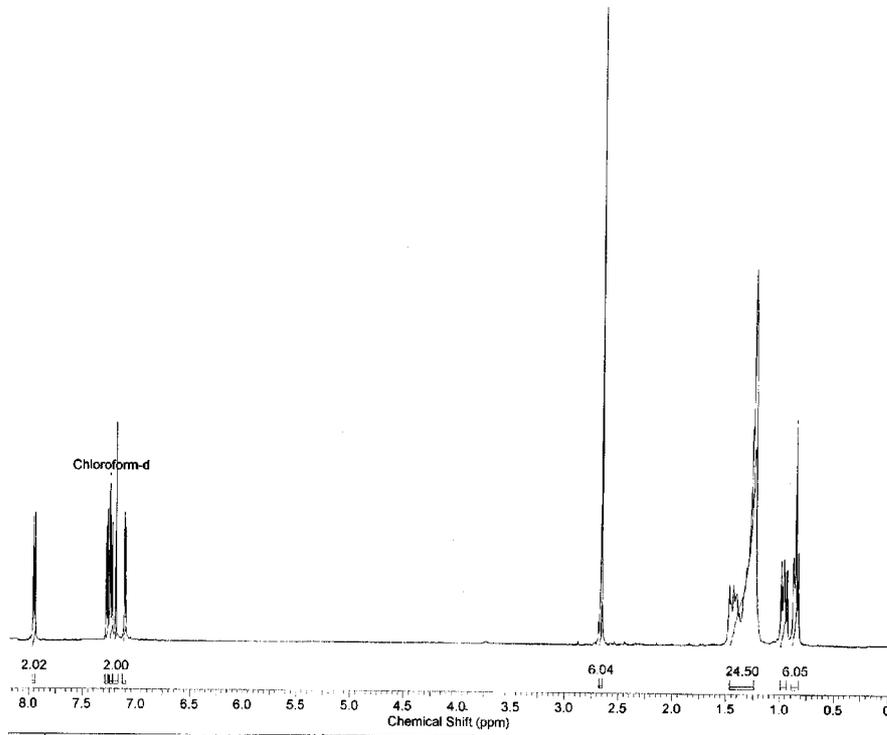
Фиг. 2



Фиг.3

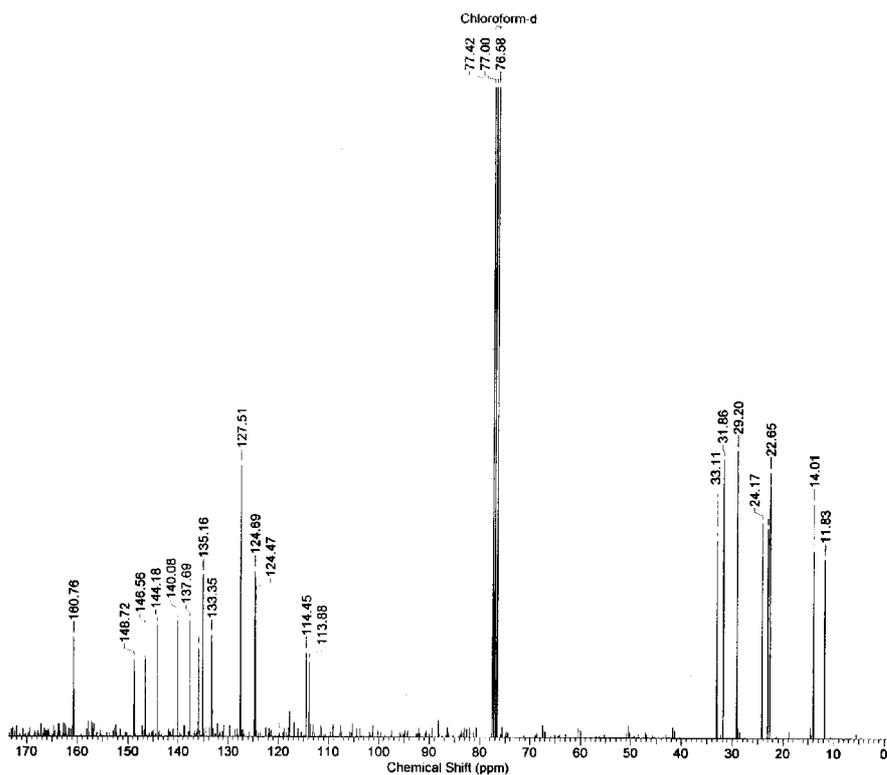


Фиг.4



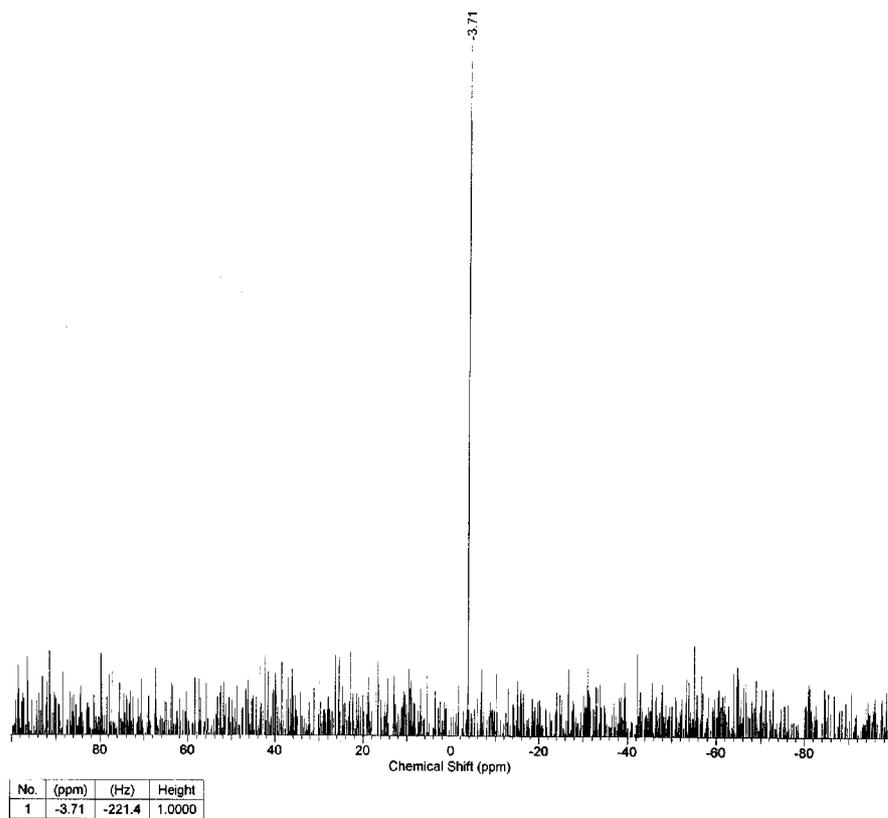
No.	Annotation	(ppm)	No.	(ppm)	Value	Absolute Value
1	Chloroform-d	7.25	1	[0.82 .. 0.89]	6.055	1.07293e+10
			2	[0.94 .. 0.99]	4.063	7.20003e+9
			3	[1.24 .. 1.47]	24.499	4.34122e+10
			4	[2.65 .. 2.68]	6.039	1.07009e+10
			5	[7.09 .. 7.12]	1.999	3.54171e+9
			6	[7.17 .. 7.21]	2.000	3.54403e+9
			7	[7.22 .. 7.25]	1.997	3.53865e+9
			8	[7.26 .. 7.29]	1.999	3.54207e+9
			9	[7.94 .. 7.96]	2.019	3.57853e+9

Фиг. 5

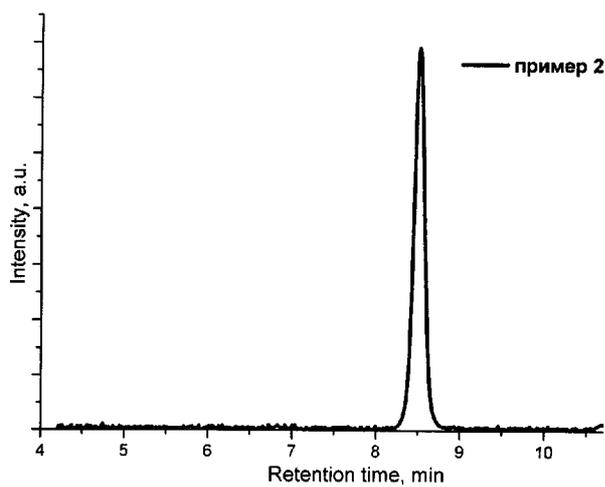


No.	(ppm)	(Hz)	Height	No.	(ppm)	(Hz)	Height	No.	Annotation	(ppm)
1	11.83	892.7	0.1466	14	114.45	8638.3	0.0777	1	Chloroform-d	[76.58 .. 77.42]
2	14.01	1057.7	0.1666	15	124.47	9394.6	0.1201			
3	22.85	1709.5	0.2092	16	124.69	9411.2	0.1367			
4	23.05	1739.7	0.1684	17	127.51	9624.3	0.2131			
5	24.17	1824.0	0.1729	18	133.35	10065.2	0.0903			
6	29.14	2199.7	0.2082	19	135.16	10201.5	0.1342			
7	29.20	2204.1	0.2249	20	136.02	10266.2	0.0807			
8	31.86	2405.0	0.2185	21	137.69	10392.5	0.1007			
9	33.11	2499.0	0.1887	22	140.08	10572.8	0.1044			
10	76.58	5780.0	1.0000	23	144.18	10882.7	0.0973			
11	77.00	5811.8	0.9948	24	146.56	11062.3	0.0940			
12	77.42	5843.9	0.9897	25	148.72	11225.4	0.0723			
13	113.88	8595.7	0.0707	26	160.76	12133.8	0.0886			

Фиг. 6



Фиг. 7



Фиг. 8