

**НОВЫЕ 3,5-ДИЗАМЕЩЕННЫЕ 2,6-ДИЦИАНОАНИЛИНЫ,  
СОДЕРЖАЩИЕ 3,4-ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНОВЫЕ ФРАГМЕНТЫ: СИНТЕЗ  
И ДАЛЬНЕЙШИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ**

**А.Н. Игнашевич, О.А. Майорова, Т.В. Шаврина, Е.В. Шкляева, Г.Г. Абашев**

Анна Николаевна Игнашевич\*, Ольга Александровна Майорова, Георгий Георгиевич Абашев  
Институт технической химии УрО РАН - Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН,  
ул. Академика Королева, 3, Пермь, Российская Федерация, 614013  
E-mail: ignashevich.anna@mail.ru\*, solaris\_mercury@mail.ru, gabashev@psu.ru

Татьяна Владимировна Шаврина, Елена Викторовна Шкляева  
Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, 15, Пермь,  
Российская Федерация, 614990  
E-mail: koh2@psu.ru, shkelvik@gmail.com

*Синтезированы новые 3,5-дизамещенные 2,6-дицианоанилины, включающие 3,4-этилендиокситиофеновый фрагмент (EDOT). Для этой цели использовано два различных метода, один из которых заключается в циклизации соответствующих халконов под действием избытка малондинитрила, другой метод представляет собой одностадийный трехкомпонентный синтез. Выполнена конденсация синтезированных 3,5-дизамещенных 2,6-дицианоанилинов с 3,4-этилендиокситиофен-2-карбальдегидом с получением оснований Шиффа. Получены УФ спектры поглощения и спектры флуоресценции растворов синтезированных в работе соединений. Проанализировано влияние изменения структуры соединений на положение максимумов поглощения и флуоресценции, а также на положение красной границы начала поглощения. Показано, что расширение  $\pi$ -сопряженной системы приводит к bathochromному смещению максимумов и начала поглощения в УФ спектрах, так красная граница начала поглощения растворов оснований Шиффа существенно сдвинута в длинноволновую область спектра по сравнению с началом поглощения спектров растворов исходных 2,6-дицианоанилинов (142 и 170 нм). Значительное bathochromное смещение наблюдается и для максимумов излучения (72 и 114 нм). Рассчитаны значения оптической ширины запрещенной зоны ( $E_g^{opt}$ ), показано, что для всех полученных в работе соединений значение ширины запрещенной зоны составляет менее 2,5 эВ. Метод циклической вольтамперометрии был использован для исследования электрохимического поведения оснований Шиффа, в результате установлены значения потенциалов начала окисления ( $E_{ox}^{onset}$ ), на основании которых рассчитаны значения таких важных характеристик молекул, как энергии граничных орбиталей ( $E_{HOMO}$  и  $E_{LUMO}$ ). Структура синтезированных соединений подтверждена элементным анализом и данными ИК-,  $^1H$  ЯМР спектроскопии.*

**Ключевые слова:** 3,4-этилендиокситиофен, 2,6-дицианоанилин, 1,3-дикарбонитрил

**Для цитирования:**

Игнашевич А.Н., Майорова О.А., Шаврина Т.В., Шкляева Е.В., Абашев Г.Г. Новые 3,5-дизамещенные 2,6-дицианоанилины, содержащие 3,4-этилендиокситиофеновые фрагменты: синтез и дальнейшие превращения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 2. С. 19–25

**For citation:**

Ignashevich A.N., Mayorova O.A., Shavrina T.V., Shklyeva E.V., Abashev G.G. New 3,5-disubstituted 2,6-dicyanoanilines containing 3,4-ethylenedioxythiophene fragments: synthesis and further transformation. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [ChemChemTech]. 2021. V. 64. N 2. P. 19–25

## NEW 3,5-DISUBSTITUTED 2,6-DICYANOANILINES CONTAINING 3,4-ETHYLENEDIOXYTHIOPHENE FRAGMENTS: SYNTHESIS AND FURTHER TRANSFORMATION

A.N. Ignashevich, O.A. Mayorova, T.V. Shavrina, E.V. Shklyayeva, G.G. Abashev

Anna N. Ignashevich\*, Olga A. Mayorova, Georgy G. Abashev

Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the RAS - branch of the Perm Federal Research Center of the Ural Branch of the RAS, Academician Korolev st., 3, Perm, 614013, Russia

E-mail: ignashevich.anna@mail.ru\*, solaris\_mercury@mail.ru, gabashev@psu.ru

Tatyana V. Shavrina, Elena V. Shklyayeva

Perm State University, Bukireva st., 15, Perm, 614990, Russia

E-mail: koh2@psu.ru, shkelvik@gmail.com

*Some novel 3,5-disubstituted 2,6-dicyanoanilines incorporating 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) fragment were prepared and investigated. Two different synthetic procedures have been applied for this purpose. One of them consists in the cyclization of chalcones with the malononitrile excess, another one relies on the one-pot three-component strategy. Condensation of thus prepared 3,5-disubstituted 2,6-dicyanoanilines with 3,4-ethylenedioxythiophene-2-carboxaldehyde (EDOT-CHO) has successfully given rise to the corresponding Schiff bases. UV absorption and fluorescence spectra were recorded for the chloroform solutions of the synthesized compounds. The influence of the changes in the compounds' molecular structure on the UV absorption and fluorescence maxima as well as on the absorption edge position has been analyzed. It has been revealed that the  $\pi$ -conjugation chain elongation results in the red shift of the UV absorption and fluorescence maxima ( $\lambda_{max}$ ). The absorption red edge values ( $\lambda_{onset}$ ) of the Schiff bases' solutions were found to be crucially shifted to the longwave region if compared with the ones obtained for the solutions of the initial 2,6-dicyanoanilines (142 and 170 nm). The strong bathochromic shifts were also detected for their fluorescence maxima (72 and 114 nm). The optical bandgaps ( $E_g^{opt}$ ) calculated on the basis of the  $\lambda_{onset}$  values were found to be less than 2.5 eV for all prepared compounds. Cyclic voltammetry method was used to study the electrochemical behavior of the Schiff bases, as a result the values of the onset oxidation potentials ( $E_{ox}^{onset}$ ) were determined and used for calculation of such important characteristics of molecules as the frontier orbital energies ( $E_{HOMO}$  и  $E_{LUMO}$ ). The structures of the synthesized compounds were confirmed by elemental analysis and by IR and  $^1H$  NMR spectral data.*

**Key words:** 3,4-ethylenedioxythiophene, 2,6-dicyanoaniline, 1,3-dicarbonitrile

### ВВЕДЕНИЕ

Создание  $\pi$ -сопряженных систем, содержащих электронодонорные и электроноакцепторные фрагменты, последовательно соединенные друг с другом непосредственно или через  $\pi$ -сопряженный линкер, является одним из современных направлений развития органической химии. Для таких систем характерен эффективный внутримолекулярный перенос заряда, что позволяет использовать их как материалы для органической электроники [1]. Тот факт, что замещенные 2,6-дицианоанилины содержат одновременно электроноакцепторные цианогруппы и электронодонорную аминогруппу, приводит к тому, что эти соединения обладают целым рядом интересных свойств: очень часто соединения этого класса обладают ярко-выраженными флуоресцентными свойствами [2], проявляют не-

линейно-оптические свойства, что позволяет использовать эти соединения как материалы для органических светодиодов [3, 4]. Кроме того, соединения, содержащие 2,6-дицианоанилиновый фрагмент, проявляют широкий спектр биологической активности [5, 6]. Важно и то, что замещенные 2,6-дицианоанилины часто используются для получения разнообразных гетероциклических систем [7, 8]. Меняя заместители, входящие в структуру 2,6-дицианоанилинов, можно настраивать свойства синтезируемых  $\pi$ -сопряженных соединений, содержащих 2,6-дицианоанилин как их центральное ядро. Одним из фрагментов, часто встраиваемых в структуру соединений, предполагаемых для дальнейшего использования в органической электронике, является 3,4-этилендиокситиофеновый фрагмент (EDOT), появление которого в  $\pi$ -сопряженной структуре чаще всего приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны и величины потенциала

окисления, способствует более интенсивному поглощению света и расширению области поглощения УФ спектра [9]. Целью данной работы явился синтез 3,5-дизамещенных 2,6-дицианоанилинов, включающих EDOT-заместители.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

<sup>1</sup>H ЯМР спектры получены на приборе Varian Mercury plus-300 в CDCl<sub>3</sub> (внутренний стандарт – ГМДС, 0,055 м.д.), масс-спектры – на приборе Agilent Technologies 6890N/5975B (энергия ионизации 70 эВ). ИК спектры соединений записаны для растворов в CHCl<sub>3</sub> и вазелиновом масле на спектрометре Spectrum Two FTIR. Элементный анализ выполнен на приборе CHNS-932 LECO Corp. УФ спектры в хлороформе получены на спектрофотометре Shimadzu UV-2600, кювета 10×10×45 мм. Спектры флуоресценции записаны на спектрофлуорометре Shimadzu RF-5301, размер кюветы 10×10×45 мм, растворитель – CHCl<sub>3</sub>. Электрохимические исследования выполнены на потенциостате «Potentiostat / Galvanostat / ZRA Interface 1000» в стандартной трехэлектродной ячейке с использованием стеклоглеродного рабочего электрода (WE), вспомогательного платинового электрода (SE) (провода, ЭРЛ-02) и хлорсеребряного электрода сравнения (RE), температура измерений – комнатная. Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> использован как фоновый электролит, C<sub>фон</sub> = 0,1 моль/л, C<sub>в-ва</sub> = 1·10<sup>-3</sup> моль/л, скорость изменения потенциала (V<sub>scan</sub>) = 100 мВ/с. Ход реакций, а также чистоту полученных веществ контролировали с помощью ТСХ на пластинах Sorbfil. Разделение смесей, очистка целевых продуктов выполнены на колонках, заполненных силикагелем (Lancaster, Silica gel 60, 0,060-0,2 мм). 4-Бромацетофенон, 2-ацетил-5-бромтиофен, 3,4-этилендиокситиофен-2-карбальдегид были получены по известным методикам [10-12].

**Получение 1,3-дизамещенных проп-2-ен-1-онов (1, 2).** Использована методика, описанная в работе [13].

Раствор соответствующих альдегидов (0,01 моль) и кетонов (0,01 моль) в 50 мл C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, содержащего 0,2 г KOH, кипятили 12 ч, после охлаждения выливали в воду и экстрагировали CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, растворитель удаляли, сырой продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – хлористый метилен – гексан в соотношении 1:1).

**1-(5-Бромфенил)-3-(3,4-этилендиокситиофен-2-ил)проп-2-ен-1-он (1)** Выход 72%. Кристаллическое вещество желтого цвета. Спектр <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, δ м.д., J, Гц): 4,23-4,24 м (2H, OCH<sub>2</sub>), 4,32-4,34 м (2H, OCH<sub>2</sub>), 6,47 с (1H, EDOT), 7,22, 7,26 д (1H, CO-CH=CH, J 15,6), 7,59, 7,61 д (1H, Ph, J 8,4), 7,78, 7,84 д (1H, CO-CH=CH, J 15,6), 7,82, 7,84 д (1H, Ph, J 8,8). ИК, ν, см<sup>-1</sup>: 1650 (C=O).

**1-(5-Бром-тиофен-2-ил)-3-(3,4-этилендиокситиофен-2-ил)проп-2-ен-1-он (2)** Выход 67%, кристаллическое вещество желтого цвета. Спектр <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, δ м.д., J, Гц): 4,23-4,26 м (2H, OCH<sub>2</sub>), 4,32-4,35 м (2H, OCH<sub>2</sub>), 6,48 с (1H, EDOT), 7,18-7,23 д (1H, CO-CH=CH, J 15,0), 7,63 д (1H, Th, J 4,95), 7,79 д (1H, Th, J 3,9), 7,82-7,87 д (1H, CO-CH=CH, J 15,3). ИК, ν, см<sup>-1</sup>: 1634 (C=O). C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>BrO<sub>3</sub>S<sub>2</sub>.

*Общая методика получения 3,5-дизамещенных 2,6-дицианоанилинов 3, 4*

**Метод А** [15]. Смесь халкона (0,01 моль), малонитрила (0,02 моль) и морфолина (0,01 моль) растворяли в этаноле (15 мл) и кипятили 9-10 ч в круглодонной колбе. По завершении реакции (контроль ТСХ) образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали метанолом, сырой продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – этилацетат – гексан, 1:1).

**Метод В** [16]. Ароматический альдегид (2 ммоль), ароматический кетон (2 ммоль), малонитрил (5 ммоль) и NaOH (3 ммоль) растирали в ступке при комнатной температуре. Реакция завершалась в течение 3-5 мин, после чего реакционную массу переносили в воду, выпавший продукт отфильтровывали, сушили и отчищали перекристаллизацией из 95% этанола.

**2-Амино-4-(4-бромфенил-2-ил)-6-(3,4-этилендиокситиофен-2-ил)бензол-1,3-дикарбонитрил (3).** Выход: 19% (метод А), 38% (метод В). Кристаллическое вещество оранжевого цвета. Спектр <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, δ м.д., J, Гц): 4,27 м (2H, -OCH<sub>2</sub>), 4,39 м (2H, -OCH<sub>2</sub>), 5,20 уш.с (2H, NH<sub>2</sub>), 6,90 с (1H, EDOT), 7,57, 7,62 д (2H, Ph, J 8,7), 7,80, 7,83 д (2H, Ph, J 8,7), 7,90 с (1H, Ph). ИК, ν, см<sup>-1</sup>: 2217 (-CN), 3209, 3333, 3424 (NH<sub>2</sub>).

**2-Амино-4-(5-бромтиофен-2-ил)-6-(3,4-этилендиокситиофен-2-ил)бензол-1,3-дикарбонитрил (4).** Выход: 10% (метод А), 29% (метод В). Кристаллическое вещество оранжевого цвета. Спектр <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, δ м.д., J, Гц): 4,26 м (2H, -OCH<sub>2</sub>), 4,38 м (2H, -OCH<sub>2</sub>), 5,21 уш.с (2H, NH<sub>2</sub>), 6,90 с (1H, EDOT), 7,09, 7,10 д (1H, Th, J 3,9), 7,41, 7,43 д (1H, Th, J 4,2), 7,90 с (1H, Ph). ИК, ν, см<sup>-1</sup>: 2213 (-CN), 3215, 3318, 3413 (NH<sub>2</sub>).

**Общая методика получения оснований Шиффа 5, 6,** выполнено по методике, описанной в [17].

В круглодонную колбу помещали амин (1,5 моль) и соответствующий альдегид (1 моль) в минимальном количестве безводного этанола и каталитическим количеством трифторуксусной кислоты и нагревали при 40 °С 16 ч. Продукт промывали гексаном и очищали перекристаллизацией из смеси ацетона и гексана.

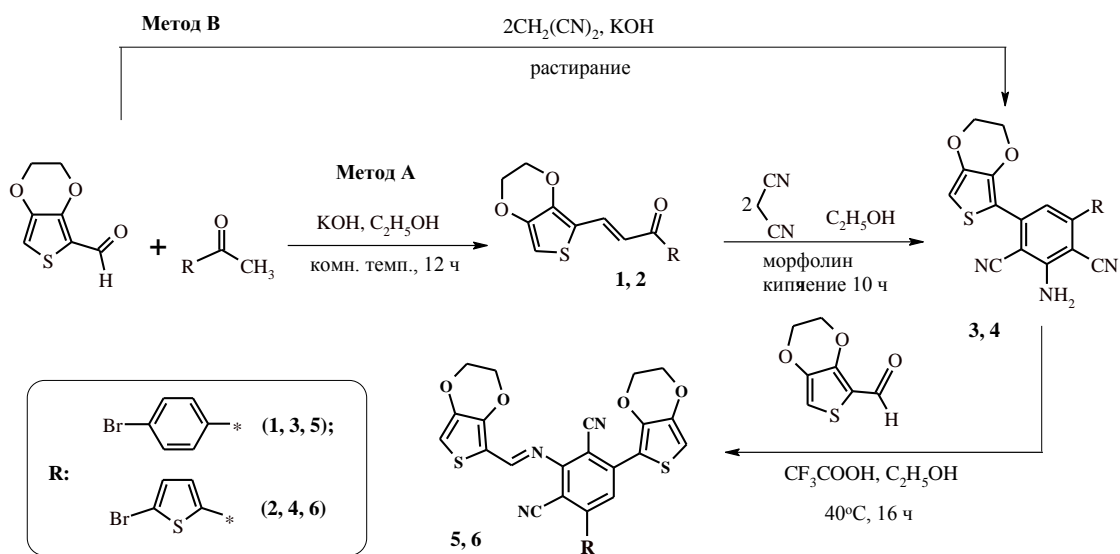
**4'-Бром-5-(тиофен-2-ил)-3-[(тиофен-2-ил-метилен)амин]бифенил-2,4-дикарбонитрил (5)** Выход: 23%. Кристаллическое вещество темно-фиолетового цвета. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  м.д., J, Гц): 4,27 м (4H,  $-\text{OCH}_2$ ), 4,36 м (4H,  $-\text{OCH}_2$ ), 6,79 с (2H, EDOT), 6,90 с (1H, Ph), 7,02, 7,04 д (1H, Ph, J 8,1), 7,11, 7,14 д (1H, Ph, J 8,7), 7,35, 7,37 д (2H, Ph, J 8,1), 9,90 с (1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ). ИК,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1640 ( $\text{CH}=\text{N}$ ), 2224 ( $-\text{CN}$ ).

**4-(5-Бромтиофен-2-ил) -6- (2,3-дигидро [3,4-b][1,4]диоксин-5-ил)-2-[(E)-2,3-дигидротieno-[3,4-b][1,4]диоксин-5-илметилден]амино}бензол-1,3-дикарбонитрил (6)** Выход: 20%. Кристаллическое вещество темно-фиолетового цвета. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  м.д., J, Гц): 4,28 м (4H,  $-\text{OCH}_2$ ), 4,34 м (4H,  $-\text{OCH}_2$ ), 6,77 с (2H, EDOT), 7,10 с (1H, Ph), 7,50, 7,51 д (1H, Th, J 2,4), 7,68, 7,69 д (1H, Ph, J 2,4), 9,85 с (1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ). ИК,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1643 ( $\text{CH}=\text{N}$ ), 2225 ( $-\text{CN}$ ).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения целевых 3,5-диарил(гетерил)-2,6-дицианоанилинов конденсацией 3,4-эти-

лендиокситиофен-2-карбальдегида с метилкетонами были предварительно синтезированы соответствующие халконы **1-2**. Для их дальнейшей циклизации было использовано два метода **A** и **B** (схема 1). Метод **A** состоял в традиционном кипячении спиртовых растворов халконов с избытком малондинитрила в присутствии морфолина как основания [15]. В результате получены новые EDOT-содержащие 2,6-дицианоанилины **3-4** с выходом 19% (**3**) и 10% (**4**), представляющие собой кристаллические вещества оранжевого цвета, хорошо растворимые в обычных органических растворителях. В процессе оптимизации метода получения дицианоанилинов нами был найден [16] и использован одностадийный трехкомпонентный синтез, состоящий в растирании смеси исходных 3,4-этилендиокситиофен-2-карбальдегида и соответствующих метилкетонов с избытком малондинитрила в присутствии гидроксида натрия (метод **B**). В результате применения этого метода целевые соединения **3** и **4** получены с более высокими выходами – 38% (**3**) и 29% (**4**).



Присутствие в молекуле 3,5-дизамещенных 2,6-дицианоанилинов различных по природе функциональных групп ( $-\text{CN}$ ,  $-\text{NH}_2$ ) дает возможность дальнейшей химической модификации этих соединений, так за счет использования реакций конденсации аминогруппы можно, в частности, добиться расширения области поглощения, а за счет введения EDOT фрагмента можно уменьшить ширину запрещенной зоны [18]. Конденсацией 2,6-дицианоанилинов **3-4** с EDOT-CHO нами получены основания Шиффа **5-6**, представляющие собой кристаллические вещества фиолетового цвета. Такое изменение окраски соединения вызвано, в первую

очередь, удлинением цепи сопряжения, кроме того, обычно соединения, включающие EDOT фрагменты, имеют плоское строение, что также способствует более эффективному сопряжению [19].

Исследование оптических свойств полученных соединений показало, что в спектрах поглощения соединений, снятых для растворов соединений **3** и **4** в хлороформе, наблюдается bathochromный сдвиг начала поглощения ( $\lambda_{\text{onset}}$ ) относительно аналогичных значений, найденных для соответствующих халконов: 513 нм в соединении **3** против 438 нм в халконе **1**, 507 нм в соединении **4**

против 454 нм в халконе **2**. Такое батохромное смещение происходит как вследствие удлинения цепи сопряжения, так и за счет появления в структуре электроноакцепторных циано-групп, что вызывает эффективный внутримолекулярный перенос заряда. Батохромное смещение красной границы начала поглощения отмечено и в спектрах оснований Шиффа **5-6** относительно ее положения в спектрах исходных соединений **3-4** (рис. 1, 2, табл. 1). Показано, что характер заместителя **R** в полученных соединениях также сказывается на положении максимумов полос поглощения: наблюдается их красное смещение при переходе от соединений, содержащих 4-бромфенильный фрагмент, к соответствующим соединениям, содержащим 5-бромтиофеновый фрагмент, скорее всего в силу его больших электронодонорных свойств. На основе данных УФ спектров поглощения и спектров испускания были определены сдвиги Стокса ( $\Delta\lambda$ ). Используя значения длины волны красной границы области поглощения ( $\lambda_{\text{onset}}$ ), по уравнению  $E_g^{\text{opt}} = 1240/\lambda_{\text{onset}}$  были рассчитаны значения ширины оптической запрещенной зоны ( $E_g^{\text{opt}}$ ) [20].

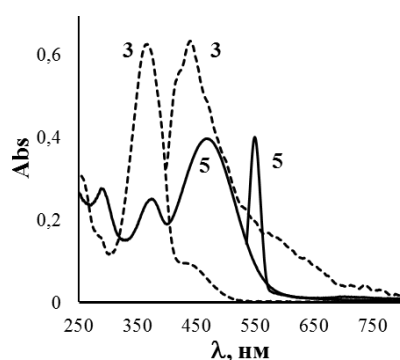


Рис. 1. Электронные спектры поглощения и флуоресценции соединений **3** и соответствующего основания Шиффа **5**  
Fig. 1. Electronic absorption and fluorescence spectra of dicyanoaniline **3** and of a corresponding Schiff base **5**

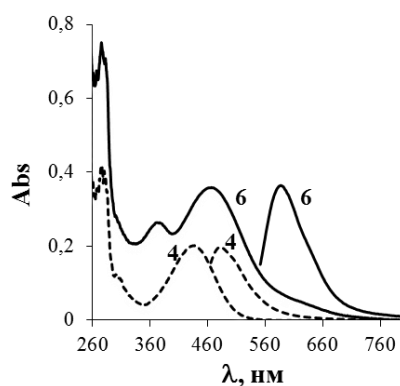


Рис. 2. Электронные спектры поглощения и флуоресценции дидианоанилина **4** и соответствующего основания Шиффа **6**  
Fig. 2. Electronic absorption and fluorescence spectra of dicyanoaniline **4** and of a corresponding Schiff base **6**

Для определения начала поглощения использован метод, описанный в работе [21].

Таблица 1

Оптические свойства соединений 1-6\*  
Table 1. Optical properties of compounds 1-6\*

Соединение	$\lambda_{\text{abs max}}$ , нм*	$\lambda_{\text{onset}}$ , нм	$\lambda_{\text{em max}}$ , нм*	$\Delta\lambda$ , нм	$E_g^{\text{opt}}$ , эВ
<b>1</b>	275, 370	438	447	77	2,83
<b>2</b>	240, 267, 382	454	440	58	2,73
<b>3</b>	255, 366	513	445	76	2,41
<b>4</b>	241, 273, 430	531	470	40	2,35
<b>5</b>	288, 375, 466	655	517	51	1,89
<b>6</b>	274, 371, 465	707	584	119	1,76

Примечание: \*для измерений использованы растворы соединений в сухом хлороформе ( $C = 5 \cdot 10^{-5}$  моль л<sup>-1</sup>)

Note: \*solutions of compounds in dry chloroform ( $C = 5 \cdot 10^{-5}$  mol l<sup>-1</sup>) were used for measurements

Исследованы электрохимические свойства синтезированных оснований Шиффа **5, 6**, для чего был использован метод циклической вольтамперометрии. Примеры полученных циклических вольтамперограмм (ЦВА) показаны на рис. 3 и 4. В первую очередь нужно отметить, что в обоих случаях первые циклы ЦВА резко отличаются от всех последующих. Скорее всего, первоначально происходит восстановление либо азометинового, либо нитрильного фрагментов оснований Шиффа (необратимые пики восстановления при -0,69 В (**5**) и -0,71 В (**6**)). В результате система, в целом становится более электронодонорной, о чем свидетельствует резкое изменение характера ЦВА кривых. Дальнейшее сканирование потенциала описывает электрохимические процессы, происходящие с продуктом восстановления оснований Шиффа, для установления структуры которых требуется дополнительное исследование. В анодной области полученных всех ЦВА присутствуют обратимые пики окисления-восстановления ( $E_{\text{ox}}/E_{\text{red}}$ ), значения потенциалов которых составили 1,13/1,08 В (**5**) и 1,12/1,07 В (**6**), их появление связано с редокс-процессами, происходящими в терминальном 3,4-этилендиокситиофеновом фрагменте. Необратимые пики восстановления при -0,69 В (**5**) и -0,71 В (**6**), вероятно, вызваны восстановлением азометиновой группы.

На основании значений начала окисления ( $E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$ ) вычислены энергии граничных орбиталей ( $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$ ) по формуле  $E_{\text{HOMO}} = -(E_{\text{ox}}^{\text{onset}})_{\text{vs Ag/AgCl}} - E_{\text{Fc vs Ag}} + 4,8$ , где  $E_{\text{Fc vs Ag}} = 0,41$  эВ;  $E_{\text{LUMO}} = E_{\text{HOMO}} + E_g^{\text{opt}}$  [22], данные приведены в табл. 2.

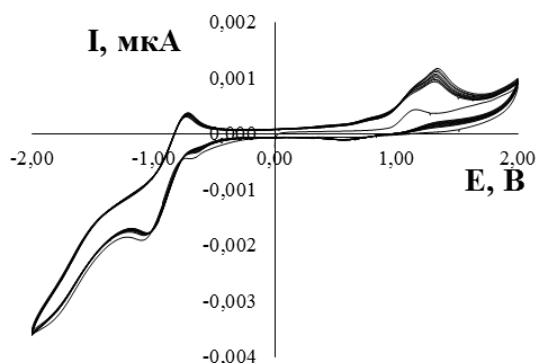


Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма основания Шиффа 5  
Fig. 3. Cyclic voltammogram of the Schiff base 5

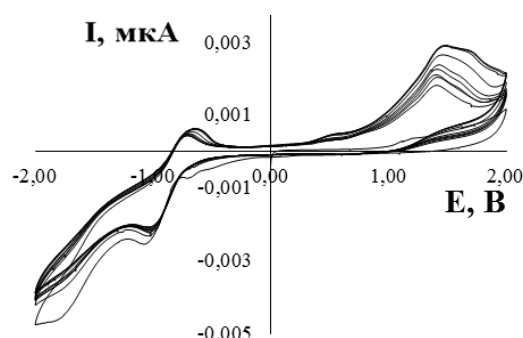


Рис. 4. Циклическая вольтамперограмма основания Шиффа 6  
Fig. 4. Cyclic voltammogram of the Schiff base 6

Таблица 2

Электрохимические свойства соединений 5,6\*  
Table 2. Electrochemical properties of compounds 5,6\*

Соединение	Цикл	$E_{ox}$ , В	$E_{red}$ , В	$E_{ox}^{onest}$ , В	$E_{НОМО}$ , эВ	$E_{LUMO}$ , эВ
5	1	-0,75, 1,13	-0,69, -1,08	0,94	-5,33	-3,44
	2-10	-0,72, 1,32	-0,63, -1,05	0,75	-5,14	-3,25
6	1	-0,73, 1,12	-0,71, -1,07	0,99	-5,38	-3,62
	2-10	-0,66, 1,39	-1,03	0,82	-5,21	-3,45

Примечание: \* растворитель – смесь сухих  $CH_2Cl_2$  и MeCN (1:4), Св-ва =  $1 \cdot 10^{-3}$  моль  $л^{-1}$ ; фоновый электролит –  $Et_4NClO_4$  (C =  $1 \cdot 10^{-1}$  моль  $л^{-1}$ ), WE – стеклоуглерод, SE – платиновая проволока, RE – Ag/AgCl

Note: \* solvent - a mixture of dry  $CH_2Cl_2$  and MeCN (1:4), C =  $1 \cdot 10^{-3}$  mol  $L^{-1}$ ; background electrolyte -  $Et_4NClO_4$  (C =  $1 \cdot 10^{-1}$  mol  $L^{-1}$ ), WE - glassy carbon, SE - platinum wire, RE - Ag / AgCl

## ВЫВОДЫ

В результате синтезированы новые 3,5-дизамещенные 2,6-дицианоанилины, содержащие 3,4-этилендиокситиофеновый фрагмент, а также основания Шиффа на их основе. При исследовании оптических свойств полученных соединений установлено, что на смещение красной границы начала

поглощения в более длинноволновую область спектра влияют как увеличение длины цепи сопряжения (при переходе от халконов к 2,6-дицианоанилинам и при переходе от 2,6-дицианоанилинов к основаниям Шиффа), так и электронные свойства заместителей (при переходе от соединений, содержащих 4-бромфенильный заместитель, к соответствующим соединениям, содержащим 3-бромтиофеновый заместитель). Исследование электрохимических свойств Шиффа позволило определить значение энергий фронтальных орбиталей (-5,33 эВ и -5,38 эВ), показано, что их НОМО уровень находится ниже порога окисления на воздухе (~ -5,2 эВ), что в свою очередь обеспечивает хорошую стабильность молекул этих соединений на воздухе.

## ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. **Roncali J., Leriche P., Blanchard P.** Molecular Materials for Organic Photovoltaics: Small is Beautiful. *Adv. Mater.* 2014. V. 26. N 23. P. 3821–3838. DOI: 10.1002/adma.201305999.
2. **Yalcina E., Kutlua C.Y., Korkmaza V., Sahinb E., Seferoglua Z.** 2,6-Dicyanoaniline based donor-acceptor compounds: the facile synthesis of fluorescent 3,5-diaryl/hetaryl-2,6-dicyanoanilines. *ARKIVOC.* 2015. N 5. P. 202–218. DOI: 10.3998/ark.5550190.p009.102.
3. **Chen X., Chen X., Zhao Z., Lu P., Wang Y.** 2,4-Dicyano-3-diethylamino-9,9-diethylfluorene Based Blue Light-emitting Star-shaped Compounds: Synthesis and Properties. *Chin. J. Chem.* 2009. N 27. P. 971-977. DOI: 10.1002/cjoc.200990165.
4. **Cui S.-L., Lin X.-F., Wang Y.-G.** Parallel Synthesis of Strongly Fluorescent Polysubstituted 2,6-Dicyanoanilines via Microwave-Promoted Multicomponent Reaction. *J. Org. Chem.* 2005. N 70 (7). P. 2866–2869. DOI: 10.1021/jo047823h.
5. **Barthakur M.G., Hasib A., Gogoi J., Boruah R.C.** A convenient strategy for the annulation of aryl scaffold to A/B-ring steroids under microwave irradiation. *Steroids.* 2010. N 75 (6). P. 445–449. DOI: 10.1016/j.steroids.2010.02.009.
6. **Abd El-Wahab A.H.F., Bedair A.H., Eid F.A., El-Haddad A.F., Adawy El-Deeb A.M., El-Sherbin G.M.** Pyrazine-2-substituted carboxamide derivatives: Synthesis, antimicrobial and Leuconostoc mesenteroides growth inhibition activity. *J. Serb. Chem. Soc.* 2006. N 71 (5). P. 471-481.
7. **Yakaiah T., Lingaiah B.P.V., Narsaiah B., Shireesha B., Ashok Kumar B., Gururaj S., Sridhar B.** Synthesis and structure-activity relationships of novel pyrimido[1,2-b]indazoles as potential anticancer agents against A-549 cell lines. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2007. N 17 (12). P. 3445–3453. DOI: 10.1016/j.bmcl.2007.03.087.
8. **Maitraie D., Yakaiah T., Srinivas K., Venkat Reddy G., Ravikanth S., Narsaiah B., Shanthan Rao P., Ravikumar K., Sridhar B.** Regioselective addition of Grignard reagents to 2,6-dicyanoanilines and cyclization to new quinazoline derivatives under thermal/microwave irradiation conditions. *J. Fluor. Chem.* 2006. N 127 (3). P. 351–359. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2006.01.003.
9. **Ignashevich A.N., Selivanova D.G., Shavrina T.V., Maiorova O.A., Shklyayeva E.V., Abashev G.G.** New Chalcones Containing Carbazole and 3,4-Ethylenedioxythiophene Fragments. *Russ. J. Org. Chem.* 2017. N 53 (7). P. 1102-1105. DOI: 10.1134/S1070428017070259.

10. Adams R., Noller C.R. p-Bromoacetophenone. *Org. Synth.* 1925. N 5. P. 17. DOI: 10.15227/orgsyn.005.0017.
11. Dorofeenko G.N., Krivun S.V., Dulenko V.I., Zhdanov Y.A. Perchloric acid and its compounds in organic synthesis. *Russ. Chem. Rev.* 1965. N 34 (2). P. 88–104 DOI: 10.1070/rc1965v034n02abeh001416.
12. Maruyama S., Tao, X., Hokari H., Noh, T., Zhang Y., Wada T., Sasabe H., Suzuki H., Watanabe T., Miyata S. Electroluminescent applications of a cyclic carbazole oligomer. *J. Mat. Chem.* 1999. N 9 (4). P. 893–898. DOI: 10.1039/a809313j.
13. Syutkin R.V., Abashev G.G., Shklyayeva E.V., Kudryavtsev P.G. New carbazole-containing chalcones and pyrimidines based thereon: Synthesis and electrochemical study. *Russ. J. Organ. Chem.* 2011. V. 47. N 4. P. 530–536. DOI: 10.1134/s1070428011040117.
14. Селиванова Д.Г., Александрова А.В., Сырчикова Т.С., Шкляева Е.В., Абашев Г.Г. Халконы, содержащие тиофен. Сб. презентаций «Синтез знаний в естественных науках. Рудник будущего: проекты, технологии, оборудование». Пермь: 2011. Т. 2. С. 535-542 (in Russian). Selivanova D.G., Aleksandrova A.V., Syrchikova T.S., Shklyayeva E.V., Abashev G.G. Thiophene-containing chalcones. Coll. of presentations of «Sintez znanij v estestvennyh naukah. Rudnik budushchego: proekty, tekhnologii, oborudovanie». Perm: 2011. V. 2. P. 535-542 (in Russian).
15. Ameta K.L., Rathore Nitu S., Kumar B. Synthesis of some novel chalcones and their facile one-pot conversion to 2-aminobenzene-1, 3-dicarbonitriles using malononitrile. *Analele Universității din București.* 2011. N 20 (1). P. 15 – 24.
16. Rong L., Han H., Jiang H., Zhang Q., Tu S. Efficient One-Pot Synthesis of 4-Aryl-3-cyano-2,5-dihydro-1H-indeno[1,2-b]pyridin-2-one and 4-Aryl-3-cyano-1,2,5,6-tetrahydrobenzo[h]quinolin-2-one Derivatives Under Solvent-Free Conditions. *Synth. Commun.* 2009. N 39 (6). P. 1027–1034. DOI: 10.1080/00397910802463878.
17. Tremblay M.-H., Gellé A., Skene W.G. Ambipolar azomethines as potential cathodic color switching materials. *New J. Chem.* 2017. N 41 (6). P. 2287–2295. DOI:10.1039/c6nj01732k.
18. Liu C.-Y., Zhao H., Yu H. Efficient Synthesis of 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT)-Based Functional  $\pi$ -Conjugated Molecules through Direct C–H Bond Arylations. *Org. Lett.* 2011. N 13 (15). P. 4068–4071. DOI: 10.1021/ol201571u.
19. De Silva K. M. N., Hwang E., Serem W. K., Fronczek F. R., Garno J. C., Nesterov E. E. Long-Chain 3,4-Ethylenedioxythiophene/Thiophene Oligomers and Semiconducting Thin Films Prepared by Their Electropolymerization. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2012. N 4 (10). P. 5430–5441. DOI: 10.1021/am301349g.
20. Meng H., Zheng J., Lovinger A.J., Wang B.-C., Van Patten P. G., Bao Z. Oligofluorene–Thiophene Derivatives as High-Performance Semiconductors for Organic Thin Film Transistors. *Chem. Mater.* 2003. N 15 (9). P. 1778–1787. DOI: 10.1021/cm020866z.
21. Huang Y.-J., Lo W.-C., Liu S.-W., Cheng C.-H., Chen C.-T., Wang J.-K. Unified assay of adverse effects from the varied nanoparticle hybrid in polymer–fullerene organic photovoltaics. *Solar Energy Mater. Solar Cells.* 2013. N 116. P. 153–170. DOI: 10.1016/j.solmat.2013.03.031.
22. Tamilavan V., Song M., Kang J.-W., Hyun M.H. Facile synthesis of 1-(2,6-diisopropylphenyl)-2,5-di(2-thienyl)pyrrole-based narrow band gap small molecules for solar cell applications. *Synth. Metals.* 2013. P. 176. 96–103. DOI: 10.1016/j.synthmet.2013.06.003.

Поступила в редакцию 18.02.2020

Принята к опубликованию 25.12.2020

Received 18.02.2020

Accepted 25.12.2020