

Е. В. Вербицкий^{1,2*}, П. А. Слепухин¹, Ю. О. Субботина^{1,2},
М. С. Валова¹, А. В. Щепочкин¹, Е. М. Чепракова¹,
Г. Л. Русинов^{1,2}, В. Н. Чарушин^{1,2}

**2-АМИНО-5-(ГЕТ)АРИЛ-6-(2-ТИЕНИЛ)-3-ЦИАНОПИРИДИНЫ
В КАЧЕСТВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ
ДЛЯ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫХ КРАСИТЕЛЯМИ СОЛНЕЧНЫХ
БАТАРЕЙ: СИНТЕЗ, КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ,
СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Синтезированы новые органические красители на основе пиридиновых "якорных" групп с карбазольным или трифениламиновым заместителем из доступного 4-(2-тиенил)пиримидина с использованием перегруппировки Коста–Сагитуллина и промотируемого микроволновым излучением кросс-сочетания Сузуки. Исследованы фотофизические (спектры поглощения и фотолуминесценции) и электрохимические свойства полученных соединений. С использованием квантово-химических расчётов оценена возможность применения данных красителей в качестве сенсibilизаторов для солнечных батарей.

Ключевые слова: красители, пиридины, пиримидины, сенсibilизированные красителями солнечные батареи.

Сенсibilизированные красителями солнечные батареи, являющиеся преобразователями солнечной энергии, в настоящее время интенсивно изучаются как перспективные фотовольтаические устройства, что обусловлено технологичностью их получения и низкой стоимостью по сравнению с аналогичными кремниевыми солнечными батареями.

Работа таких батарей (ячеек Гретцеля) основана на поглощении света мезопористыми нанокристаллическими широкозонными полупроводниками, как правило, на основе TiO_2 с адсорбированными на них органическими красителями [1]. Принцип ячейки Гретцеля состоит в следующем: краситель поглощает свет в видимой области и инжектирует электроны в зону проводимости полупроводника, затем окисленный сенсibilизатор регенерируется электронами, доставляемыми из электролита посредством медиаторной редокс-системы. В качестве медиатора обычно используют редокс-пару I^-/I_3^- [2]. Эффективность таких ячеек в значительной мере определяется строением красителя, которое представляет собой пуш-пульную (push-pull) структуру, состоящую из донора, сопряженной π -электронной системы и акцептора.

Соединениями, которые традиционно используются как доноры, так называемыми антеннами, улавливающими солнечный свет, являются производные трифениламина или карбазола, а в качестве сопряженной π -системы выступают политиофеновые или полиеновые фрагменты, тогда как акцептором – "якорной" группой, отвечающей за связывание с поверхностью наноксида, обычно являются карбоксильная группа или фрагмент цианакриловой кислоты (рис. 1) [2].

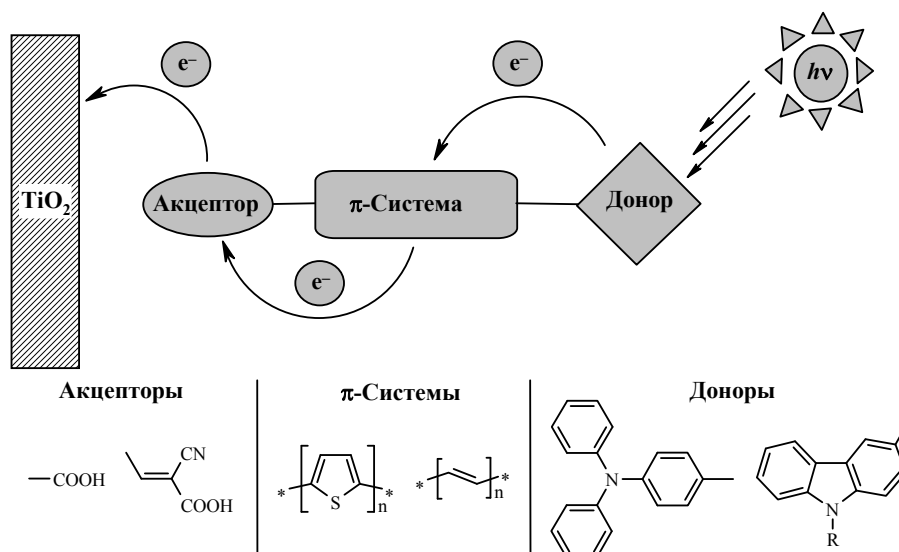
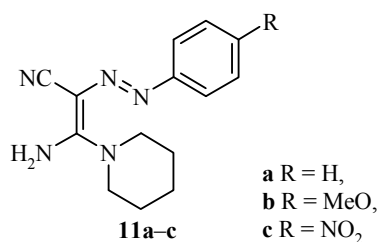


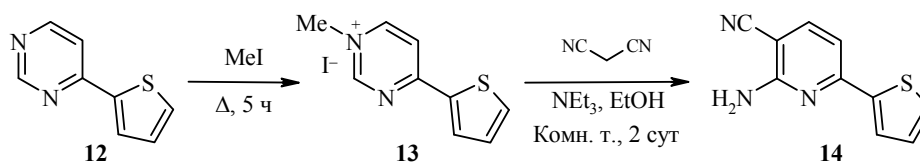
Рис. 1. Схематичное представление красителей для сенсibilизированных красителями солнечных батарей

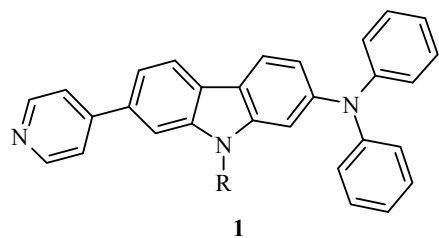
Недавно появились сообщения о синтезе красителей **1–10** с такими нетрадиционными "якорными" группировками, как производные пиридина (рис. 2) [3–11]. Кроме того, ранее на основе квантово-химических расчётов нами была показана возможность использования 3-амино-3-(пиперидин-1-ил)арилазоакрилонитрилов **11a–c** в качестве перспективных красителей – сенсibilизаторов для ячеек Гретцеля [12].



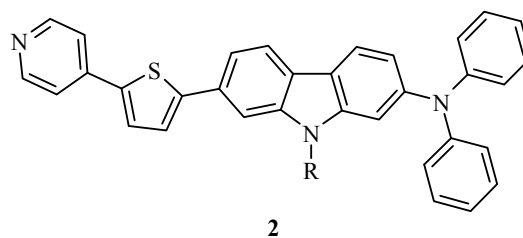
Целью данной работы был синтез новых красителей, содержащих 2-амино-3-циано-пиридиновый фрагмент в качестве "якорной" группы, и оценка их применимости в качестве сенсibilизаторов для сенсibilизированных красителями батарей на основе данных электрохимии, оптической спектроскопии и квантово-химических расчётов с использованием теории функционала плотности (TD-DFT).

На первом этапе нами была осуществлена кватернизация 4-(2-тиенил)-пиридина (**12**) [13] с последующим вовлечением полученной соли **13** в реакцию с малондинитрилом в присутствии триэтиламина при комнатной температуре – перегруппировку Коста–Сагитуллина [14], позволяющую получить 2-амино-6-(2-тиенил)пиридин-3-карбонитрил (**14**).

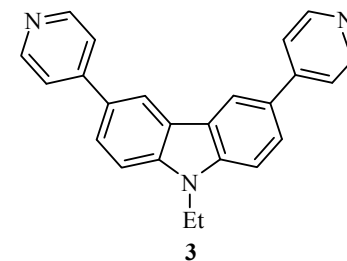




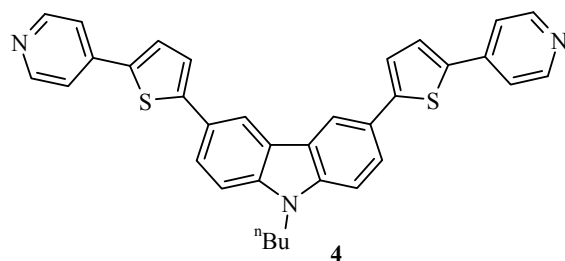
| | |
|--|-----------------|
| R = H | $\eta = 1.04\%$ |
| $\lambda_{\text{abs}} = 372 \text{ нм (в 1,4-диоксане)}$ | |
| R = <i>n</i> -Bu | $\eta = 1.15\%$ |
| $\lambda_{\text{abs}} = 375 \text{ нм (в 1,4-диоксане)}$ | |



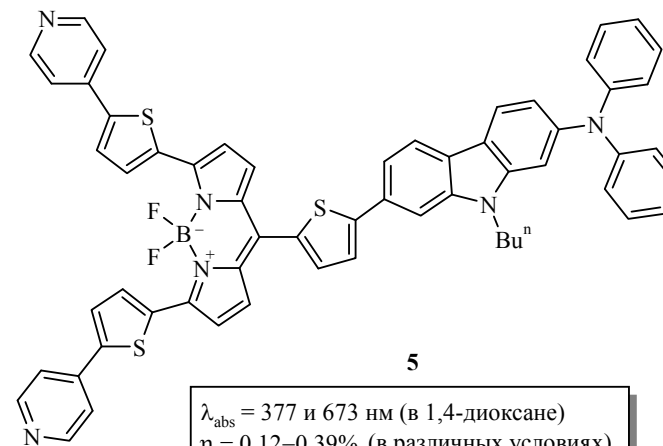
| | |
|--|-----------------|
| R = H | $\eta = 1.89\%$ |
| $\lambda_{\text{abs}} = 394 \text{ нм (в 1,4-диоксане)}$ | |
| R = <i>n</i> -Bu | $\eta = 1.84\%$ |
| $\lambda_{\text{abs}} = 396 \text{ нм (в 1,4-диоксане)}$ | |



| |
|---|
| $\lambda_{\text{abs}} = 327 \text{ нм (в ТГФ)}$ |
| $\eta = 0.57\%$ |



| |
|---|
| $\lambda_{\text{abs}} = 378 \text{ нм (в ТГФ)}$ |
| $\eta = 1.61\%$ |



| |
|---|
| $\lambda_{\text{abs}} = 377 \text{ и } 673 \text{ нм (в 1,4-диоксане)}$ |
| $\eta = 0.12\text{--}0.39\% \text{ (в различных условиях)}$ |

Рис. 2. Молекулярные структуры некоторых красителей, содержащих пиридиновый цикл в качестве электроноакцепторной "якорной" группы

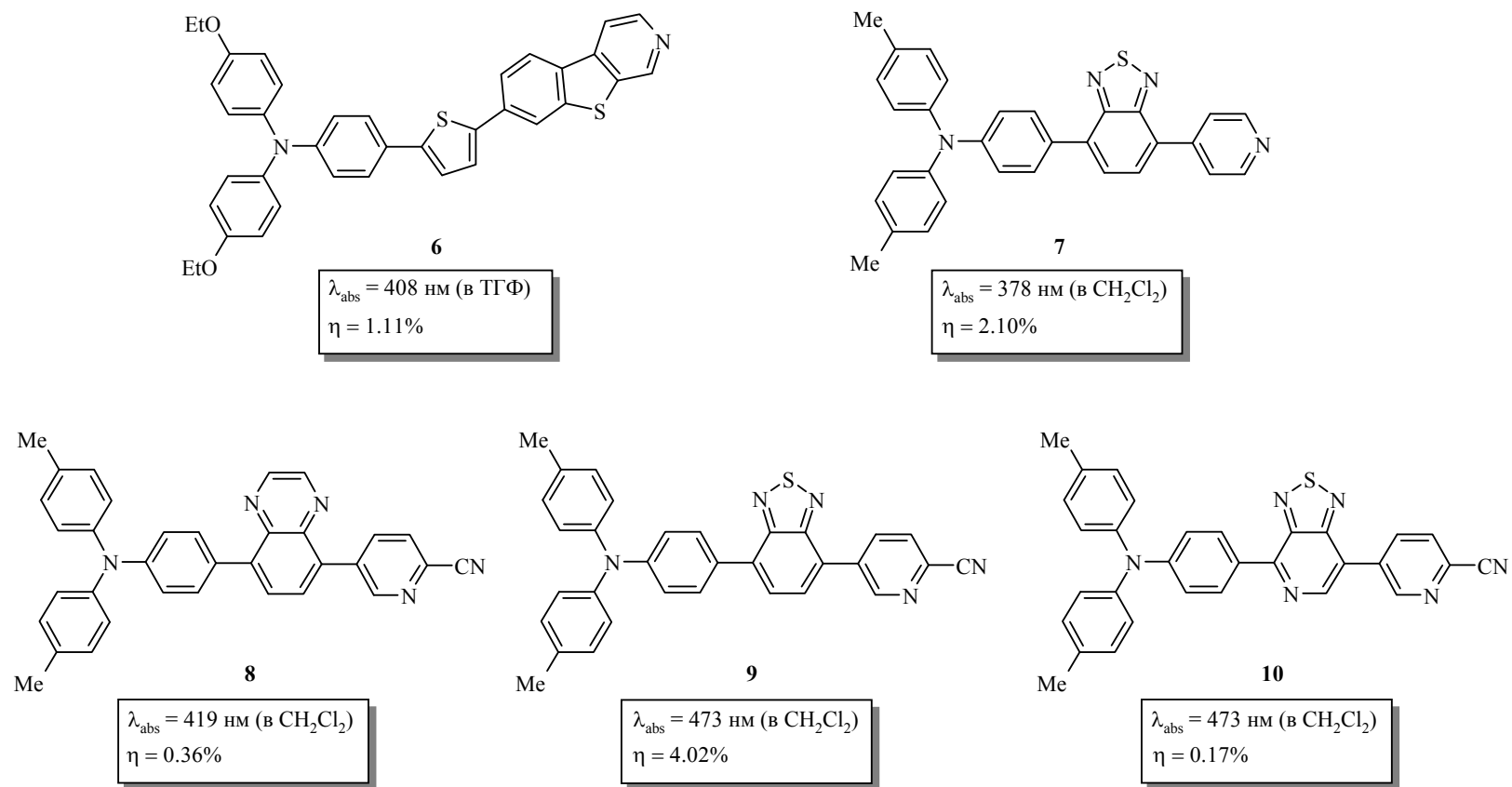


Рис. 2 (окончание). Молекулярные структуры некоторых красителей, содержащих пиридиновый цикл в качестве электроноакцепторной "якорной" группы

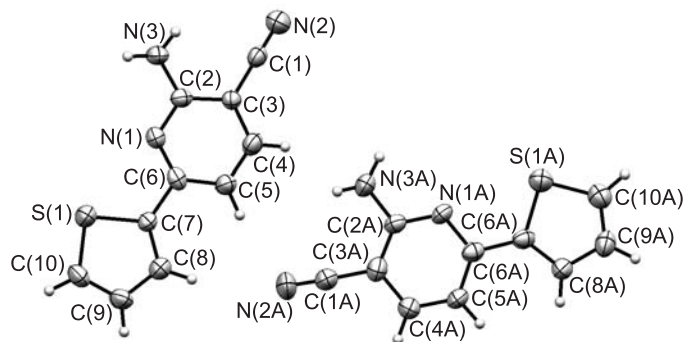


Рис. 3. Молекулярная структура соединения **14** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

Структура соединения **14** была однозначно установлена рентгеноструктурным анализом (рис. 3). По данным PCA, две кристаллографически независимые молекулы соединения кристаллизуются в моноклинной системе. Геометрические различия между молекулами незначительны и связаны главным образом с конформационными изменениями в результате небольшого разворота тиенильного заместителя относительно плоскости пиридинового цикла. В кристалле молекулы укладываются стопками вдоль оси *0с*. Несмотря на наличие аминогрупп и групп – акцепторов водорода, межмолекулярные водородные связи в кристалле отсутствуют.

Бромирование соединения **14** *N*-бромсукцинимидом (NBS) в ДМФА при комнатной температуре дало 2-амино-5-бром-6-(2-тиенил)пиридин-3-карбонитрил (**15a**) вместо ожидаемого 2-амино-6-(5-бром-2-тиенил)пиридин-3-карбонитрила (**15b**). Структура продукта бромирования **15a** была однозначно подтверждена данными PCA (рис. 4), согласно которым общая геометрия продукта совпадает с таковой для соединения **14**, а специфические межмолекулярные контакты в кристалле отсутствуют.

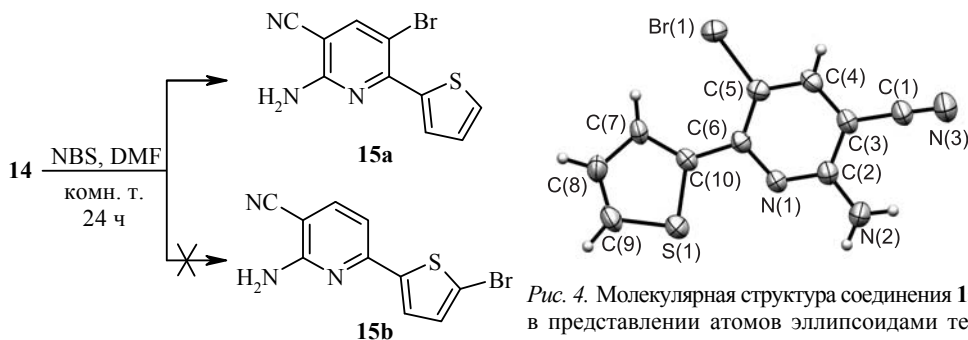
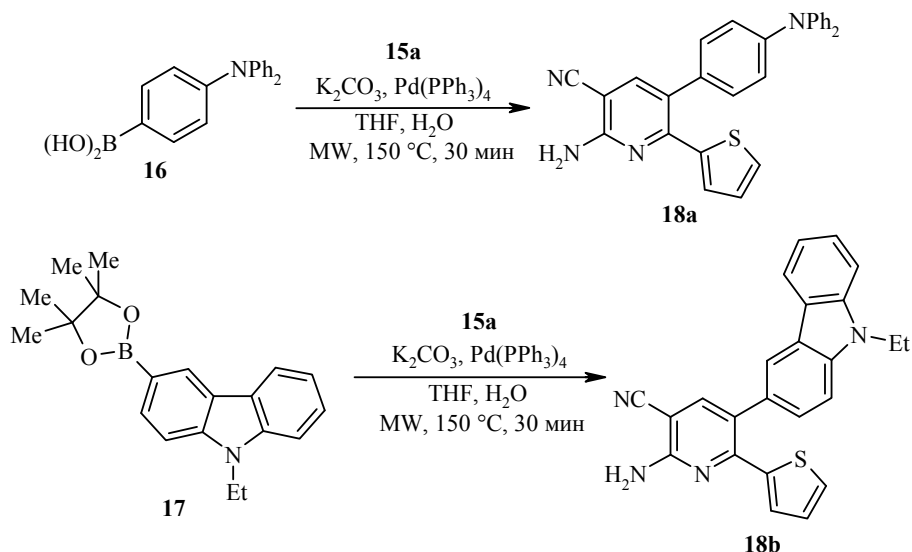


Рис. 4. Молекулярная структура соединения **15a** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

Дальнейшая реакция кросс-сочетания по Сузуки соединения **15a** с 4-(дифениламино)фенилбороновой кислотой (**16**) или пинаколиновым эфиром 9-этил-9*H*-карбазолил-3-бороновой кислоты (**17**) в условиях микроволновой активации в смеси ТГФ–H₂O, 3:4, при 155 °С привела к образованию целевых продуктов **18a,b** с высокими выходами 63–80%.

Были изучены фотофизические свойства полученных соединений **18a,b** (табл. 1). Оба красителя имеют максимумы поглощения в районе средней и ближней ультрафиолетовых областей спектра (239–422 нм) (рис. 5), что является положительным фактором для красителей-сенсбилизаторов, поскольку большая часть солнечного излучения, достигающего поверхности



Земли, лежит именно в ближней ультрафиолетовой области спектра. Соединения **18a,b** проявляют ярко выраженные люминесцентные свойства с высокими значениями Стоксова сдвига $7303\text{--}15461\text{ см}^{-1}$, однако их квантовые выходы при этом не превышают 41% (для соединения **18a**).

Для изучения координационного связывания красителей **18a,b** на поверхности оксида титана(IV) нами были записаны ИК спектры чистых красителей и красителей, адсорбированных на поверхности наночастиц TiO_2 (рис. 6). Установлено отсутствие характеристических полос цианогруппы (в области $2213\text{--}2217\text{ см}^{-1}$), а также наличие очень слабых полос в области $1450\text{--}1610\text{ см}^{-1}$, относящихся к связям $\text{C}=\text{N}$ и $\text{C}=\text{C}$ пиридинового цикла в спектрах красителей **18a,b**, адсорбированных на поверхности наночастиц TiO_2 , что свидетельствует о слабой координации с льюисовскими кислотными центрами (катионы Ti^{4+}) на поверхности оксида титана(IV) [3–11].

Таблица 1

Значения граничных молекулярных орбиталей, электрохимические и оптические свойства красителей **18a,b** в растворе MeCN

| Соединение | $E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$ * | $E_{\text{ВЗМО}}$, эВ** | $E_{\text{НСМО}}^{\text{calc}}$, эВ*** | E_{g} , эВ* ⁴ | Поглощение λ_{max} , нм (ϵ , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹) | Флуоресценция | | Стоксов сдвиг, $\Delta\nu_{\text{St}}$, см ⁻¹ |
|------------|----------------------------------|--------------------------|---|-----------------------------------|---|--|---|---|
| | | | | | | Возбуждение λ_{max} , нм | Испускание λ_{max} , нм (Φ , %)* ⁵ | |
| 18a | 0.56 | -5.26 | -1.14 | 4.12 | 422 (-) 375 (-) 301 (30027) | 422 | 563 (41) | 15461 |
| 18b | 0.77 | -5.47 | -0.28 | 5.19 | 370 (10714) 356 (10568) 289 (27942) 265 (31755) 239 (43346) | 353 | 507 (1.3) | 7303 |

* $E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$ – потенциал начала окисления (onset oxidation potential).

** $E_{\text{ВЗМО}}$ – энергия высшей заполненной молекулярная орбитали, её определение описано в экспериментальной части.

*** $E_{\text{НСМО}}^{\text{calc}} = E_{\text{ВЗМО}} + E_{\text{g}}$ – энергия низшей свободной молекулярная орбитали.

*⁴ E_{g} – значение энергетической щели, вычисленное на основе первого максимума в спектре поглощения по формуле $E_{\text{g}} = hc / \lambda_{\text{max}}$.

*⁵ Φ – относительный квантовый выход люминесценции.

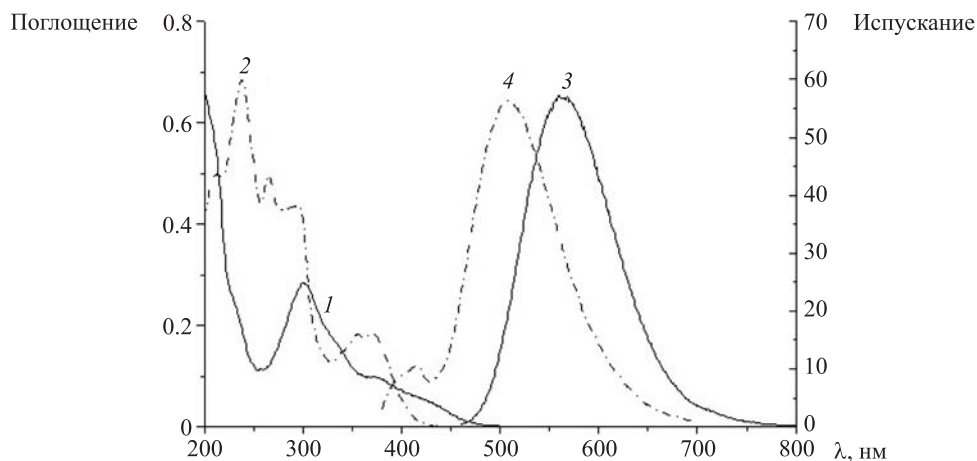


Рис. 5. УФ спектры соединений **18a** (1) и **18b** (2); спектры флуоресценции красителей **18a** (3, $\lambda_{\text{ex}} = 450$ нм) и **18b** (4, $\lambda_{\text{ex}} = 370$ нм) в растворе MeCN

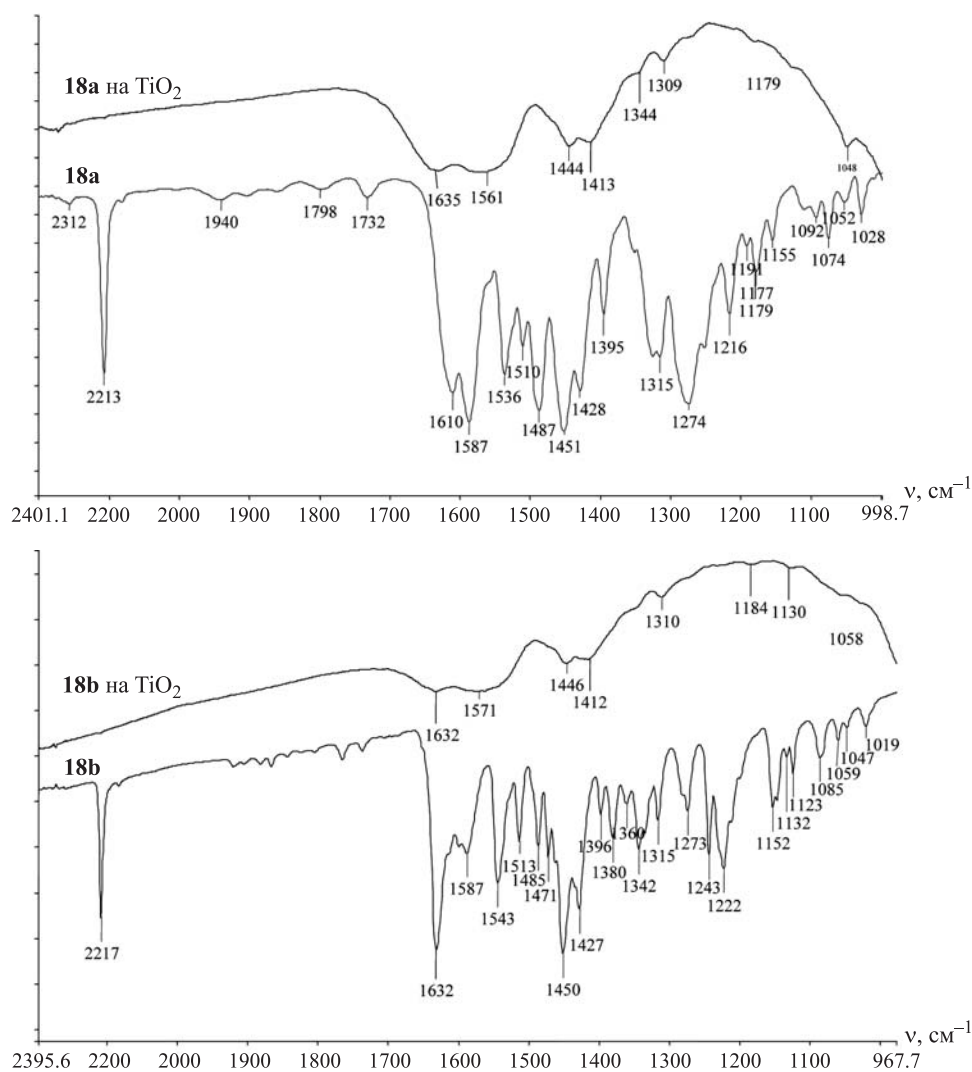
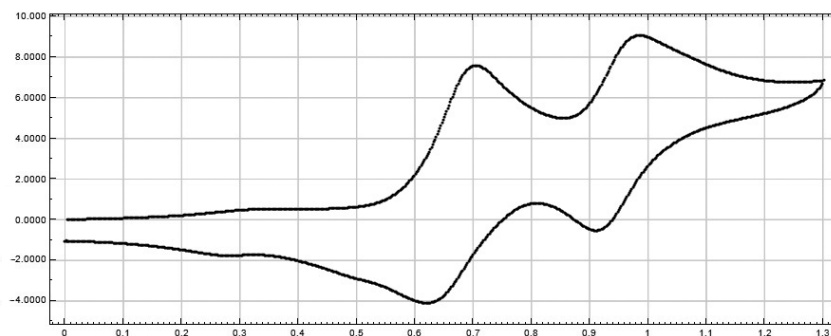


Рис. 6. ИК спектры порошков красителей **18a, b** и тех же красителей, адсорбированных на поверхности наночастиц TiO_2

Возможность переноса электрона от возбуждённой молекулы красителя в зону проводимости полупроводника TiO_2 и оценка значения энергий граничных молекулярных орбиталей была изучена методом циклической вольтамперометрии растворов красителей в безводном ацетонитриле (табл. 1, рис. 7 и 8). Показано, что электрохимическая волна не претерпевает значительных изменений после нескольких циклов, что говорит об электрохимической стабильности полученных красителей в окислительных условиях.

Поскольку для растворов красителей **18a,b** не удалось зафиксировать пиков восстановления в катодной области, то значения их потенциалов в возбуждённом состоянии (соответствующие значениям уровней низшей свободной молекулярной орбитали) были вычислены суммированием значений энергетической щели E_g (получены из данных спектров поглощения в ацетонитриле) и энергии высшей занятой молекулярной орбитали (табл. 1). Следует отметить, что полученные значения НСМО для обоих красителей **18a,b** (-1.14 и -0.28 эВ соответственно) лежат выше края зоны проводимости TiO_2 ($E_{cb} \sim -4.0$ эВ), а уровень ВЗМО (-5.26 и -5.19 эВ соответственно) располагается ниже потенциала окислительно-восстановительной системы Γ/I_3^- , создавая необходимую движущую силу для эффективного процесса переноса электрона и возможности регенерации электролита (рис. 9). Таким образом, данные соединения могут быть использованы как сенсibilizаторы в солнечных батареях. Существенным недостатком полученных красителей являются высокие значения энергетических щелей ($E_g > 5$ эВ), что затрудняет перескок электрона с ВЗМО на НСМО, тогда как по современным представ-

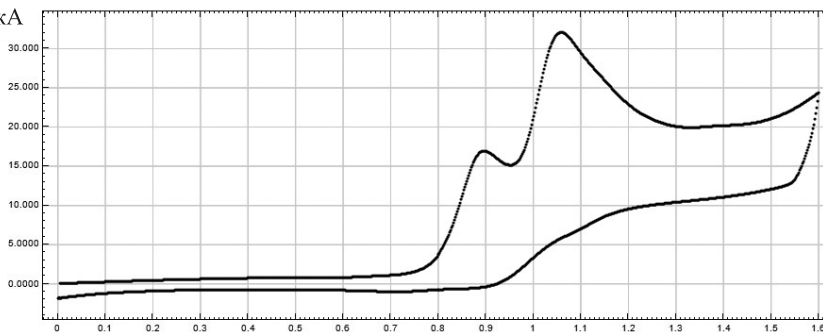
Ток, мкА



Потенциал, В

Рис. 7. Циклическая вольтамперограмма соединения **18a** (5×10^{-4} М) в безводном дегазированном MeCN в присутствии Bu_4NBF_4 (0.1 М) при 100 мВ/с

Ток, мкА



Потенциал, В

Рис. 8. Циклическая вольтамперограмма соединения **18b** (1×10^{-3} М) в безводном дегазированном MeCN в присутствии Bu_4NBF_4 (0.1 М) при 100 мВ/с

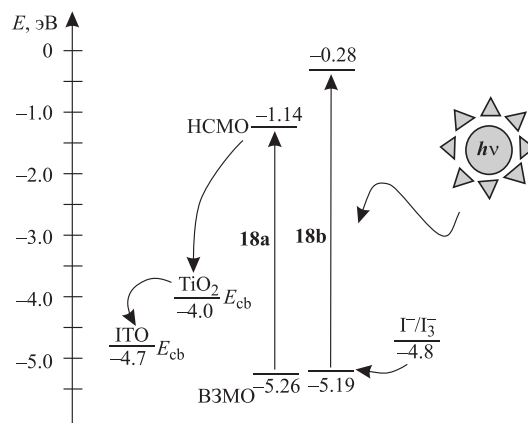


Рис. 9. Диаграмма энергетических уровней (ВЗМО и НСМО) красителей **18a,b**, редокс-системы Γ/I_3^- , зоны проводимости (E_{cb}) наночастиц TiO_2 и зоны проводимости (E_{cb}) проводящего стекла на основе оксида индия–олова (ITO)

лениям это значение E_g для sensibilizированных красителями солнечных батарей должно быть меньше 2.5 эВ [2].

Для обоснования полученных экспериментальных результатов нами были проведены теоретические расчёты с использованием приближения TD-DFT (табл. 2, рис. 10). Известно, что времязависимая теория функционала плотности – TD-DFT (Time-dependent density functional theory) является расширением теории функционала плотности (DFT) и позволяет оценить возможные оптические переходы. Методом TD-DFT можно предсказать УФ спектр вещества, его максимум поглощения и получить значение силы осциллятора (f), а также значения энергий ВЗМО и НСМО. Как было показано ранее [15, 16], точность расчёта определяется выбором функционала TD-DFT, тогда как изменение базиса не сильно влияет на результаты расчётов. В данной работе для расчётов был использован базис САМ-В3LYP/6-31+G(d,p), успешно зарекомендовавший себя при расчёте характеристик аналогичных красителей с пиримидиновыми "якорными" группами [17].

Результаты квантово-химических расчётов находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными. Так, значение наиболее интенсивного максимума поглощения 301 нм для соединения **18a** практически полностью совпадает с расчётным значением 300 нм, а значения максимумов пиков в вычисленном УФ спектре красителя **18b** имеют погрешность с экспериментальными значениями, не превышающую 35 нм. В случае спектров флуоресценции расхождения в теоретических и экспериментальных значениях имеют большие значения, достигая для соединения **18a** 56 нм. Значения силы осцилляторов (f) для представленных красителей, достигающие 0.7–1.2 (в приближении САМ-В3LYP/6-31+G(d,p)), говорят о том, что эти молекулы уже имеют сильно делокализованную π -систему, но могут быть применены и дальнейшие модификации для получения более эффективных sensibilizаторов, в частности за счёт уменьшения значения энергетической щели. Этот факт согласуется и с визуальным представлением граничных орбиталей (рис. 10), полностью подтверждая существование пуш-пульных систем в молекулах.

Таким образом, в данной работе синтезированы новые пуш-пульные красители на основе карбазола и трифениламина с пиримидиновыми "якорными" группировками. Оценена возможность использования полученных красителей в качестве sensibilizаторов для sensibilizированных красителями солнечных батарей.

Расчётные значения и максимумы спектров поглощения и люминесценции в MeCN для красителей **18a,b**, вычисленные в базисе CAM-B3LYP/6-31+G(d,p)

| Соединение | $E_{\text{ВЗМО}}$, эВ | $E_{\text{НСМО}}$, эВ | E_{g} , эВ | Поглощение, λ_{max}^* , нм (<i>f</i>) | Флуоресценция, $\lambda_{\text{max}}^{**}$, нм (<i>f</i>) |
|------------|------------------------|------------------------|---------------------|--|--|
| 18a | -6.62 | -1.10 | 5.52 | 340 (0.294) | 507 (0.380) |
| | | | | 300 (0.463) | 349 (1.207) |
| | | | | 297 (0.181) | 331 (0.319) |
| | | | | 289 (0.224) | 309 (0.063) |
| | | | | 283 (0.273) | 299 (0.103) |
| | | | | 272 (0.109) | 290 (0.299) |
| | | | | 267 (0.214) | 301 (0.500) |
| 18b | -6.95 | -1.09 | 5.86 | 335 (0.382) | 503 (0.330) |
| | | | | 298 (0.063) | 327 (0.667) |
| | | | | 287 (0.130) | 326 (0.578) |
| | | | | 273 (0.087) | 316 (0.175) |
| | | | | 267 (0.214) | 301 (0.500) |
| | | | | 263 (0.035) | 292 (0.026) |
| | | | | 263 (0.035) | 292 (0.026) |

* Вычисленные в базисе CAM-B3LYP/6-31+G(d,p) значения максимумов поглощения в УФ спектре.

** Вычисленные в базисе CAM-B3LYP/6-31+G(d,p) значения максимумов испускания в спектре флуоресценции.

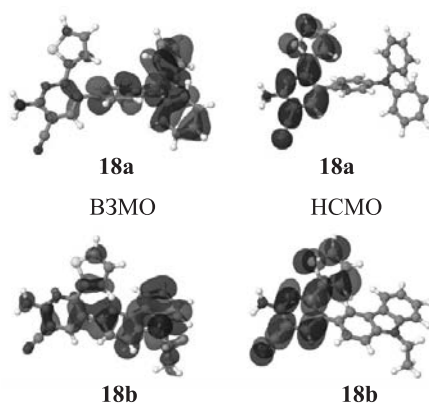


Рис. 10. Схематичное представление граничных молекулярных орбиталей ВЗМО и НСМО

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на приборе FT-IR Spectrometer Spectrum One (Perkin Elmer) в тонком слое с использованием приставки неполного внутреннего отражения. УФ спектры зарегистрированы на приборе UV-2401 PC (Shimadzu) для растворов соединений в MeCN. Спектры возбуждения и испускания записаны на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Varian). Относительный квантовый выход рассчитан по методике [18] с использованием 3–5 растворов для каждого соединения с концентрациями 10^{-6} – 10^{-7} М; для соединения **18a** при $\lambda_{\text{ex}} = 422$ нм использован как стандарт флуоресцеин в 0.1 н. растворе KOH ($\phi = 0.85$), для соединения **18b** при $\lambda_{\text{ex}} = 370$ нм – бисульфат хинина в 0.1 н. растворе KOH ($\phi = 0.55$) [19]. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance III-500 (500 и 126 МГц соответственно). В качестве внутреннего стандарта использованы остаточные сигналы протонов растворителей – CDCl_3 (δ 7.26 м. д.) и DMSO-d_6 (δ 2.49 м. д.), а также соответ-

ствующих сигналов углерода растворителей – CDCl_3 (δ 77.00 м. д.) и DMCO-d_6 (δ 39.50 м. д.). Анализ ГЖХ/МС всех образцов проведён, используя газовый хромато-масс-спектрометр Agilent GC 7890A MS 5975C Inert XL EI/CI с квадрупольным масс-спектрометрическим детектором и с кварцевой капиллярной колонкой HP-5MS, 30 м × 0.25 мм, толщина плёнки 0.25 мкм. Масс-спектры (ЭУ, 70 эВ) зарегистрированы при сканировании по полному ионному току в интервале m/z 20–1000. Газ-носитель – гелий, деление потока 1 : 50, расход через колонку 1.0 мл/мин; температура колонки: начальная 40 °С (выдержка 3 мин), программирование со скоростью 10 °С/мин до 290 °С (выдержка 20 мин), температура испарителя 250 °С, температура источника 230 °С, квадруполь 150 °С, переходной камеры 280 °С. Растворы образцов концентрацией 3–4 мг/мл приготовлены в ТГФ. Элементный анализ выполнен на автоматическом анализаторе Perkin Elmer PE-2400. Температуры плавления определены на комбинированных столиках Voetius и не исправлены.

Все микроволновые эксперименты выполнены в одномодовой микроволновой системе Discover (СЕМ, США) с рабочей частотой 2.45 ГГц и диапазоном мощности микроволнового излучения от 0 до 300 Вт. Реакции проведены в реакционной пробирке ёмкостью 10 мл с герметичной тефлоновой пробкой. Температура реакции контролировалась с применением встроенного ИК сенсора по внешней поверхности реакционного сосуда. Тетрагидрофуран и вода для микроволновых синтезов предварительно дегазированы продуванием аргона в течение 1 ч.

Флеш-хроматография выполнена с использованием силикагеля Kieselgel 60, 0.040–0.063 мм (230–400 меш). Контроль за ходом реакций и чистотой продуктов осуществлён методом ТСХ на пластинах Sorbfil, проявление – УФ излучение.

Циклическая вольтамперометрия проведена на потенциостате-гальваностате PGSTAT128N Metrohm Autolab со стандартной трёхэлектродной конфигурацией: рабочий электрод – стеклографитовый, электрод сравнения – серебряный (Ag/AgNO_3 , 0.01 М в безводном MeCN), вспомогательный электрод – стеклографитовый стержень. Потенциал электрода Ag/AgNO_3 откалиброван с использованием окислительно-восстановительной пары ферроцен–ферроцений (Fc/Fc^+), которая имеет известный окислительный потенциал 4.8 эВ. Значения ВЗМО энергии были оценены из значения начала потенциалов ($E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$) первого пика окисления в соответствии со следующим уравнением:

$$E_{\text{ВЗМО}}(\text{эВ}) = -[E_{\text{ox}}^{\text{onset}} - E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+) + 4.8],$$

где $E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+)$ (= 0.10 В) – потенциал полуволны пары Fc/Fc^+ по отношению к Ag/Ag^+ электроду.

Адсорбцию красителей на оксиде титана (IV) (99.7%, фирмы Aldrich, anatase, nanopowder, <25 nm) определяли аналогично ранее описанным методикам [3–11].

Иодид 1-метил-4-(2-тиенил)пиримидиния (13). Раствор 0.811 г (5.0 ммоль) 4-(2-тиенил)пиримидина (12) в 15 мл MeI кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 5 ч. Остатки MeI отгоняют в вакууме, промывают EtOH. Выход 1.445 г (95%), ярко-жёлтый порошок, т. пл. 264–265 °С (с разл.). Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6), δ , м. д. (J , Гц): 1.43 (3H, с, CH_3); 7.45 (1H, д, д, $J = 3.9$, $J = 4.9$, H-4 тиенил); 8.28 (1H, д, $J = 4.9$, H-5 тиенил); 8.50 (1H, д, $J = 3.9$, H-3 тиенил); 8.65 (1H, д, $J = 6.9$, H-6); 9.20 (1H, д, д, $J = 1.5$, $J = 6.9$, H-5); 9.55 (1H, с, H-2). Спектр ЯМР ^{13}C (DMCO-d_6), δ , м. д.: 43.9 (CH_3); 115.8; 130.6; 135.2; 138.4; 138.8; 151.4; 154.2; 162.5. Найдено, %: С 35.63; Н 2.93; N 9.40. $\text{C}_9\text{H}_9\text{IN}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 35.54; Н 2.98; N 9.21.

2-Амино-6-(2-тиенил)пиридин-3-карбонитрил (14). К раствору 159 мг (2.4 ммоль) малонодинитрила и 697 мкл (5.00 ммоль) триэтиламина в 10 мл EtOH добавляют 608 мг (2.0 ммоль) соли 13. Полученный раствор перемешивают при комнатной температуре в течение 2 сут. Растворитель отгоняют в вакууме, остаток подвергают хроматографированию, элюент этилацетат–гексан, 1:2. Выход 266 мг (66%), светло-жёлтый порошок, т. пл. 126–129 °С. ГЖХ: t_R 22.05 мин. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 5.23 (2H, уш. с, NH_2); 7.05 (1H, д, $J = 8.1$, H-5); 7.12 (1H, д, д, $J = 3.9$, 4.9, H-4 тиенил); 7.47 (1H, д, д, $J = 0.6$, $J = 4.9$, H-5 тиенил); 7.62 (1H, д, д, $J = 0.6$, $J = 3.9$, H-3 тиенил).

тиенил); 7.66 (1H, д, $J = 8.1$, H-4). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3) δ , м. д.: 88.7 (CN); 108.7; 116.9; 126.9; 128.3; 129.6; 141.7; 143.4; 155.1; 158.9. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 201 $[\text{M}]^+$ (100). Найдено, %: С 59.67; Н 3.50; N 20.84. $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 59.68; Н 3.51; N 20.88.

2-Амино-5-бром-6-(2-тиенил)пиридин-3-карбонитрил (15a). К раствору 201 мг (1.0 ммоль) соединения **14** в 5 мл ДМФА добавляют 196 мг (1.1 ммоль) *N*-бромсукцинимид. Полученный раствор перемешивают в течение 24 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь разбавляют водой. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. После чего подвергают хроматографированию, элюент этилацетат–гексан, 1:2. Выход 210 г (75%), светло-коричневый порошок, т. пл. 158–159 °С. ГЖХ: t_{R} 24.38 мин. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 5.20 (2H, уш. с, NH_2); 7.14 (1H, д, д, $J = 3.9$, $J = 5.1$, H-4 тиенил); 7.54 (1H, д, д, $J = 0.8$, $J = 5.1$, H-5 тиенил); 7.89 (1H, с, H-4), 8.25 (1H, д, д, $J = 0.8$, $J = 3.9$, H-3 тиенил). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 90.6 (CN); 103.1; 115.3; 123.0; 130.9; 131.1; 142.0; 146.4; 152.7; 156.5. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 279 $[\text{M}(^{79}\text{Br})]^+$ (100), 281 $[\text{M}(^{81}\text{Br})]^+$ (100). Найдено, %: С 42.77; Н 2.20; N 14.84. $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{BrN}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 42.87; Н 2.16; N 15.00.

Синтез 2-амино-5-(гет)арил-6-(2-тиенил)пиридин-3-карбонитрилов 18a,b (общая методика). Раствор 207 мг (1.50 ммоль) K_2CO_3 в 4 мл H_2O добавляют к смеси 140 мг (0.50 ммоль) бромпиридина **15a**, 4-(дифениламино)фенилбороновую кислоту (**16**) или пинаколиновый эфир 9-этил-9*H*-карбазолил-3-бороновой кислоты (**17**) (0.6 ммоль) и 58 мг (0.05 ммоль) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ в 3 мл ТГФ. Полученную реакционную смесь облучают 30 мин микроволновым излучением при 155 °С (250 Вт), растворитель отгоняют в вакууме, остаток делят на силикагеле, элюент этилацетат–гексан, 1: 2.

2-Амино-5-[4-(дифениламино)фенил]-6-(2-тиенил)пиридин-3-карбонитрил (18a). Выход 140 мг (63%), ярко-жёлтый порошок, т. пл. 86–88 °С. ГЖХ: t_{R} 64.68 мин. ИК спектр (DRA), ν , cm^{-1} : 2217 (CN). УФ спектр (MeCN), λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$): 301 (4.48). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 5.20 (2H, уш. с, NH_2); 6.88–6.92 (2H, м, H Ph, H-4 тиенил); 7.02–7.18 (6H, м, H Ph, H-3 тиенил); 7.25–7.32 (8H, м, H Ph); 7.37 (1H, д, д, $J = 1.6$, $J = 4.6$, H-5 тиенил); 7.60 (1H, с, H-4). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 88.9 (CN); 116.7; 123.2; 123.3 (2C); 123.4; 123.6; 124.6; 124.7; 124.8 (2C); 125.2; 126.6; 126.7; 127.6; 129.4; 129.6; 130.0; 130.3; 130.5; 131.7; 143.1; 143.8; 147.4; 147.8; 152.9; 157.1. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 444 $[\text{M}]^+$ (100). Найдено, %: С 75.52; Н 4.77; N 12.55. $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 75.65; Н 4.53; N 12.60.

2-Амино-5-(9-этил-9*H*-карбазол-3-ил)-6-(2-тиенил)пиридин-3-карбонитрил (18b). Выход 158 мг (80%), жёлтый порошок, т. пл. 198–199 °С. ГЖХ: t_{R} 53.62 мин. ИК спектр (DRA), ν , cm^{-1} : 2213 (CN). УФ спектр (MeCN), λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$): 239 (4.64), 265 (4.50), 289 (4.45), 356 (4.02), 370 (4.03). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.53 (3H, т, $J = 7.2$, NCH_2CH_3); 4.45 (2H, к, $J = 7.2$, NCH_2); 5.25 (2H, уш. с, NH_2); 6.68–6.70 (1H, м, H-3 тиенил); 6.73–6.75 (1H, м, H-4 тиенил); 7.25–7.32 (2H, м, H Ar); 7.35 (1H, д, д, $J = 1.2$, $J = 8.2$, H Ar); 7.44–7.56 (3H, м, H Ar, H-5 тиенил); 7.71 (1H, с, H-4 пиридил); 8.04 (1H, с, H Ar); 8.09 (1H, д, $J = 7.9$, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 13.9 (CH_3); 37.7 (CH_2); 88.7 (CN); 108.7; 108.8; 116.8; 119.2; 120.6; 121.3; 122.7; 123.4; 126.1 (2C); 127.1; 127.7; 128.9; 129.4; 130.2; 139.6; 140.4; 143.4; 144.3; 153.1; 157.1. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 394 $[\text{M}]^+$ (100). Найдено, %: С 73.12; Н 4.61; N 14.05. $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 73.07; Н 4.60; N 14.20.

Рентгеноструктурные исследования соединений 14, 15 выполнены на автоматическом четырёхкружном дифрактометре Xcalibur S с CCD-детектором по стандартной процедуре (λMoK , графитовый монохроматор, ω -сканирование с шагом 1°, 295(2) К). Кристаллы соединений **14** и **15** получены из смеси ацетон–гексан, 1:2. Анализ соединения **14** проведён для обломка кристалла 0.24×0.18×0.10 мм. Поправка на поглощение не вводилась из-за её малости (μ 0.308 mm^{-1}). Кристалл моноклинный, пространственная группа симметрии $P2_1/n$. Параметры элементарной ячейки: a 12.7798(11), b 10.6117(8), c 14.2106(13) Å; β 106.915(8)°; V 1843.8(3) Å³; Z 8; $d_{\text{выч}}$ 1.450 г/см³. На углах $2.69 \leq \theta \leq 26.36$ измерено 3599 отражений (R_{int} 0.0516) из

них 1430 с $I > 2\sigma(I)$. Структура расшифрована и уточнена с использованием пакета программ SHELXTL [20] методом полноматричного МНК по F^2 . Неводородные атомы включены в модель в анизотропном приближении. Атомы водорода групп СН локализованы по пикам пространственного распределения электронной плотности и включены в уточнение в изотропном приближении по модели "наездник" с зависимыми тепловыми параметрами, протоны групп NH уточнялись независимо в изотропном приближении. Окончательные параметры уточнения: R_1 0.0437, wR_2 0.0808 (по $I > 2\sigma(I)$), R_1 0.1326, wR_2 0.0882 (по всем отражениям) при факторе добротности S 1.000. Пики максимума и минимума остаточной электронной плотности Δe 0.575/–0.263 $e \cdot \text{Å}^{-3}$.

Анализ соединения **15** проведён для жёлтого игольчатого кристалла 0.20×0.10×0.05 мм. Поправка на поглощение введена аналитически по модели многогранного кристалла (μ 4.168 мм^{-1}). Кристалл моноклинный, пространственная группа симметрии $P2_1/c$. Параметры элементарной ячейки: a 3.8921(3), b 11.5047(6), c 22.968(3) Å ; β 91.965(8)°; V 1027.86(15) Å^3 ; Z 4; $d_{\text{выч}}$ 1.810 г/см^3 . На углах $3.29 \leq \theta \leq 33.56$ измерено 3714 отражений (R_{int} 0.0300), из них 1940 с $I > 2\sigma(I)$. Структура расшифрована и уточнена с использованием пакета программ SHELXTL [20] методом полноматричного МНК по F^2 . Неводородные атомы включены в модель в анизотропном приближении. Атомы водорода локализованы по пикам пространственного распределения электронной плотности и включены в уточнение по модели "наездник" с зависимыми от родительских атомов изотропными тепловыми параметрами. Окончательные параметры уточнения: R_1 0.0321, wR_2 0.0824 (по $I > 2\sigma(I)$), R_1 0.0802, wR_2 0.0862 (по всем отражениям) при факторе добротности S 1.007. Пики максимума и минимума остаточной электронной плотности Δe 0.538/–0.489 $e \cdot \text{Å}^{-3}$.

Результаты рентгеноструктурного исследования соединений **14**, **15** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депоненты CCDC 998611 и CCDC 998612 соответственно).

Для квантово-химических расчётов использована программа Gaussian 09 [21]. На первом шаге поиск равновесной геометрии для выбранных моделей проводился в приближении DFT с использованием базиса САМ-В3LYP/6-31+G(d,p). Истинность локального минимума была подтверждена отсутствием отрицательных собственных значений Гауссиана. Структуры соединений оптимизированы в тех же приближениях с учётом влияния растворителя посредством использования модели поляризованного континуума. В качестве растворителя выбран MeCN, который использовался и для регистрации УФ спектров. Оценка энергий вертикальных переходов поглощения проводилась с использованием точечных расчётов методом TD-DFT на основе оптимизированной геометрии.

Работа выполнена в рамках Программ УрО РАН 12-П-3-1014, 12-Т-3-1025, 12-Т-3-1031, грантов РФФИ 13-03-96049-р_урал_a, 13-03-12434 офу_m2, 13-03-90606-Арм_a и 14-03-31040-мол_a и при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант МК-3939.2014.3), а также при поддержке правительства Свердловской области.

Авторы выражают благодарность М. Л. Исенову за выполнение РСА одного из соединений. Ю. О. Субботина выражает благодарность CompuTe Canada – "Calcul Canada and West Grid" (Канада) за предоставление компьютерных ресурсов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. O'Regan, М. Grätzel, *Nature*, **353**, 737 (1991).
2. А. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Kloo, Н. Pettersson, *Chem. Rev.*, **110**, 6595 (2010).
3. Y. Ooyama, T. Nagano, S. Inoue, I. Imae, K. Komaguchi, J. Ohshita, Y. Narima, *Chem. Eur. J.*, **17**, 14837 (2011).

4. Y. Ooyama, S. Inoue, T. Nagano, K. Kushimoto, J. Ohshita, I. Imae, K. Komaguchi, Y. Harima, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **50**, 7429 (2011).
5. Y. Ooyama, Y. Harima, *Chem. Phys. Chem.*, **13**, 4032 (2012).
6. Y. Ooyama, N. Yamaguchi, I. Imae, K. Komaguchi, J. Ohshita, Y. Harima, *Chem. Commun.*, **49**, 2548 (2013).
7. Y. Harima, T. Fujita, Y. Kano, I. Imae, K. Komaguchi, Y. Ooyama, J. Ohshita, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 16364 (2013).
8. J. Lu, X. Xu, Z. Li, K. Cao, J. Cui, Y. Zhang, Y. Shen, Y. Li, J. Zhu, S. Dai, W. Chen, Y. Cheng, M. Wang, *Chem. Asian J.*, **8**, 956 (2013).
9. Y. Ooyama, Y. Hagiwara, T. Mizumo, Y. Harima, J. Ohshita, *New J. Chem.*, **37**, 2479 (2013).
10. Y. Ooyama, T. Sato, Y. Harima, J. Ohshita, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 3293 (2014).
11. J. Mao, D. Wang, S.-H. Liu, Y. Hang, Y. Xu, Q. Zhang, W. Wu., P.-T. Chou, J. Hua, *Asian J. Org. Chem.*, **3**, 153 (2014).
12. А. Ю. Тесленко, С. Г. Лесогорова, Н. П. Бельская, Ю. О. Субботина, *Бутлеровские сообщения*, **32**, № 12, 46 (2012).
13. E. V. Verbitskiy, E. M. Cheprakova, P. A. Slepukhin, M. I. Kodess, M. A. Ezhikova, M. G. Pervova, G. L. Rusinov, O. N. Chupakhin, V. N. Charushin, *Tetrahedron*, **68**, 5445 (2012).
14. Г. Г. Данагулян, *XTC*, 1445 (2005). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **41**, 1205 (2005).]
15. D. Jacquemin, E. Bremond, A. Planchat, I. Ciofini, C. Adamo, *J. Chem. Theory Comput.*, **7**, 1882 (2011).
16. A. Charaf-Eddin, A. Planchat, B. Mennucci, C. Adamo, D. Jacquemin, *J. Chem. Theory Comput.*, **9**, 2749 (2013).
17. E. V. Verbitskiy, E. M. Cheprakova, J. O. Subbotina, A. V. Schepochkin, P. A. Slepukhin, G. L. Rusinov, V. N. Charushin, O. N. Chupakhin, N. I. Makarova, A. V. Metelitsa, V. I. Minkin, *Dyes and Pigments*, **100**, 201 (2014).
18. A. T. R. Willwams, S. A. Winfield, J. N. Miller, *Analyst*, **108**, 1067 (1983).
19. C. A. Parker, *Photoluminescence of Solutions: With Applications to Photochemistry and Analytical Chemistry*, Elsevier, New York, 1968.
20. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **A64**, 112 (2008).
21. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato,; X. Li, H. P. Hratchian,; A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N. J. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision C.01*, Gaussian, Inc., Wallingford, 2009.

¹ Институт органического синтеза
им И. Я. Постовского УрО РАН,
ул. С. Ковалевской, 22 / Академическая, 20,
Екатеринбург 620041, Россия

Поступило 23.04.2014

² Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург 620002, Россия
e-mail: verbitsky@ios.uran.ru