

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2,2'-ДИ(3,5-ДИМЕТИЛФЕНИЛ)-1,1',3,3'-ТЕТРАОКСО-2,2',3,3'-ТЕТРАГИДРО-1Н,1'Н-6,6'-БИ(БЕНЗО[ДЕ]ИЗОХИНОЛИН)-7,7'-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ С ДИОКСИДОМ ТИОМОЧЕВИНЫ В ВОДНО-ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ

Ю.В. Поленов, К.С. Никитин, Е.В. Егорова, Д.А. Патрушева

Юрий Владимирович Поленов (ORCID 0000-0002-9252-9926)*, Константин Сергеевич Никитин (ORCID 0000-0002-0980-3366), Елена Владимировна Егорова (ORCID 0000-0001-7523-4045), Дарья Андреевна Патрушева (ORCID 0000-0001-8165-9736)

Кафедра физической и коллоидной химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: polyurij@yandex.ru*, nikitin_kost@mail.ru, egorova306@yandex.ru, danekp997@gmail.com

Изучена реакция восстановительной циклизации 2,2' - ди(3,5-диметилфенил) - 1,1',3,3' - тетраоксо - 2,2',3,3' - тетрагидро - 1Н,1'Н - 6,6' - би(бензо[де]изохинолин) - 7,7' - дикарбоновой кислоты под действием диоксида тиомочевина в водно-щелочном растворе в аэробных и анаэробных условиях. Обнаружено, что образование продуктов восстановительной циклизации в виде дианионов или тетраанионов 2,9 - бис(3,5-диметилфенил)антра[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']диизохинолин - 1,3,8,10(2Н,9Н)-тетраона происходит через промежуточный продукт (анион-радикал). Установлено, что количество промежуточного продукта, а также состав и количество конечных продуктов циклизации зависят от концентрации восстановителя и присутствия в растворе кислорода воздуха, что связано с природой и количеством восстановительных интермедиатов: анионов сульфокислотной кислоты и дитионита и анион-радикала диоксида серы. Необходимо также отметить, что в изучаемой реакции циклизации 2,2' - ди(3,5-диметилфенил) - 1,1',3,3' - тетраоксо - 2,2',3,3' - тетрагидро - 1Н,1'Н - 6,6' - би(бензо[де]изохинолин) - 7,7' - дикарбоновой кислоты не обнаружено образования побочного продукта с двумя неотщепленными карбоксильными группами, в отличие от восстановления диоксидом тиомочевина 2,2'-ди(4-хлорфенил)-1,1',3,3'-тетраоксо-2,2',3,3'-тетрагидро-1Н,1'Н-6,6' би(бензо[де]изохинолин)-7,7'-дикарбоновой кислоты. Данный факт, вероятно, связан с индуктивным влиянием заместителей при атомах азота в молекулах указанных соединений. Выделен в твердом состоянии конечный продукт восстановительной циклизации - 2,9 - бис(3,5-диметилфенил)антра[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']диизохинолин - 1,3,8,10(2Н,9Н)-тетраон. Установлен его элементный состав, получены ИК и электронные спектры поглощения. На основании экспериментальных и опубликованных в литературе данных предложен стадийный стехиометрический механизм восстановительной циклизации 2,2' - ди(3,5-диметилфенил) - 1,1',3,3' - тетраоксо - 2,2',3,3' - тетрагидро - 1Н,1'Н - 6,6' - би(бензо[де]изохинолин) - 7,7' - дикарбоновой кислоты в водно-щелочном растворе под действием диоксида тиомочевина.

Ключевые слова: кубоген, 2,9 - бис(3,5-диметилфенил)антра[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']диизохинолин - 1,3,8,10(2Н,9Н)-тетраон, диоксид тиомочевина, восстановительная циклизация, стехиометрический механизм

Для цитирования:

Поленов Ю.В., Никитин К.С., Егорова Е.В., Патрушева Д.А. Взаимодействие 2,2'-ди(3,5-диметилфенил)-1,1',3,3'-тетраоксо-2,2',3,3'-тетрагидро-1Н,1'Н-6,6'-би(бензо[де]изохинолин)-7,7'-дикарбоновой кислоты с диоксидом тиомочевина в водно-щелочном растворе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 9. С. 47–54. DOI: 10.6060/ivkkt.20226509.6639.

For citation:

Polenov Yu.V., Nikitin K.S., Egorova E.V., Patrusheva D.A. Interaction of 2,2'-di(3,5-dimethylphenyl)-1,1',3,3'-tetraoxo-2,2',3,3'-tetrahydro-1H,1'H-6,6'-di(benzo[de]isoquinoline)-7,7'-dicarboxylic acid with thiourea dioxide in water-alkaline solution. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 9. P. 47–54. DOI: 10.6060/ivkkt.20226509.6639.

INTERACTION OF 2,2'-DI(3,5-DIMETHYLPHENYL)-1,1',3,3'-TETRAOXO-2,2',3,3'-TETRAHYDRO-1H,1'H-6,6'-BI(BENZO[DE]ISOQUINOLINE)-7,7'-DICARBOXYLIC ACID WITH THIOUREA DIOXIDE IN WATER-ALKALINE SOLUTION

Yu.V. Polenov, K.S. Nikitin, E.V. Egorova, D.A. Patrusheva

Yuri V. Polenov (ORCID 0000-0002-9252-9926)*, Konstantin S. Nikitin (ORCID 0000-0002-0980-3366), Elena V. Egorova (ORCID 0000-0001-7523-4045), Darya A. Patrusheva (ORCID 0000-0001-8165-9736)

Department of Physical and Colloidal Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Shere-metevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: polyurij@yandex.ru *, nikitin_kost@mail.ru, egorova306@yandex.ru, danekp997@gmail.com

Reducing cyclization of 2,2' -di(3,5-dimethylphenyl) - 1,1',3,3' - tetraoxo - 2,2',3,3' - tetrahydro - 1H,1'H - 6,6' - bi(benzo[de]isoquinoline) - 7,7' -dicarboxylic acid under the action of thiourea dioxide in an aqueous-alkaline solution under aerobic and anaerobic conditions has been studied. It was found that the formation of cyclization product in the form of 2,9 -bis(3,5-dimethylphenyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinoline - 1,3,8,10(2H,9H) - tetraone containing two or four oxogroups occurs through an intermediate (anion-radical). It was found that the amount of the intermediate product, as well as the composition and quantity of the final products of cyclization depend on the concentration of the reducing agent and the presence of air oxygen in the solution, which is related to the nature and quantity of reducing intermediates: sulfoxylic acid anions, dithionite and sulfur dioxide anion-radical. It should also be noted that in the studied reaction of cyclization of 2,2' - di(3,5-dimethylphenyl) - 1,1',3,3' - tetraoxo - 2,2',3,3' - tetrahydro - 1H,1'H - 6,6' - bi(benzo[de]isoquinoline) - 7,7' -dicarboxylic acid was not found to form a by-product with two non-cleaved carboxyl groups, in contrast to the reduction of 2,2'-di(4-chlorophenyl)-1,1',3,3'-tetraoxo-2,2',3,3'-tetrahydro-1H,1'H-6,6' bi(benzo[de]isoquinoline)-7,7'-dicarboxylic acid by thiourea dioxide. This fact is probably related to the inductive effect of substituents at nitrogen atoms in the molecules of these compounds. The final product of the reductive cyclization of 2,9-bis(3,5-dimethylphenyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinoline - 1,3,8,10(2H,9H) – tetraone was isolated in the solid state. Its elemental composition is established, IR and electronic absorption spectra were obtained. Based on experimental and published data in the literature, a step-by-step stoichiometric mechanism of reductive cyclization of 2,2' - di(3,5-dimethylphenyl) - 1,1',3,3' - tetraoxo - 2,2',3,3' - tetrahydro - 1H,1'H - 6,6' - bi(benzo[de]isoquinoline) - 7,7'-dicarboxylic acid in an aqueous-alkaline solution under the action of thiourea dioxide was proposed.

Key words: cubogen, 2,9-bis(3,5-dimethylphenyl)anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinoline - 1,3,8,10(2H,9H) – tetraone, thiourea dioxide, reducing cyclization, stoichiometric mechanism

ВВЕДЕНИЕ

Реакция восстановительной циклизации замещенных 2,2'-ди-1,1',3,3'-тетраоксо-2,2',3,3'-тетрагидро-1H,1'H-6,6'-би(бензо[de]изохинолин)-7,7'-дикарбоновой кислоты (N,N'-диимидов 1,1' -бинафтил-4,4',5,5',8,8'-дикарбоновой кислоты) и их калиевых солей (кубогенов), протекающая под действием химических восстановителей в водно-щелочном растворе, лежит в основе получения прочных периленовых красителей [1]. Последние в настоящее время привлекают внимание большого числа исследователей как органические полупроводниковые материалы, используемые в электронных устройствах – преобразователях световой

энергии в электрическую [2-6], органических светодиодах [7, 8], химически чувствительных материалах [9]. Перилендиимиды обладают высокими квантовыми выходами флуоресценции [10], сильным поглощением в видимой области [11], фотостабильностью [12-14], термостабильностью [15-19], большими коэффициентами экстинкции [20], высоким сродством к электрону [3] и хорошей полупроводимостью [21]. В качестве восстановителей в реакции используются сероокислородные соединения – дитионит натрия, гидроксиметансульфинат натрия и диоксид тиомочевины (ДОТМ). Их восстановительная активность связана с образованием интермедиатов при разрыве связей S-S и C-S [22-25] и в большой степени зависит от условий проведения процесса.

Ранее изучена восстановительная циклизация калиевой соли N,N'-ди(2,5-диметилфенил)-диимиды 1,1'-бинафтил-4,4',5,5',8,8'-гексакарбоновой кислоты под действием дитионита натрия, гидросиметансульфината натрия и ДОТМ [26]. Показано, что конечными продуктами реакции являются диалкоголяты – производные замещенных диимидов перилентетра- и гексакарбоновой кислот с двумя восстановленными карбонильными группами. При этом состав и выход продуктов реакции зависят от природы восстановителя. В работах [27, 28] исследован стехиометрический механизм реакции восстановительной циклизации калиевой соли 2,2'-ди(4-хлорфенил)-1,1',3,3'-тетраоксо-2,2',3,3'-тетрагидро-1*H*,1'*H*-6,6'-би(бензо[*de*]изохинолин)-7,7'-дикарбоновой кислоты под действием ДОТМ в водно-щелочном растворе и тонкой пленке. Установлено, что конечными продуктами циклизации являются ди- и тетраанионы 2,9-бис(3,5-диметилфенил)антра[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]диизохинолин-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-тетраона, а также продукт циклизации неустановленного состава. Предложен стадийный стехиометрический механизм процесса. Показано, что состав и количество промежуточных и конечных продуктов циклизации зависят от концентрации восстановителя и наличия в растворе кислорода воздуха, что связано с образованием из молекул восстановителя различных по природе восстановительных интермедиатов.

В настоящей работе с целью выявления влияния заместителей при атомах азота на механизм циклизации в качестве объекта исследования выбран кубоген с 3,5-диметилфенильным заместителем. В качестве восстановителя использован наиболее активный в щелочной среде ДОТМ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Масс-спектры регистрировали на время-пролетном масс-спектрометре Shimadzu Axima Confidence (MALDI-TOF). Инфракрасные спектры снимали на ИК Фурье-спектрометре TENSOR II (Bruker AXS Gmbb). Элементный анализ проводили на анализаторе углерода, водорода, азота, серы и кислорода с электронными микровесами FLASH EA1112 Termo Quest.

Исходный образец кубогена получен и очищен сотрудниками Государственного научного центра «НИОПИК» (Москва). Восстановитель – ДОТМ синтезировали окислением тиомочевины (ХЧ) 37%-ным раствором пероксида водорода. Доля основного вещества, найденная иодометрическим методом, составляла не менее 98%.

Реакция циклизации кубогена. Навеску 2,2'-ди(3,5-диметилфенил)-1,1',3,3'-тетраоксо-2,2',3,3'-тетрагидро-1*H*,1'*H*-6,6'-би(бензо[*de*]изохинолин)-7,7'-дикарбоновой кислоты (далее кубоген) (0,003 г) растворяли в 0.25 М растворе гидроксида натрия. В мерной колбе на 50 мл растворяли ДОТМ и доводили до метки дистиллированной водой. Полученные растворы смешивали и наливали в кювету спектрофотометра UV-Vis Cary 60 (Agilent Technologies, США), если реакцию проводили в аэробных условиях. При проведении реакции в анаэробных условиях через приготовленные растворы перед их смешением продували аргон.

2,9-бис(3,5-диметилфенил)антра[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]диизохинолин-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-тетраон (5). Осадки красного цвета, образующиеся во всех проведенных опытах, после окончания реакции и выдержки реакционной массы на воздухе отфильтровывали, сушили и анализировали. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1642 с (C=O), 1722 ср (C=O), 1665 с (C–N_{имид}), 792 с, 1260 с, 1460 с (перилен), 2800 сл (–CH₃). Электронный спектр поглощения (хлороформ), λ_{max} , нм: 524, 564, 611. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %) 600,5 (99). Найдено, %: С 79,80; Н 4,53; N 4,42. С₄₀Н₂₈Н₂О₄. Вычислено, %: С 80,00; Н 4,66; N 4,51.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При восстановлении в аэробных условиях после смешения растворов кубогена **1** (схема) и ДОТМ полоса поглощения исходного соединения (кубогена) в электронном спектре (λ 330 нм) смещается в коротковолновую область до 315 нм и появляются полосы поглощения в области 390-570 нм, интенсивности которых возрастают во времени (рис. 1).

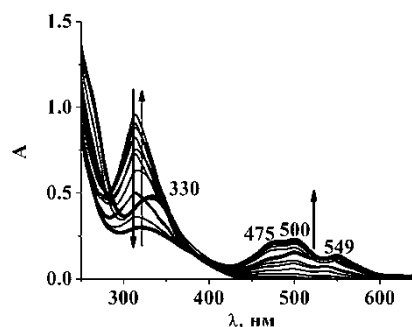
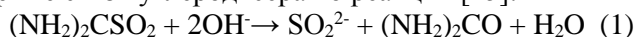


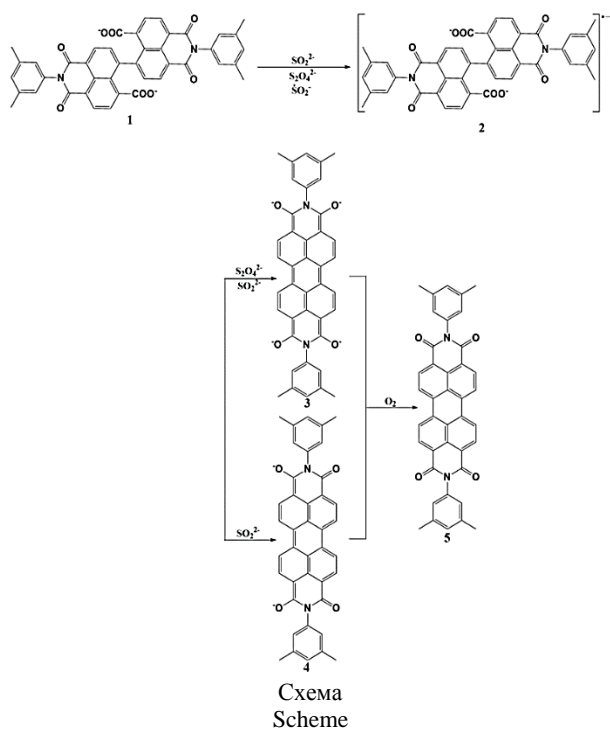
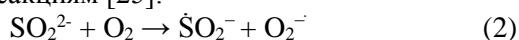
Рис. 1. Изменение электронных спектров поглощения раствора в реакции восстановительной циклизации кубогена диоксидом тиомочевины в аэробных условиях при 301 К. $C_{\text{восст}} = 3,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{\text{NaOH}} = 0,13$ моль/л; $C_{\text{куб}} = 3,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л
Fig. 1. Changes in the electronic absorption spectra of the solution in the reaction of reductive cyclization of cubogen with thiourea dioxide under aerobic conditions at 301 K. $C_{\text{red}} = 3,7 \cdot 10^{-4}$ mol/l; $C_{\text{NaOH}} = 0.13$ mol/l; $C_{\text{cub}} = 3.9 \cdot 10^{-5}$ mol/l

Интенсивность полосы поглощения при 315 нм (промежуточный продукт) вначале возрастает, а начиная с 30 мин, уменьшается. Образование промежуточного продукта, отвечающего анион-радикалу **2**, наблюдается при восстановлении диоксидом тиомочевины кубогена с хлорфенильным заместителем при атомах азота [26-28].

В водно-щелочных растворах восстановительной активностью обладают не молекулы ДОТМ, а продукты их разложения – анионы сульфокислоты SO_2^{2-} , образующиеся при разрыве связи углерод–серо по реакции [25]:



а также дитионит-анионы $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ и анион-радикалы $\dot{\text{S}}\text{O}_2^-$, образующиеся в присутствии кислорода воздуха по реакциям [25]:



Максимумы поглощения в спектре в области 390-570 нм можно объяснить образованием тетрааниона 2,9-бис(3,5-диметилфенил)антра[2,1,9-*def*:6,5,10-*d'e'f'*]диизохинолин-1,3,8,10(2*H*,9*H*)-тетраона **3** за счет взаимодействия кубогена с анионами дитионита. Образование тетраанионов периленового производного при циклизации за счет взаимодействия с дитионитом натрия отмечено также в работе [29].

Элементный анализ, ИК- и масс-спектры продукта окисления соединения **3**, как отмечено в методической части работы, указывают на наличие

в твердой фазе периленового производного **5**. Электронный спектр поглощения продукта **5** в хлороформе имеет ярко выраженную триплетную структуру в области 460-530 нм, характерную для производных $\text{N,N}'$ -диимидов перилентетракарбоновой кислоты [11-15, 26, 29].

При большей концентрации ДОТМ интенсивность полосы поглощения при длине волны 313 нм, отвечающей радикалу **2**, увеличивается и длительное время остается постоянной (рис. 2), что связано с увеличением концентрации активных интермедиатов – анион-радикалов $\dot{\text{S}}\text{O}_2^-$, образующихся в больших количествах за счет смещения равновесия в реакции (3).

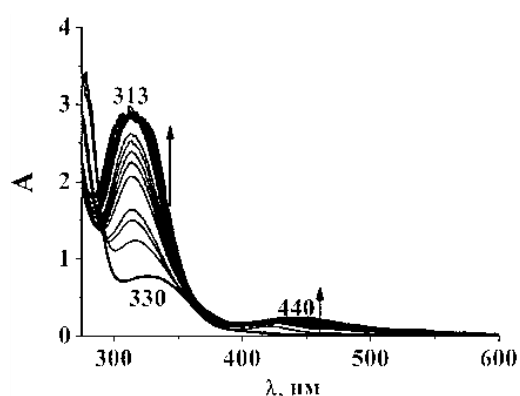


Рис. 2. Изменение электронных спектров поглощения раствора в реакции восстановительной циклизации кубогена диоксидом тиомочевины в аэробных условиях при 301 К. $C_{\text{восст}} = 4,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{\text{NaOH}} = 0,13$ моль/л; $C_{\text{куб}} = 3,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л

Fig. 2. Change in the electronic absorption spectra of the solution during the reaction of reducing cyclization of cubogen with thiosemicarbazide in aerobic conditions at 301 K. $C_{\text{red}} = 4,3 \cdot 10^{-3}$ mol/l; $C_{\text{NaOH}} = 0,13$ mol/l; $C_{\text{cub}} = 3,9 \cdot 10^{-5}$ mol/l

При этом тетраанион **3** не образуется, а в спектре поглощения регистрируется широкий максимум при длине волны 440 нм, соответствующий, по-видимому, продукту циклизации кубогена с двумя восстановленными карбонильными группами **4**, как и при использовании в качестве восстановителя гидроксиметансульфината натрия [30]. В реакции же восстановления 2,2'-ди(4-хлорфенил)-1,1',3,3'-тетраоксо-2,2',3,3'-тетрагидро-1*H*,1'*H*-6,6'-би(бензо[*de*]изохинолин)-7,7'-дикарбоновой кислоты при большой концентрации ДОТМ происходит образование побочного продукта циклизации с двумя не отщепленными карбоксильными группами [27]. По-видимому, данный факт связан с влиянием природы заместителей при атомах азота. Известно, что метильные группы и атомы галогенов обладают противоположными по знаку индуктивными эффектами. Метильные группы

способны оттягивать на себя электронную плотность и, тем самым, способствуют образованию анион-радикала кубогена, стабильного в восстановительной среде.

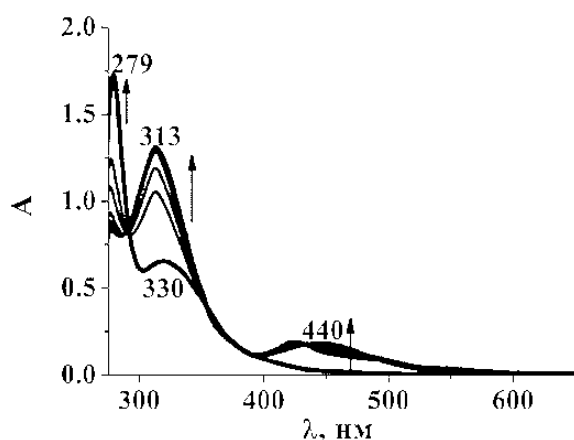


Рис. 3. Изменение электронных спектров поглощения раствора в реакции восстановительной циклизации кубогена диоксидом тиомочевины в анаэробных условиях при 301 К. $C_{\text{восст}} = 4,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{\text{NaOH}} = 0,13$ моль/л; $C_{\text{куб}} = 3,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л
Fig. 3. Change in the electronic absorption spectra of the solution during the reaction of reducing cyclization of cubogen with thiourea dioxide under anaerobic conditions at 301 K. $C_{\text{red}} = 4,3 \cdot 10^{-3}$ mol/l; $C_{\text{NaOH}} = 0.13$ mol/l; $C_{\text{kub}} = 3,9 \cdot 10^{-5}$ mol/l

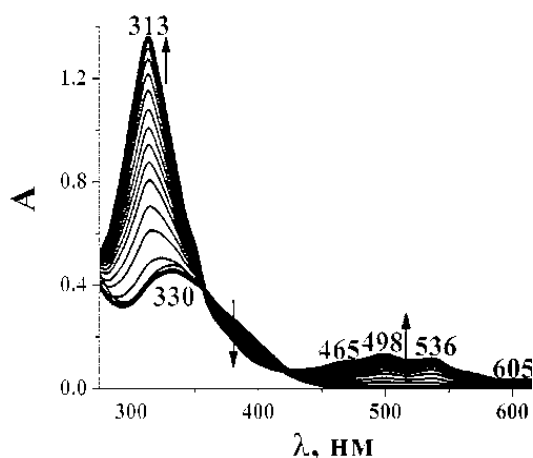


Рис. 4. Изменение электронных спектров поглощения раствора в реакции восстановительной циклизации кубогена диоксидом тиомочевины в анаэробных условиях при 301 К. $C_{\text{восст}} = 3,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{\text{NaOH}} = 0,13$ моль/л; $C_{\text{куб}} = 3,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л
Fig. 4. Change in the electronic absorption spectra of the solution during the reaction of reducing cyclization of cubogen with thiourea dioxide under anaerobic conditions at 301 K. $C_{\text{red}} = 3,7 \cdot 10^{-4}$ mol/l; $C_{\text{NaOH}} = 0.13$ mol/l; $C_{\text{kub}} = 3,9 \cdot 10^{-5}$ mol/l

В анаэробных условиях дитионит-ионы не образуются, восстановительными интермедиатами являются анионы сульфосиловой кислоты, а продуктом реакции циклизации – дианионы периленового производного **4** при большой концентрации диоксида тиомочевины (рис. 3) и тетраанионы **3** (рис. 4) при небольшой его концентрации. При

этом промежуточный продукт реакции **2** является стабильным.

Таким образом, на состав и количества продуктов реакции восстановительной циклизации 2,2'-ди(3,5-диметилфенил)-1,1',3,3'-тетраоксо-2,2',3,3'-тетрагидро-1*H*,1'*H*-6,6'-би(бензо[*de*] изохинолин)-7,7'-дикарбоновой кислоты под действием диоксида тиомочевины в водно-щелочной среде решающее влияние оказывают природа и количество интермедиатов разложения восстановителя. Природа заместителя при атомах азота в исходной структуре кубогена влияет на концентрацию промежуточных анион-радикалов и наличие побочных продуктов циклизации, что, по-видимому, связано с индуктивными эффектами.

ВЫВОДЫ

Спектрофотометрическим методом исследована реакция восстановительной циклизации 2,2'-ди(3,5-диметилфенил)-1,1',3,3'-тетраоксо-2,2',3,3'-тетрагидро-1*H*,1'*H*-6,6'-би(бензо[*de*] изохинолин)-7,7'-дикарбоновой кислоты под действием диоксида тиомочевины в водно-щелочном растворе. Установлено, что конечными продуктами реакции являются ди- и тетраанионы соответствующих ди-замещенных *N,N'*-диимидов перилентетракарбоновых кислот. Их соотношение, а также наличие побочных продуктов зависят от вида заместителей при атомах азота, концентрации диоксида тиомочевины и условий проведения реакции (аэробные/анаэробные). Влияние последнего фактора связано с механизмом разложения диоксида тиомочевины и образованием различных интермедиатов восстановления: анионов дитионита и анион-радикалов диоксида серы в аэробных условиях и анионов сульфосиловой кислоты – в анаэробных.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The study was conducted using the resources of the Center for the Collective Use of Scientific Equipment of the ISUCT (with the support of the Russian Ministry of Education and Science, agreement No. 075-15-2021-671).

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Докунихин Н.С., Ворожцов Г.Н., Алексеев В.И., Филиппова М.С., Шулепова О.И., Масанова И.Н., Рябинин В.А. Кубогены – красители нового типа. *Хим. промышленность*. 1981. № 10. С. 592 - 595.
2. Alessio P., Braunger M.L., Aroca R.F., Olivati C.A., Constantino C.J.L. Supramolecular Organization-Electrical Properties Relation in Nanometric Organic Films. *J. Phys. Chem. C*. 2015. V. 119. N 21. P. 12055 - 12064. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b03093.
3. Canto-Aguilar E.J., Gutiérrez-Moreno D., Sastre-Santos A., Morikawa D., Abe M., Fernández-Lázaro F., Oskam G., Mori S. Identification of the loss mechanisms in TiO₂ and ZnO solar cells based on blue, piperidinyl-substituted, mono-anhydride perylene dyes. *Electrochim. Acta*. 2020. V. 355. Art. 136638. DOI: 10.1016/j.electacta.2020.136638.
4. Deng M., Zhang G., Yu L., Xu X., Peng Q. Noncovalent interaction enables planar and efficient propeller-like perylene diimide acceptors for polymer solar cells. *Chem. Eng. J.* 2021. V. 426. N 12. Art. 131910. DOI: 10.1016/j.cej.2021.131910.
5. Echeverry C.A., Cotta R., Insuasty A., Ortíz A., Martín N., Echegoyen L., Insuasty B. Synthesis of novel light harvesters based on perylene imides linked to triphenylamines for Dyes Sensitized Solar Cells. *Dyes and Pigments*. 2018. V. 153. P. 182-188. DOI: 10.1016/j.cej.2021.131910.
6. Singh R., Kim M., Lee J.-J., Ye T., Keivanidis P.E., Cho K. Excimer formation effects and trap-assisted charge recombination loss channels in organic solar cells of perylene diimide dimer acceptors. *J. Mater. Chem. C*. 2020. N 8. P. 1686-1696. DOI: 10.1016/j.cej.2021.131910.
7. Saeed A., Shabir G., Mahar J., Irfan M. Spectroscopic and electrochemical behavior of newly synthesized high fluorescent symmetric 4'-nitrophenyl-1,3,4,9,10-perylenebisdiimide-azo hybrid dyes. *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 2015. V. 151. P. 72-79. DOI: 10.1016/j.saa.2015.06.046.
8. Rachford A.A., Goeb S., Castellano F.N. Accessing the Triplet Excited State in Perylenediimides. *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. N 9. P. 2766-2767. DOI: 10.1021/ja800333y.
9. Georgiev N.I., Sakr A.R., Bojinov V.B. Design and synthesis of novel fluorescence sensing perylene diimides based on photoinduced electron transfer. *Dyes Pigments*. 2011. V. 91. N 3. P. 332-339. DOI: 10.1016/j.dyepig.2011.04.015.
10. Zhang R., Wang Z., Wu Y., Fu H., Yao J. A Novel Redox-Fluorescence Switch Based on a Triad Containing Ferrocene and Perylene Diimide. *Org. Lett.* 2008. V. 10. N 14. P. 3065-3068. DOI: 10.1021/ol801053t.
11. Handa N.V., Shirlcliff L.D., Berlin K.D. Synthesis, photo-physical, and electrochemical properties of Hamilton receptor functionalized perylene diimides. *Tetrahedron Lett.* 2015. V. 56. N 2. P. 445-451. DOI: 10.1016/j.tetlet.2014.11.130.
12. Lv Z., Liu J., Bai W., Yang S., Chen A. A simple and sensitive label-free fluorescent approach for protein detection based on a Perylene probe and aptamer. *Biosens. Bioelectron.* 2015. V. 64. P. 530-534. DOI: 10.1016/j.bios.2014.09.095.
13. Nowak-Król A., Würthner F. Progress in the synthesis of perylene bisimide dyes. *Org. Chem. Front.* 2019. N 6. P. 1272-1318. DOI: 10.1039/C8QO01368C.
14. Sekida S., Kameyama T., Koga T., Hadano S., Watanabe S., Niko Y. Highly lipophilic and solid emissive N-annulated perylene bisimide synthesis for facile preparation of bright and far-red excimer fluorescent nano-emulsions with large Stokes shift. *J. Photoch. Photobio. A*. 2018. V. 364. P. 16-21. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2018.05.023.

REFERENCES

1. Dokunikhin N.S., Vorozhtsov G.N., Alekseev V.I., Filipova M.S., Shulepova O.I., Masanova I.N., Ryabinin V.A. Cubogens – dyes of a new type. *Khim. Prom-st'*. 1981. N 10. P. 592 - 595 (in Russian).
2. Alessio P., Braunger M.L., Aroca R.F., Olivati C.A., Constantino C.J.L. Supramolecular Organization-Electrical Properties Relation in Nanometric Organic Films. *J. Phys. Chem. C*. 2015. V. 119. N 21. P. 12055 - 12064. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b03093.
3. Canto-Aguilar E.J., Gutiérrez-Moreno D., Sastre-Santos A., Morikawa D., Abe M., Fernández-Lázaro F., Oskam G., Mori S. Identification of the loss mechanisms in TiO₂ and ZnO solar cells based on blue, piperidinyl-substituted, mono-anhydride perylene dyes. *Electrochim. Acta*. 2020. V. 355. Art. 136638. DOI: 10.1016/j.electacta.2020.136638.
4. Deng M., Zhang G., Yu L., Xu X., Peng Q. Noncovalent interaction enables planar and efficient propeller-like perylene diimide acceptors for polymer solar cells. *Chem. Eng. J.* 2021. V. 426. N 12. Art. 131910. DOI: 10.1016/j.cej.2021.131910.
5. Echeverry C.A., Cotta R., Insuasty A., Ortíz A., Martín N., Echegoyen L., Insuasty B. Synthesis of novel light harvesters based on perylene imides linked to triphenylamines for Dyes Sensitized Solar Cells. *Dyes and Pigments*. 2018. V. 153. P. 182-188. DOI: 10.1016/j.cej.2021.131910.
6. Singh R., Kim M., Lee J.-J., Ye T., Keivanidis P.E., Cho K. Excimer formation effects and trap-assisted charge recombination loss channels in organic solar cells of perylene diimide dimer acceptors. *J. Mater. Chem. C*. 2020. N 8. P. 1686-1696. DOI: 10.1016/j.cej.2021.131910.
7. Saeed A., Shabir G., Mahar J., Irfan M. Spectroscopic and electrochemical behavior of newly synthesized high fluorescent symmetric 4'-nitrophenyl-1,3,4,9,10-perylenebisdiimide-azo hybrid dyes. *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 2015. V. 151. P. 72-79. DOI: 10.1016/j.saa.2015.06.046.
8. Rachford A.A., Goeb S., Castellano F.N. Accessing the Triplet Excited State in Perylenediimides. *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. N 9. P. 2766-2767. DOI: 10.1021/ja800333y.
9. Georgiev N.I., Sakr A.R., Bojinov V.B. Design and synthesis of novel fluorescence sensing perylene diimides based on photoinduced electron transfer. *Dyes Pigments*. 2011. V. 91. N 3. P. 332-339. DOI: 10.1016/j.dyepig.2011.04.015.
10. Zhang R., Wang Z., Wu Y., Fu H., Yao J. A Novel Redox-Fluorescence Switch Based on a Triad Containing Ferrocene and Perylene Diimide. *Org. Lett.* 2008. V. 10. N 14. P. 3065-3068. DOI: 10.1021/ol801053t.
11. Handa N.V., Shirlcliff L.D., Berlin K.D. Synthesis, photo-physical, and electrochemical properties of Hamilton receptor functionalized perylene diimides. *Tetrahedron Lett.* 2015. V. 56. N 2. P. 445-451. DOI: 10.1016/j.tetlet.2014.11.130.
12. Lv Z., Liu J., Bai W., Yang S., Chen A. A simple and sensitive label-free fluorescent approach for protein detection based on a Perylene probe and aptamer. *Biosens. Bioelectron.* 2015. V. 64. P. 530-534. DOI: 10.1016/j.bios.2014.09.095.
13. Nowak-Król A., Würthner F. Progress in the synthesis of perylene bisimide dyes. *Org. Chem. Front.* 2019. N 6. P. 1272-1318. DOI: 10.1039/C8QO01368C.
14. Sekida S., Kameyama T., Koga T., Hadano S., Watanabe S., Niko Y. Highly lipophilic and solid emissive N-annulated perylene bisimide synthesis for facile preparation of bright and far-red excimer fluorescent nano-emulsions with large Stokes shift. *J. Photoch. Photobio. A*. 2018. V. 364. P. 16-21. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2018.05.023.

15. **Rostami-Tapeh-Esmail E., Golshan M., Salami-Kalajahi M., Roghani-Mamaqani H.** Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide and its derivatives: Synthesis, properties and bio-applications. *Dyes and Pigments*. 2020. V. 180. Art. 108488. DOI: 10.1016/j.dyepig.2020.108488.
16. **Yu Y., Li Y., Qin Z., Jiang R., Liu H., Li Y.** Designed synthesis and supramolecular architectures of furan-substituted perylene diimide. *J. Colloid. Interf. Sci.* 2013. V. 399. P. 13-18. DOI: 10.1016/j.jcis.2013.02.042.
17. **Tahir M., Sayyad M.H., Wahab F., Aziz F., Shahid M., Munawar M.A.** Perylene diimide: Synthesis, fabrication and temperature dependent electrical characterization of heterojunction with p-silicon. *Phys. B: Condensed Matter*. 2013. V. 426. P. 6-12. DOI: 10.1016/j.physb.2013.05.009.
18. **Mikroyannidis J.A., Stylianakis M.M., Sharma G.D., Balraju P., Roy M.S.** A Novel Alternating Phenylene vinylene Copolymer with Perylene Bisimide Units: Synthesis, Photophysical, Electrochemical, and Photovoltaic Properties. *J. Phys. Chem. C*. 2009. V. 113. N 18. P. 7904-7912. DOI: 10.1021/jp905378n.
19. **Kaya I., Koyuncu S., Çulhaoğlu S.** Synthesis and characterization of novel polyazomethines containing perylene units. *Polymer*. 2008. V. 49. N 3. P. 703-714. DOI: 10.1016/j.polymer.2007.12.010.
20. **Liyang Yu, Meiling Zhang, Jie Tang, Ruipeng Li, Xiaopeng Xu, Qiang Peng** Wide Bandgap Perylene Diimide Derivatives as an Effective Third Component for Parallel Connected Ternary Blend Polymer Solar Cells. *Chem. Mater.* 2021. V. 33. N 18. P. 7396-7407. DOI: 10.1021/acs.chemmater.1c02007.
21. **Chen Y., Kong Y., Wang Y., Ma P., Bao M., Li X.** Supramolecular self-assembly study of a flexible perylenetetracarboxylic diimide dimer in Langmuir and Langmuir–Blodgett films. *J. Colloid. Interf. Sci.* 2009. V. 330. N 2. P. 421-427. DOI: 10.1016/j.jcis.2008.10.074.
22. **Makarov S.V., Horváth A.K., Makarova A.S.** Reactivity of Small Oxoacids of Sulfur. *Molecules*. 2019. V. 24. N 15. P. 2768. DOI: 10.3390/molecules24152768.
23. **Поленов Ю.В., Егорова Е.В., Никитин К.С.** Кинетика разложения диоксида тиомочевины в водно-этанольно-аммиачном растворе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 8. С. 95-101. DOI: 10.6060/ivkkt.20196208.5961.
24. **Макаров С.В., Покровская Е.А., Сальников Д.С., Аманова А.В.** Влияние L-цистеина и N-ацетил-L-цистеина на восстановительную активность диоксида тиомочевины в водных растворах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 10. С. 4-10. DOI: 10.6060/ivkkt.20206310.6257.
25. **Никитин К.С., Поленов Ю.В., Егорова Е.В.** Разложение диоксида тиомочевины в аэробных и анаэробных условиях в водно-щелочном растворе. *Журн. физ. химии*. 2020. Т. 94. № 10. С. 1505-1509. DOI: 10.31857/S0044453720100209.
26. **Шулепова О.И., Рябинин В.А., Стариченко В.Ф., Ворожцов Г.Н.** Механизм восстановительной циклизации N,N'-дизамещенных диимида 1,1'-бинафтил-4,4',5,5',8,8'-гексакарбоновой кислоты в водной щелочной среде. *Журн. орг. химии*. 1993. Т. 29. № 5. С. 1001-1010.
15. **Rostami-Tapeh-Esmail E., Golshan M., Salami-Kalajahi M., Roghani-Mamaqani H.** Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide and its derivatives: Synthesis, properties and bio-applications. *Dyes and Pigments*. 2020. V. 180. Art. 108488. DOI: 10.1016/j.dyepig.2020.108488.
16. **Yu Y., Li Y., Qin Z., Jiang R., Liu H., Li Y.** Designed synthesis and supramolecular architectures of furan-substituted perylene diimide. *J. Colloid. Interf. Sci.* 2013. V. 399. P. 13-18. DOI: 10.1016/j.jcis.2013.02.042.
17. **Tahir M., Sayyad M.H., Wahab F., Aziz F., Shahid M., Munawar M.A.** Perylene diimide: Synthesis, fabrication and temperature dependent electrical characterization of heterojunction with p-silicon. *Phys. B: Condensed Matter*. 2013. V. 426. P. 6-12. DOI: 10.1016/j.physb.2013.05.009.
18. **Mikroyannidis J.A., Stylianakis M.M., Sharma G.D., Balraju P., Roy M.S.** A Novel Alternating Phenylene vinylene Copolymer with Perylene Bisimide Units: Synthesis, Photophysical, Electrochemical, and Photovoltaic Properties. *J. Phys. Chem. C*. 2009. V. 113. N 18. P. 7904-7912. DOI: 10.1021/jp905378n.
19. **Kaya I., Koyuncu S., Çulhaoğlu S.** Synthesis and characterization of novel polyazomethines containing perylene units. *Polymer*. 2008. V. 49. N 3. P. 703-714. DOI: 10.1016/j.polymer.2007.12.010.
20. **Liyang Yu, Meiling Zhang, Jie Tang, Ruipeng Li, Xiaopeng Xu, Qiang Peng** Wide Bandgap Perylene Diimide Derivatives as an Effective Third Component for Parallel Connected Ternary Blend Polymer Solar Cells. *Chem. Mater.* 2021. V. 33. N 18. P. 7396-7407. DOI: 10.1021/acs.chemmater.1c02007.
21. **Chen Y., Kong Y., Wang Y., Ma P., Bao M., Li X.** Supramolecular self-assembly study of a flexible perylenetetracarboxylic diimide dimer in Langmuir and Langmuir–Blodgett films. *J. Colloid. Interf. Sci.* 2009. V. 330. N 2. P. 421-427. DOI: 10.1016/j.jcis.2008.10.074.
22. **Makarov S.V., Horváth A.K., Makarova A.S.** Reactivity of Small Oxoacids of Sulfur. *Molecules*. 2019. V. 24. N 15. P. 2768. DOI: 10.3390/molecules24152768.
23. **Polenov Yu.V., Egorova E.V., Nikitin K.S.** Kinetics of thiourea dioxide decomposition in water-ethanol-ammonia solution. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2019. V. 62. N 8. P. 95-101. DOI: 10.6060/ivkkt.20196208.5961.
24. **Makarov S.V., Pokrovskaya E.A., Salnikov D.S., Amanova A.V.** The effect of L-cysteine and N-acetyl-L-cysteine on the reducing activity of thiourea dioxide in aqueous solutions. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 10. P. 4-10 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206310.6257.
25. **Nikitin K.S., Polenov Y.V., Egorova E.V.** Decomposition of thiourea dioxide under aerobic and an-aerobic conditions in an aqueous alkaline solution. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2020. V. 94. N 10. P. 2038-2041. DOI: 10.1134/S0036024420100209.
26. **Shulepova O.I., Ryabinin V.A., Starichenko V.F., Vorozhtsov G.N.** Mechanism of reducing cyclization of N,N'-disubstituted 1,1'-binaftyl diimide-4,4',5,5',8,8'-hexacarboxylic acid in an aqueous alkaline medium. *Zhurn. Org. Khim.* 1993. V. 29. N 5. P. 1001-1010 (in Russian).

27. **Поленов Ю.В., Никитин К.С., Егорова Е.В., Патрушева Д.А.** Взаимодействие 2,2'-ди(4-хлорфенил)-1,1',3,3'-тетраоксо-2,2',3,3'-тетрагидро-1H,1'H-6,6'-би(бензо[de]изохинолин)-7,7'-дикарбоновой кислоты с диоксидом тиомочевины в водно-щелочном растворе. *Журн. общ. химии*. 2021. № 4. С. 550-555. DOI: 10.31857/S0044460X21040090.
28. **Никитин К.С., Поленов Ю.В., Казак А.В., Егорова Е.В., Усольцева Н.В.** Взаимодействие N,N'-ди(4-хлорфенил)диимида 1,1' - бинафтил - 4,4',5,5',8,8' - гексакарбоновой кислоты с диоксидом тиомочевины в тонкой пленке Ленгмюра-Шеффера. *Кристаллография*. 2020. Т. 65. № 5. С. 811-817. DOI: 10.31857/S002347612005015X.
29. **Mamada M., Pérez-Bolívar C., Kumaki D., Esipenko N. A., Tokito S., Anzenbacher P.** Benzimidazole Derivatives: Synthesis, Physical Properties, and n-Type Semiconducting Properties. *Chem. A Eur. J.* 2014. V. 20. N 37. P. 11835-11846. DOI: 10.1002/chem.201403058.
30. **Поленов Ю.В., Буданов В.В.** Редокс-превращения при восстановительной циклизации диангирида и диимида динафтилгексакарбоновой кислоты под действием ронгалита и дитионита натрия. *Журн. прикл. химии*. 1996. Т. 69. № 12. С. 2022-2025.
27. **Polenov Y.V., Nikitin K.S., Egorova E.V., Patrusheva D.A.** Reaction of 2,2'-di(4-chlorophenyl)-1,1',3,3'-tetraoxo-2,2',3,3'-tetrahydro-1H,1'H- 6,6'- di(benzo[de]isoquinoline)-7,7'-dicarboxylic acid with thiourea dioxide in water-alkaline solution. *Russ. J. Gen. Chem.* 2021. V. 91. N 4. P. 631-635. DOI: 10.1134/S1070363221040095.
28. **Nikitin K.S., Polenov Y.V., Egorova E.V., Kazak A.V., Usol'tseva N.V.** Interaction of N,N'-di(4-chlorophenyl)diimide 1,1'-binaphthyl-4,4',5,5',8,8'-hexacarboxylic acid with thiourea dioxide in solution and thin film. *Crystallogr. Rep.* 2020. V. 65. N 5. P. 779-785. DOI: 10.1134/S1063774520050156.
29. **Mamada M., Pérez-Bolívar C., Kumaki D., Esipenko N. A., Tokito S., Anzenbacher P.** Benzimidazole Derivatives: Synthesis, Physical Properties, and n-Type Semiconducting Properties. *Chem. A Eur. J.* 2014. V. 20. N 37. P. 11835-11846. DOI: 10.1002/chem.201403058.
30. **Polenov Yu.V., Budanov V.V.** Redox transformations in reductive cyclization of binaphthylhexacarboxylic acid dianhydride and diimide under the action of rongalite and sodium dithionite. *Russ. J. Appl. Chem.* 1996. V. 69. N 12. P. 1837-1840.

Поступила в редакцию 13.04.2022
Принята к опубликованию 27.06.2022

Received 13.04.2022
Accepted 27.06.2022