

Г. Г. Абашев\*, А. Ю. Бушуева, Е. В. Шкляева<sup>а</sup>

**N-ЗАМЕЩЕННЫЕ 2,5-ДИ(2-ТИЕНИЛ)ПИРРОЛЫ:  
ПРИМЕНЕНИЕ, ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА  
И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ**

(ОБЗОР)

В обзоре описаны методы синтеза замещенных 2,5-ди(2-тиенил)пирролов, рассмотрены различные аспекты их использования. Основной акцент сделан на электрохимическом поведении этих соединений, возможности их электрохимической полимеризации и применения в качестве мономеров для получения проводящих полимеров – компонентов для молекулярной электроники.

**Ключевые слова:** 2,5-ди(2-тиенил)пиррол, сопряженные полимеры, тиенил-пиррол-сополимеры, электрохимические свойства, гетероциклический синтез, электрополимеризация.

Проводящие органические полимеры (CP или *conducting polymers*) привлекают пристальное внимание академических и промышленных исследовательских центров. Уникальные электрофизические и оптические свойства, присущие этим соединениям, позволяют использовать их в разных областях науки и техники, например, получать на их основе антистатические и антикоррозионные покрытия, биоэлектрохимические сенсоры, искусственные "мускулы" и "электронные носы", аккумуляторные батареи и транзисторы, светодиоды, прозрачные материалы для электродов и т. д., см., например, [1–6]. Наибольшее внимание исследователей уделяется трем группам проводящих полимеров – политиофенам [7, 8], полипирролам [9–11] и полианилинам [12]. В этой группе особенно выделяется полианилин из-за своей способности образовывать технологические образцы по относительно низкой цене и в больших количествах. Однако, поскольку в основной цепи такого полимера встречаются бензидиновые фрагменты, которые при старении полимера могут выделять достаточно токсичные вещества (канцерогены), многие исследовательские и промышленные группы ограничивают свои работы в этом направлении полимерной химии. Среди проводящих полимеров полипиррол представляет особый интерес благодаря высокой проводимости, стабильности в окисленном состоянии, интересным редокс-свойствам. Привлекают также простота и доступность получения исходных мономеров – пирролов [10]. Исходный сопряженный полимер обладает проводимостью от  $10^{-10}$  до  $10^{-5}$  См/см (ширина запрещенной зоны 4 эВ), введение в его молекулу противоионов (допирование) ведет к повышению проводимости

\* Здесь и далее в номере фамилия автора, с которым следует вести переписку, отмечена звездочкой.

во много раз, при этом полимер может вести себя как полупроводник (ширина запрещенной зоны  $\leq 2.5$  эВ) или металл [9, 13]. В свою очередь, политиофены могут обладать высокой проводимостью (ширина запрещенной зоны от 1.0–1.2 до 0.58 эВ), кроме того, они более стабильны. Поэтому вызывает интерес получение проводящих полимерных соединений, содержащих одновременно и тиофеновые, и пиррольные фрагменты. Существуют три варианта для решения этой задачи: 1) получение сополимеров тиофена и пиррола из смеси соответствующих мономеров; 2) получение сополимеров на основе пиррола и би- или  $\alpha$ -тертиофенов; 3) получение мономеров, включающих в свою структуру одновременно оба гетероцикла, и последующая полимеризация [2]. Для полимеризации мономеров можно использовать как химические, так и электрохимические методы. Согласно литературным данным, первый метод удобен, особенно при использовании химического окисления. В этом случае можно получать полимеры, содержащие соизмеримое в процентном отношении количество серы и азота [14]. При использовании электрохимических методов полимеризации основным препятствием для применения первого подхода (то есть электрополимеризации смеси мономеров тиофенового и пиррольного ряда) служит большая разность потенциалов электрохимического окисления этих гетероциклов (пиррол  $E_p^{ox} = 0.8$  В, тиофен  $E_p^{ox} = 1.5$  В [15, 16]\*). Электрохимические методы считаются более предпочтительными для получения органических полимеров, в первую очередь, потому что они позволяют лучше контролировать толщину и морфологию получаемых пленок. В результате совместной полимеризации смеси гетероциклов 1:1 получают полимеры, содержащие очень низкий процент тиофеновых фрагментов. С целью избежания этого понижают концентрацию пиррола в смеси (иногда до соотношения 100 : 1), а полимеризацию проводят в интервале 1.37–2.07 В [15]. Проводимость в этом случае составляет от 0.15 (богатые тиофеном образцы) до 44 См/см (богатые пирролом образцы) [17]. В связи с этим в настоящее время очень активно разрабатывается третий вариант, то есть получение готовых тиофенпирролсодержащих мономеров (например **1**, **2**) и их последующая полимеризация, как химическая, так и электрохимическая. В 1986 г. с помощью электрополимеризации 2-(2-тиенил)пиррола (**1**) был впервые синтезирован поли[2-(2-тиенил)пиррол] (**поли-1**) [18, 19]. Полученные в результате полимеризации пленки обладали проводимостью 3.3 См/см (в случае их допирования бисульфат-анионами) [18, 20]. Перспективным направлением развития области проводящих органических полимеров являются синтез и изучение свойств замещенного и незамещенного тригетероцикла **2** [21–23].

\* Относительно насыщенного хлорсеребряного электрода; здесь и далее:

$E_p^{ox} \equiv E_{pa} \equiv E_{p,a} \equiv E_a \equiv E_p^a$  – потенциал анодного пика;

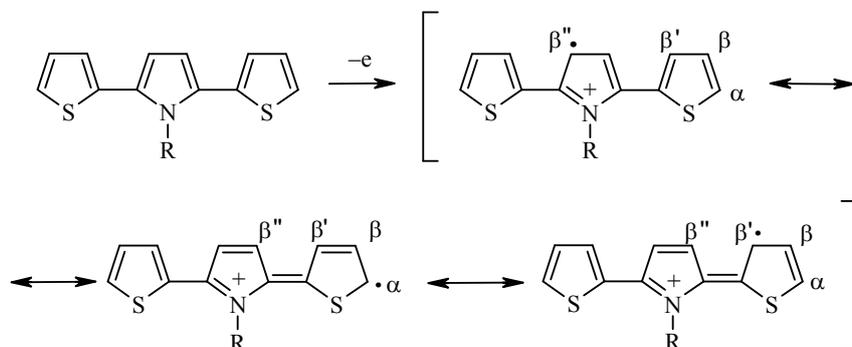
$E_p^{red} \equiv E_{pc} \equiv E_{p,c} \equiv E_c$  – потенциал катодного пика (в обзоре сохранены сокращения, использованные авторами работ);

$E_{1/2} \equiv E_{p1/2}$  – потенциал полуволны;  $E_{onset}$  – потенциал начала полимеризации;

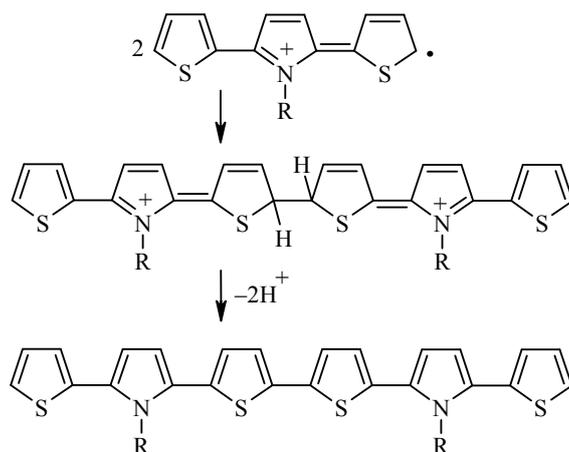
ВЭ – вспомогательный электрод, РЭ – рабочий электрод, ЭС – электрод сравнения, СЭС – стандартный электрод сравнения (каломельный).



тах [29–31], в которых постулируется существование трех резонансных структур катион-радикала, образованного на основе молекулы N-R-замещенного 2,5-(2-тиенил)пиррола с локализацией положительного заряда на атоме азота пиррольного фрагмента молекулы, а свободного электрона – на  $\alpha$ -,  $\beta'$ - и  $\beta''$ -атомах углерода.



Сшивание этих катион-радикалов приводит к образованию либо линейной структуры ( $\alpha$ - $\alpha$ -сочетание), либо разнообразных разветвленных структур ( $\alpha$ - $\beta'$ ;  $\alpha$ - $\beta''$ ;  $\beta''$ - $\beta''$ ;  $\beta'$ - $\beta'$ ;  $\beta'$ - $\beta''$ ). Соотношение между такими структурами определяет свойства получаемого полимера. Согласно исследованиям [31–33], такая димеризация протекает с образованием протонированного димера, тогда как взаимодействие между катион-радикалом и нейтральным мономером незначительно. Получаемый протонированный димер должен для продолжения роста цепи потерять два протона; как показали многочисленные исследования, этот процесс протекает медленнее, чем процесс образования связи C–C [30, 31, 33], то есть вначале происходит образование новой связи C–C за счет спаривания двух катион-радикалов, а уже затем протекает процесс депротонирования.



Проводимость пленок на основе мономера **2** существенно зависит от

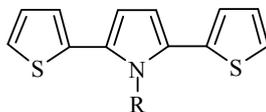
характера заместителей в положениях 1 и 3 пиррольного цикла. Так, полученный в хлористом метиле N-метилзамещенный ( $R^1 = H$ ) поли-(тиенилпиррол) обладает проводимостью  $2.4 \times 10^{-3}$  и  $2.7 \times 10^{-2}$  См/см при допировании  $NOSbF_6$  и  $NOPF_6$  соответственно [34]. Проводимость полученных электрополимеризацией полимеров, содержащих N-октил- и N-гексилзаместители и незамещенное положение 3, составила 10 См/см [23].

При изучении пространственного влияния заместителей (Me, Et, *i*-Pr, гептил, октил) при атоме азота на оптические и электрохимические свойства получаемых сополи(тиенилпирролов) было установлено, что при увеличении пространственных препятствий, создаваемых этими группами, происходит отклонение от плоскостного строения тримера [21–23]. Это находит отражение в значениях потенциалов окисления мономеров и минимумов поглощения, как исходных мономеров, так и получаемых полимеров (табл. 1).

Авторами работ [35–37] синтезирована и исследована большая группа 3-замещенных 2,5-ди(2-тиенил)пирролов для получения на их основе проводящих пирролсодержащих политиофенов. Для синтеза замещенных 2,5-ди(2-тиенил)пирролов ими были использованы разные синтетические подходы (I–III).

Т а б л и ц а 1

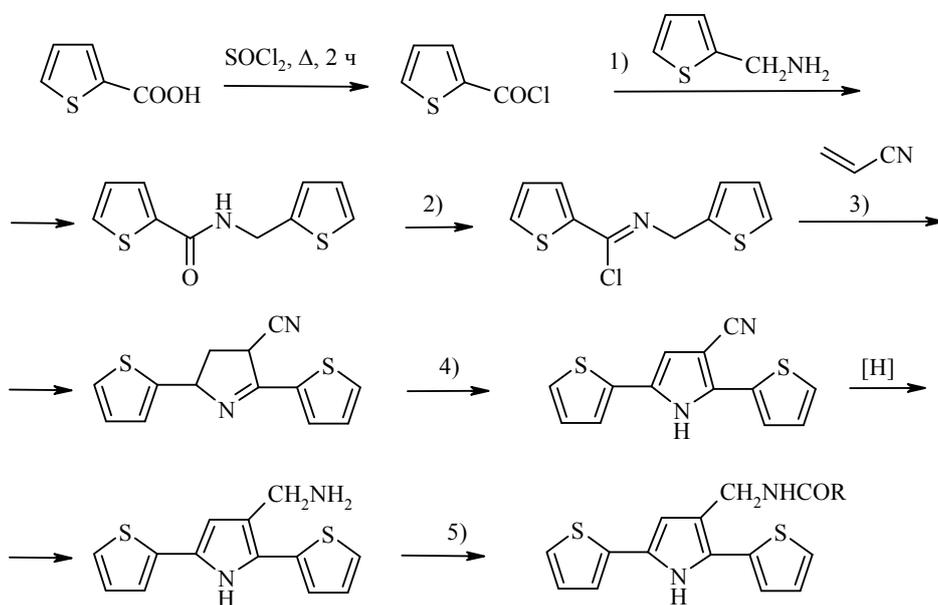
Электрохимические и оптические характеристики полученных N-алкилдитиенилпирролов [22]



R	$E_{p,a}$ , В*	$h\nu_{min}$ , эВ	
		мономер	полимер
H	0.620	3.65	2.62
Me	0.685	3.89	2.98
Et	0.706	3.97	3.02
$C_7H_{15}$	0.712	3.92	3.18
$C_{18}H_{37}$	0.738	3.94	–
<i>i</i> -Pr	0.807	4.13	3.42

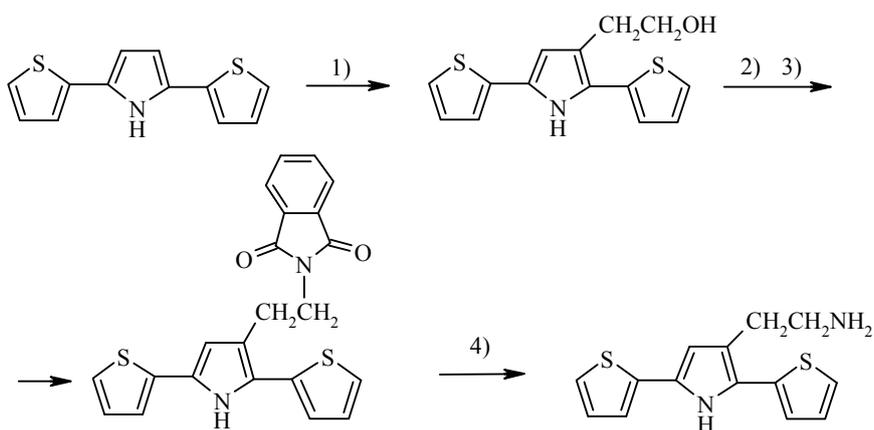
\* Относительно насыщенного хлорсеребряного электрода.

## I



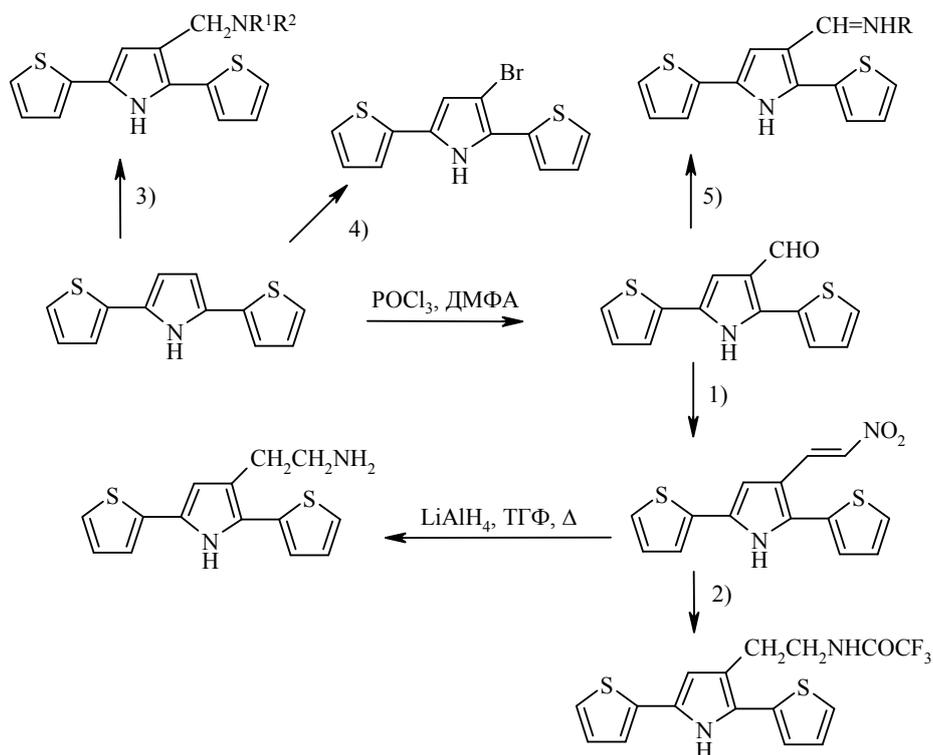
1)  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{Et}_3\text{N}$ ; 2)  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $0^\circ\text{C}$ , ДМФА; 3)  $-30^\circ\text{C}$ , диазабициклононен;  
4)  $\text{Pd/C}$ ,  $\text{Ph}_2\text{O}$ ,  $195^\circ\text{C}$ , 5 ч; 5)  $\text{RCOCl}$ ;  $\text{R} = \text{CF}_3$ ,  $-(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{Me}$ ,  $-(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$  и др.

## II



1)  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{BuMgBr}$ ,  $0^\circ\text{C}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ; 2)  $\text{MeSO}_2\text{Cl}$ ,  $\text{Et}_3\text{N}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $0^\circ\text{C}$ , Ar;  
3)  $40^\circ\text{C}$ , 12 ч, фталимид калия; 4)  $\text{NH}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{EtOH}$ , 3 ч,  $\Delta$ , 1 н.  $\text{HCl}$

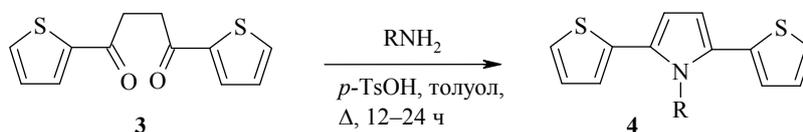
III (реакции электрофильного замещения) [36]



- 1)  $\text{MeNO}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{OAc}$ ; 2)  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Et}$ ,  $(i\text{-Pr})_2\text{NEt}$ ,  $\text{CHCl}_3$ ; 3)  $(\text{CH}_2\text{O})_x$ ,  $\text{R}^1\text{R}^2\text{NH}$ ;  
4) N-бромсукцинимид, ТГФ,  $0^\circ\text{C}$ ; 5)  $\text{RNH}_2$ ,  $\text{MeOH}$

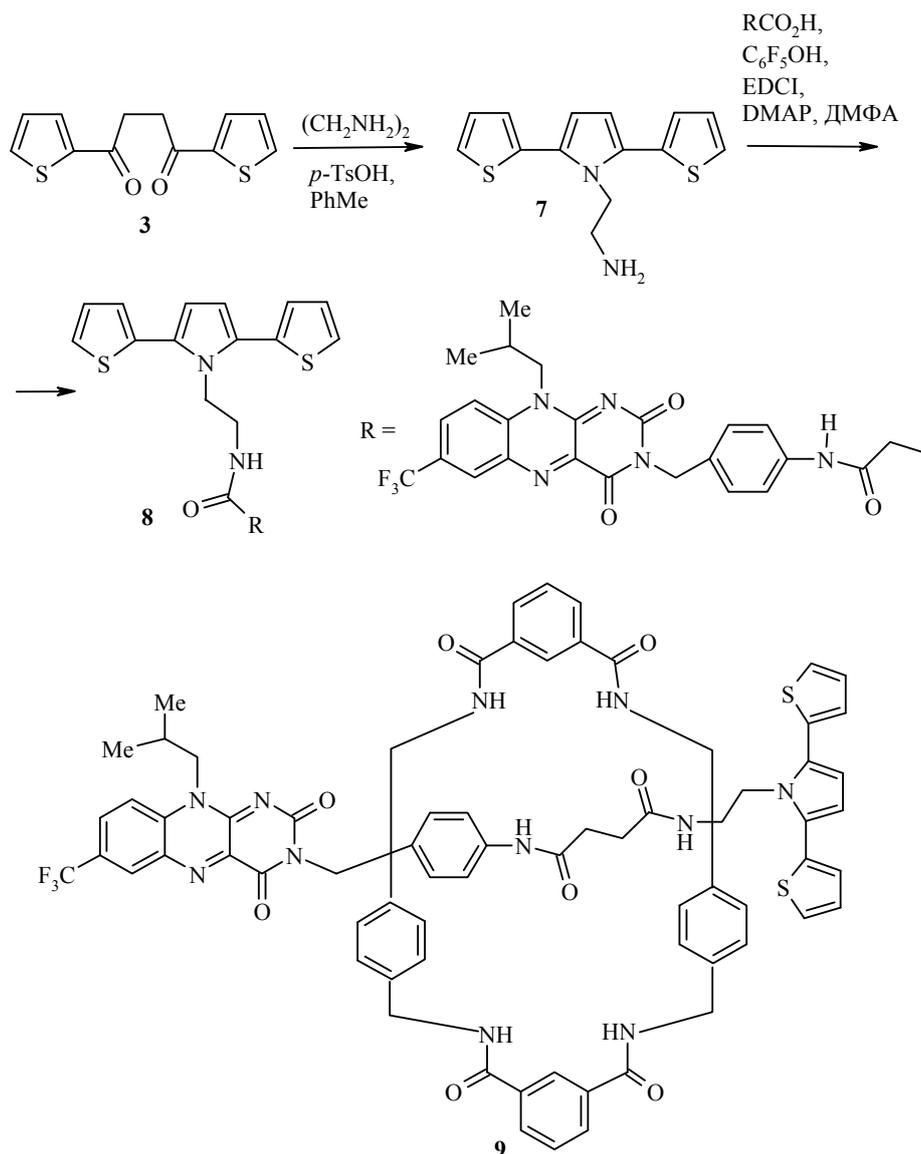
Найдено, что проводимость полученных соединений составляет от  $10^{-3}$  до  $5 \times 10^{-2}$  См/см в зависимости от заместителя в положении 3 пиррольного цикла.

В большом количестве работ, направленных на изучение N-замещенных 2,5-ди(2-тиенил)пирролов 4, для получения этих тригетероциклов был использован синтез Паалы–Кнорра, в котором основным исходным соединением служил 1,4-ди(2-тиенил)бутандион-1,4 (3), реагирующий с соответствующими аминами.

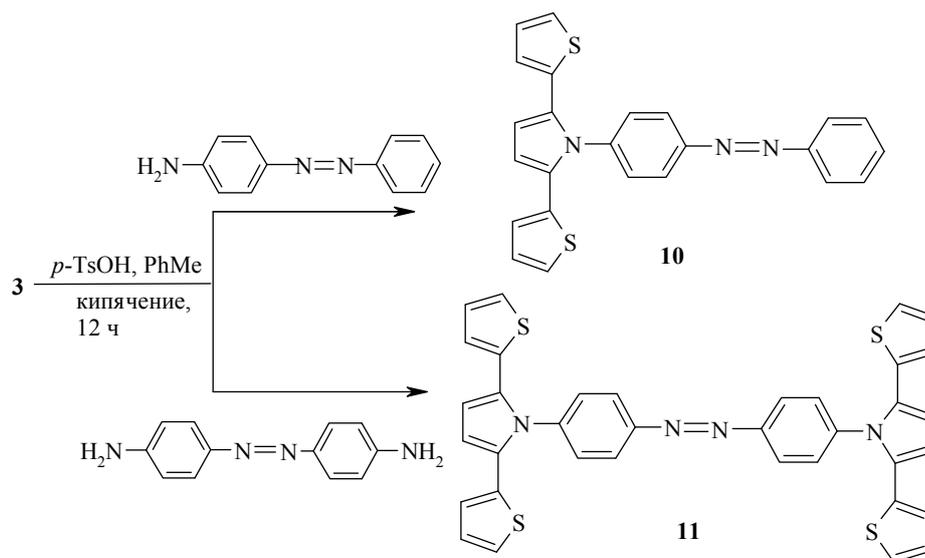


Характер заместителя в используемом амине определяется поставленными перед исследованием целями. Так, в работе [38] описано получение N-(6-меркаптогексил)-2,5-ди(2-тиенил)пиррола, синтезированного взаимодействием дикетона 3 с 6-аминогексан-1-олом в присутствии уксусной

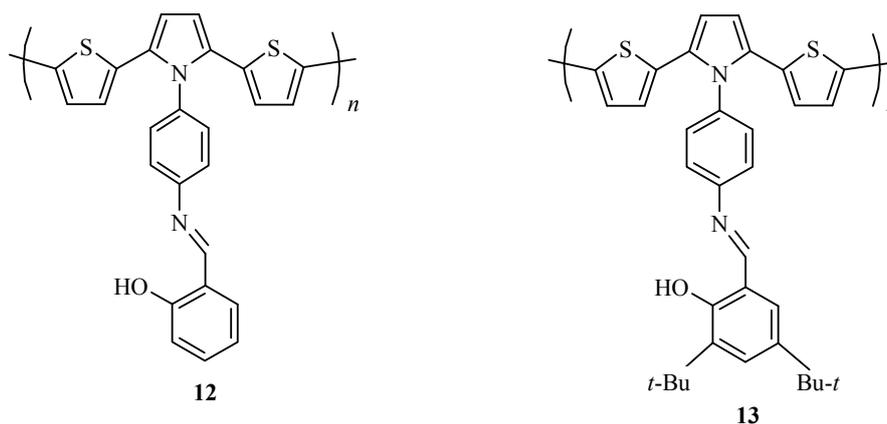




В работе [41] были получены 2,5-ди(2-тиенил)пирролы **10** и **11**, содержащие при атоме азота фрагменты диазобензола, в которых основная цепь и заместитель в боковой цепи находятся в сопряжении. Предполагалось, что свойства, присущие основной цепи, можно было бы менять с помощью свойств азогрупп боковой цепи, например, посредством УФ облучения. Изучено электрохимическое поведение мономеров и полученных на их основе полимеров. Было показано, что окисление мономеров **10** и **11** на платиновом электроде начинается при 0.6 В (*vs* Ag/Ag<sup>+</sup>). Оптимальный потенциал полимеризации составил 0.65 В (*vs* Ag/Ag<sup>+</sup>). Основанные на них полимеры окисляются при более низких потенциалах –  $E_{\text{pa}} = 0.30$  (для **поли-10**) и  $E_{\text{pa}} = 0.36$  В (для **поли-11**).

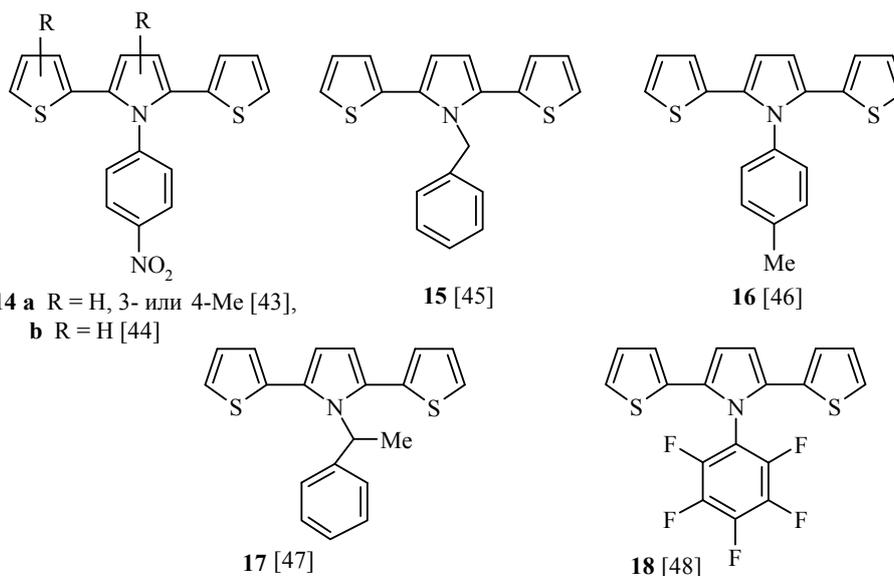


Свойства и способ получения соединений **12**, **13**, обладающих, как и соединения **10**, **11**, сопряженными между собой основной и боковой цепями, были описаны в работе [42].



Полученные соединения относятся к полностью сопряженным структурам, в которых в качестве заместителей присутствуют фотохромные группы. Было показано, что 2,5-ди(2-тиенил)пирролы **12** и **13** электрополимеризуются с образованием электроактивных пленок. Кроме того, было найдено, что эти соединения электрохромны и меняют свою окраску с желтой (в неокисленном состоянии) на светло-зеленую (при низких степенях окисления). При полном окислении соединения приобретают темную серо-голубую окраску.

Опираясь на метод Пааля–Кнорра, авторы работ [43–48] синтезировали и исследовали N-замещенные 2,5-ди(2-тиенил)пирролы **14–18**. Соединение **15** было получено ранее с использованием того же синтетического подхода [49], его кристаллическая структура описана в работе [50].



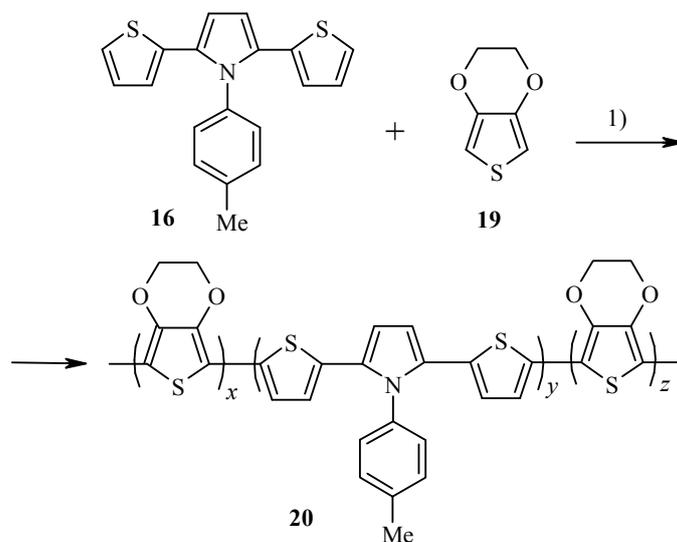
Синтез и исследование соединения **15** представляли интерес, так как несколько ранее [47] был синтезирован и заполимеризован гомолог этого гетероцикла **17**, в котором при атоме азота находится разветвленная  $\alpha$ -метилбензильная группа. Химическая полимеризация этого соединения привела к получению растворимого практически во всех органических растворителях полимера, средняя молекулярная масса которого составила  $3.29 \times 10^3$  (использована гель-проникающая хроматография). Проведена также электрохимическая полимеризация этого гетероцикла в потенциостатических условиях (ацетонитрил,  $\text{NaClO}_4/\text{LiClO}_4$ , 0.1 моль/л).

Гетероцикл **14b**, содержащий *n*-нитрофенильную группу [44], был полимеризован химическим методом под действием  $\text{FeCl}_3$  в инертной атмосфере в нитрометане. После завершения смешивания реагентов реакция заканчивалась в течение 5 мин с образованием соединения **поли-14b** в виде темносинего вещества. Кроме того, была проведена электрохимическая полимеризация *N*-(*n*-нитрофенил)-2,5-ди(2-тиенил)-пиррола (**14b**) при 0.40–0.98 В и скорости сканирования 500 мВ/с. В качестве электролита были использованы растворы перхлоратов лития и натрия в ацетонитриле ( $c = 0.1$  моль/л). Анодом служили платиновая проволока или стеклянная пластинка, покрытая индий-оловооксидом (ИТО). При проведении циклической вольтамперометрии это соединение также, как и гетероцикл **14a**, содержащий метильные группы [43], демонстрирует два пика окисления ( $E_a^1 = 0.88$ ,  $E_a^2 = 1.10$  В) и один пик восстановления ( $E_c = 0.66$  В). Эти значения намного выше определенных в этих же условиях данных циклической вольтамперометрии, полученных для незамещенного *N*-(*n*-нитрофенил)-2,5-ди(2-тиенил)пиррола (**14b**):  $E_a^1 = 0.55$ ,  $E_a^2 = 0.76$ ,  $E_c = 0.28$  В [44]. Показано также, что электроактивность гетероцикла **14a** увеличивается с ростом скорости сканирования и достигает максимального значения при 500 мВ/с. Кроме того, изменение скорости сканирования приводит к изменению цвета получаемой пленки от желто-оранжевого (низкая скорость изменения  $E$ ) до зеленоватого (высокая скорость изменения  $E$ ).

Проведена также химическая и электрохимическая полимеризация синтезированного этими же авторами гетероцикла **18**, содержащего при атоме азота перфторированное бензольное кольцо [48]. В результате химической полимеризации синтезирован растворимый в органических растворителях полимер. Потенциостатической полимеризацией соединения **18** получен нерастворимый полимер, свойства которого изучались методами цикловольтамперометрии, ИК спектроскопии Фурье, сканирующей электронной микроскопии; проведены спектроскопические исследования характеристик полученного полимера в видимой и ультрафиолетовой областях спектра.

При одновременном использовании поли[3,4-(этилендиокси)тиофена] (**поли-19**), на основе которого уже были получены органические светодиоды, и соединений **поли-14b** [44] или **поли-17** [47] изготовлены электрохромные устройства. Были изучены спектроэлектрохимия этих устройств, возможности электрохромного переключения, а также их стабильность. Показано, что эти устройства обладают хорошим временем переключения, высокой контрастностью и оптической памятью.

При совместной полимеризации 3,4-(этилендиокси)тиофена (**19**) и 2,5-ди(2-тиенил)пиррола **16** были электрохимически получены сополимеры **20** [51]. Циклические вольтамперограммы четко зафиксировали образование сополимера **20**, для которого  $E_{p,a} = +0.17$ , а  $E_{p,c} = -0.88$  В, тогда как для исходных мономеров **16** и **19**:  $E_{p,a} = +0.71$ , а  $E_{p,c} = -0.21$  (для **16**) и  $E_{p,a} = +0.43$ , а  $E_{p,c} = +0.30$  В (для **19**).



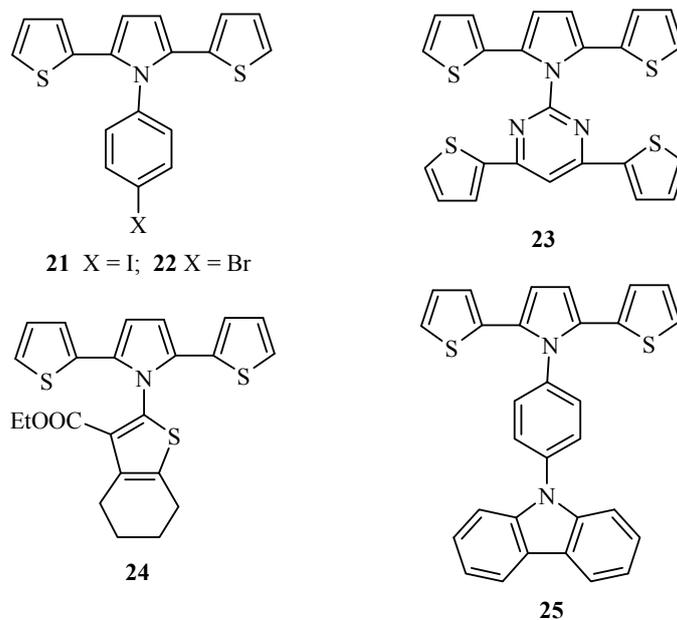
1)  $\text{LiClO}_4/\text{NaClO}_4$ , 0.1 моль/л, MeCN; Pt – рабочий электрод; Ag/Ag<sup>+</sup> – электрод сравнения; ~20 °С, азот,  $E = -1.0 - +1.5$  В

Выполнена сополимеризация этилендиокситиофена **19** с фторсодержащим дитиенилпирролом **18** [52]. Полученный в результате сополимер проявляет мультихромизм во всей видимой области. На основе этого сополимера создано электрохромное устройство строения ИТО/сополимер/электролит-гель/полиэтилендиокситиофен (PEDOT)/ИТО.

В работе [53] описан синтез 2,3'-диметил-4'-[2,5-ди(2-тиенил)пиррол-1-ил]азобензола (соединения, аналогичного по структуре вышеописанному 2,5-ди(2-тиенил)пирролу **10**) и электрохимическое получение сополимера этого гетероцикла и этилендиокситиофена **19**. Пленка полученного сополимера устойчива, обладает высокой проводимостью 13 См/см, для сравнения проводимость полиэтилендиокситиофена составляет 19 См/см. Эта пленка электрохромна: она окрашена в малиновый цвет в нейтральном состоянии и становится прозрачно-голубой при окислении. В работе показано, что можно получать пленку заданной толщины.

Другим примером сополимеризации замещенного дитиенилпиррола служит полимеризация N-(*n*-нитрофенил)-2,5-ди(2-тиенил)пиррола в присутствии чистого пиррола [54]. В работе исследована иммобилизация инвертазы в матрице полученных сополимеров, которые использовались в виде пленок на платиновой пластинке.

По методике, близкой к методике, описанной в работах [43–48], группой под руководством Г. Г. Абашева были получены соединения **21–24** [55, 56]:



Гетероцикл **23**, содержащий в своем составе 4 тиофеновых кольца, полимеризуется легче всего, хотя пик образования катион-радикала в выбранных условиях имеет довольно высокое значение ( $E_a = 0.89$ ,  $E_{\text{onset}} \sim 0.7$  В). У соединения **24** с остатком тиофена Гевальда образование катион-радикала происходит при существенно более низком значении потенциала,  $E_a = 0.65$  В, но полимеризация этого гетероцикла происходит не активно. Полученные в результате пленки имели окраску от зеленой до синей.

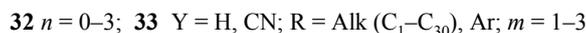
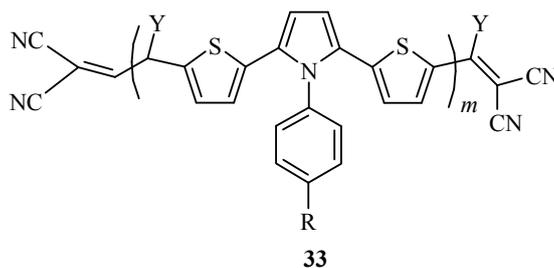
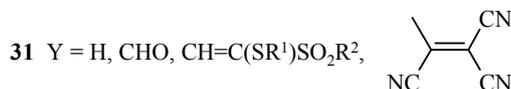
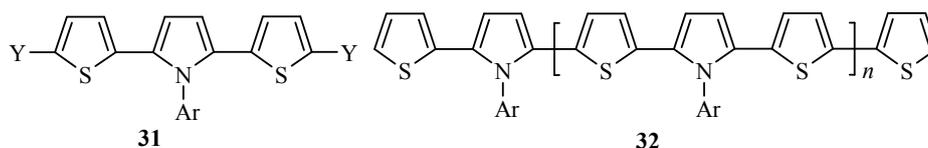


В работе [56] приведены синтез и кристаллическая структура дитиенилпиррола **23**. При взаимодействии дитиенилпиррола **22** с карбазолом в присутствии поташа и порошкообразной меди в среде нитробензола при кипячении в течение 24 ч был синтезирован новый гетероцикл **25** [57].

Синтезированы [58] 2,5-ди(2-тиенил)пирролы, связанные с электроактивными  $\pi$ -донорами электрона – замещенными тетрагидрофульваленами – соединениями, которые при образовании катион-радикальных солей и комплексов с переносом заряда образуют квазиодномерные и квазидвумерные структуры с укороченными контактами S...S.

Получены 1,3-дитиол-2-тион **27**, а также бромид тиурония **28**, который был переведен в соответствующий тиол **29** и простую соль тиурония с тетрацианохинодиметаном **30**. Все эти соединения включают в свой состав SNS-фрагмент, связанный с основным ядром молекулы через триметиленовый мостик.

Интенсивно разрабатываются методы синтеза N-алкил- и N-арил- (в том числе и ферроценил-) замещенных 2,5-ди(2-тиенил)пирролов, в составе которых имеются еще и сильные электроакцепторные группы, такие как формил-, S,S-диоксо-,  $-C(CN)=C(CN)_2$  и др. [59–64]. Интересно, что соединения **31** и **32** практически все обладают металлическим блеском и представляют собой хорошо растворимые в обычных органических растворителях кристаллические вещества с золотым блеском, очищаемые перекристаллизацией из бензола или ДМФА.



Соединения **33** получают взаимодействием соединения **32** (для  $n = 1-3$ ) с тетрацианоэтиленом (Ar = 4-МеОС<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>) в ДМФА.

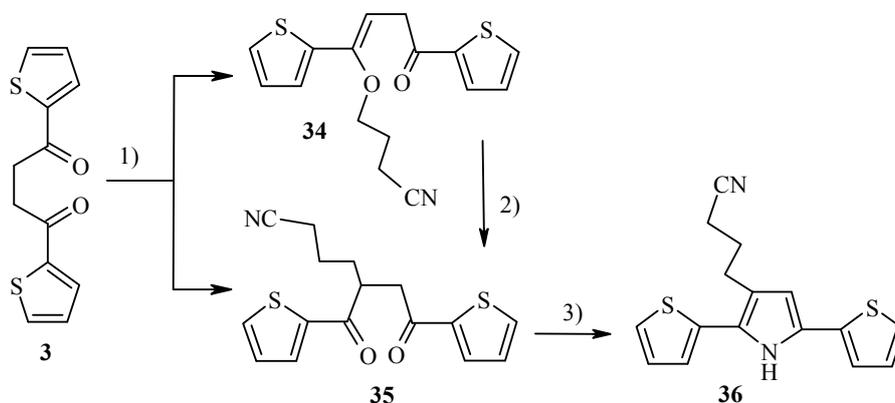
Взаимодействие соединения **32** с тетрацианоэтиленом протекает в разных температурных условиях, которые сильно меняются в зависимости от используемого заместителя. В случае, если ароматический заместитель (Ar)

представляет собой бензольное кольцо с длинным алифатическим радикалом, то реакцию проводят при комнатной температуре, в противном случае требуется нагревание при 80 °С. Продолжительность процесса в обоих случаях составляла 24 ч.

При изучении соединений **31** было показано, что при наличии в *para*-положении N-фенильного фрагмента молекулы небольшого по размеру заместителя эти соединения обладают ярким металлическим блеском, сходным с блеском золота [65]. Если в этом положении находится длинная алкильная цепочка, то соединения обладают блеском, сходным с блеском меди. Показано, что при наличии *n*-метоксифенил- или *n*-метил-тиофенил групп при атоме азота в этих соединениях образуются кристаллы с красно-фиолетовым металлическим блеском, а молекулы в кристалле уложены в виде ленты.

Позже этими же авторами [66] было показано, что такие гетероциклы (**33**,  $n = 1$ ), в *para*-положении N-фенильного фрагмента которых отсутствует заместитель, легко образуют соединения включения с ароматическими углеводородами, при этом образуются кристаллические вещества, обладающие металлическим блеском, причем соотношение хозяин–гость всегда составляет 2 : 1.

В работе [67] представлен подход, позволяющий получать 2,5-ди(2-тиенил)пиррол **36**, содержащий заместитель в пиррольном цикле; в отличие от ранее показанных реакций, в процессе проведения которых получают пирролзамещенные дитиенилпирролы, здесь используется метод Паалы–Кнорра.



1)  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ,  $\text{NaNH}$ , ТГФ; 2)  $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ ; 3)  $\text{AcONH}_4$

Была проведена электрохимическая полимеризация трицикла **36** ( $\text{MeCN}$ ,  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$ , электроды – Pt, Au, стеклоуглерод). Соединение активно полимеризуется при значении анодного потенциала, равного 0.8 В vs  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ . В гальваностатических условиях полимер поли-**36** был получен в виде нерастворимых пленок черно-коричневого цвета.

Диссертационная работа [68] посвящена получению и исследованию соединений **37a–i**, структура которых схематично отражена на рис. 1.

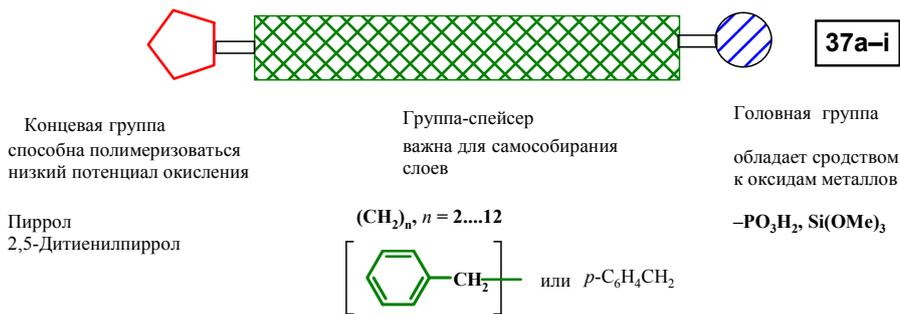
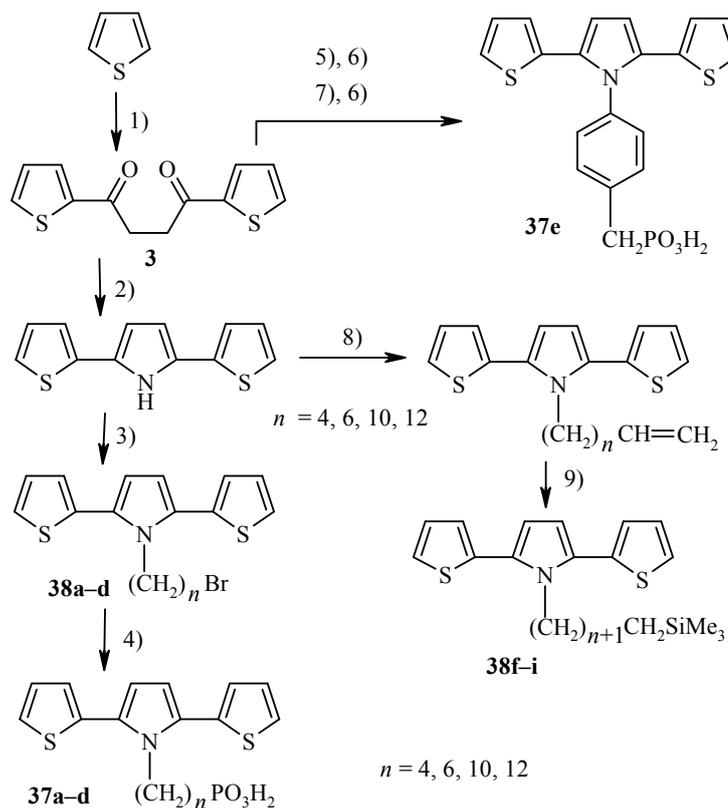


Рис. 1

Такие соединения использовались автором для получения полимерных проводящих покрытий, нанесенных на слой оксида металла (индий-олово оксида,  $\text{Ti}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ ) и дальнейшего изучения свойств полученной поверхности. Для синтеза этих соединений были использованы превращения, отраженные на схеме: метод Пааля–Кнорра; последующая модификация 2,5-ди(2-тиенил)пиррола по атому азота пиррольного цикла; процессы, протекающие в N-заместителе полученных соединений.





например, включающие латексные частицы, покрытые стрептавидином, белком, который вырабатывается *Streptomyces avidinii*, обладающим высоким сродством к биотину [71].

Кроме использования соединений **2** с целью их дальнейшей полимеризации, очень часто эти объекты включают в состав ансамблей молекул, преследуя при этом очень разные цели, тем не менее, связанные с тем, что соединение **2** является донорным соединением, обладающим жесткой сопряженной структурой. Так, в работе [72] получено, а в [73] исследовано соединение **41**, в котором фрагмент дитиенилпиррола **2** ( $R = R^1 = H$ ) связан с молекулами фуллерена  $C_{60}$  через цикл N-метилпирролидина (рис. 3). Фототок, генерированный ячейкой [Au/ $C_{60}$ -триада/MV<sup>2+</sup>/Pt] (MV – метилвиологен, 1,1-диметил-4,4-бипиридиний, действует как электронный акцептор – медиатор) при ее облучении монохроматическим источником с длиной волны 400 нм, исключительно велик и составляет 3200 нА/см<sup>2</sup> с высоким квантовым выходом (51%). Электрононасыщенность молекулы соединения **41**, его жесткая сопряженная структура способствуют стабилизации возникающих в процессе электрохимического восстановления радикал-анионов  $C_{60}$ , что приводит к очень сильному росту генерирования фотоизлучения созданного на основе этого соединения устройства.

Работа [74] посвящена изучению реакционной способности 2,5-ди(2-тиенил)пирролов. Изучена их электрохимия, отношение к электрофилам, а также их окислительная полимеризация.

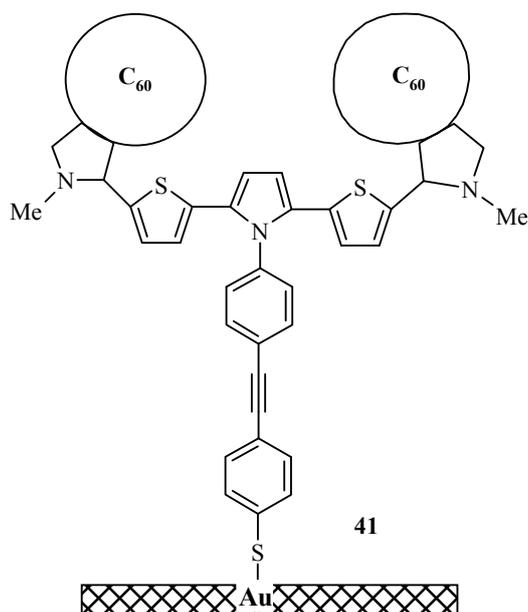
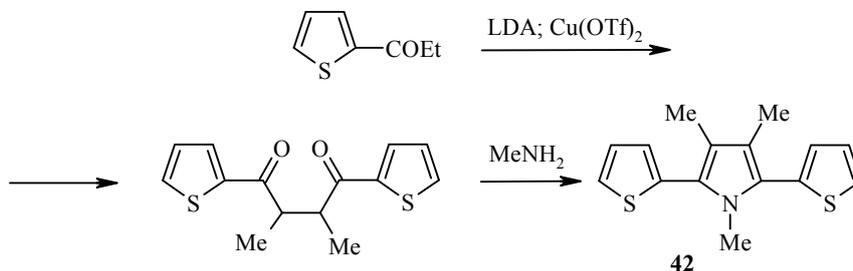


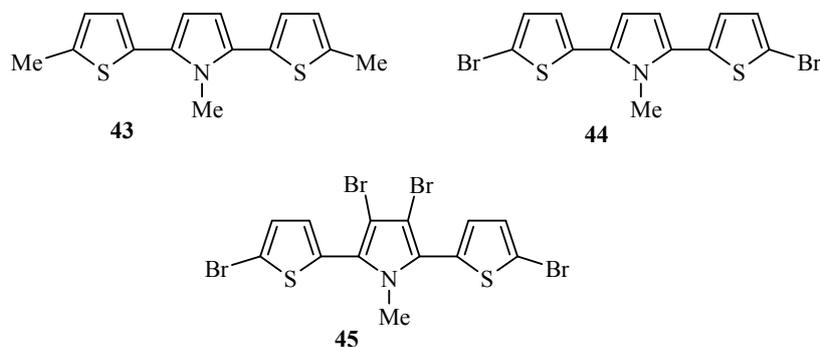
Рис. 3. Схематическое изображение самособирающегося слоя (ССС) на основе триады **41**:  $C_{60}$  – акцепторная часть; 2,5-ди(2-тиенил)пиррол – донорный сегмент; фенилэтинильный фрагмент ( $-C_6H_4C\equiv C-$ ) – сегмент, выбранный для придания жесткости структуре для образования устойчивого проводящего основания ССС

Немногочисленна литература, посвященная исследованию 2,5-ди(2-тиенил)пирролов, содержащих полностью замещенный пиррольный фраг-

мент. Например, в работе [29] описан метод получения 1,3,4-триметил-2,5-ди(2-тиенил)пиррола (**42**), а также изучена кинетика его электрохимической полимеризации.



Методом цикловольтамперометрии проведено сравнение электрохимического поведения гетероцикла **42** с электрохимическим поведением гетероциклов **43–45**, а также незамещенного дитиенилпиррола **2** ( $R = R^1 = H$ ) и его N-метилпроизводного **4** ( $R = Me$ ). Данные потенциалов полуволн приведены в табл. 2.



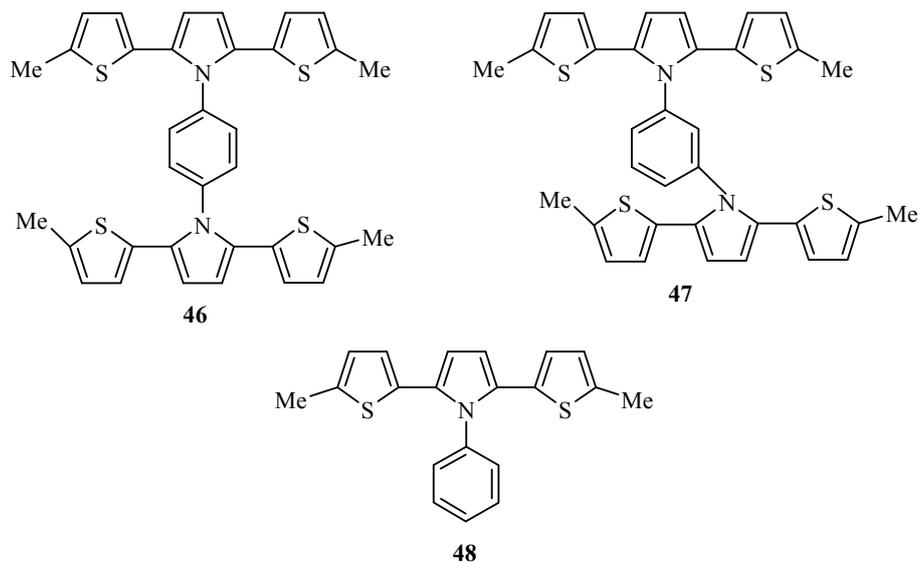
В работе [75] изучены соединения **46**, **47**, в которых фрагменты соединения **48** связаны между собой через бензольное кольцо либо в *para*-, либо в *meta*-положении.

Т а б л и ц а 2

Потенциалы полуволн,  $E_{1/2}$ , замещенных 2,5-ди(2-тиенил)пирролов [29]\*

Соединение	$E_{1/2}^1$ , В	$E_{1/2}^2$ , В	Соединение	$E_{1/2}^1$ , В	$E_{1/2}^2$ , В
<b>2</b> ( $R = R^1 = H$ )	0.303	0.899	<b>43</b>	0.261	0.706
<b>4</b> ( $R = Me$ )	0.374	0.919	<b>44</b>	0.463	0.927
<b>42</b>	0.341	1.015	<b>45</b>	0.760	1.080

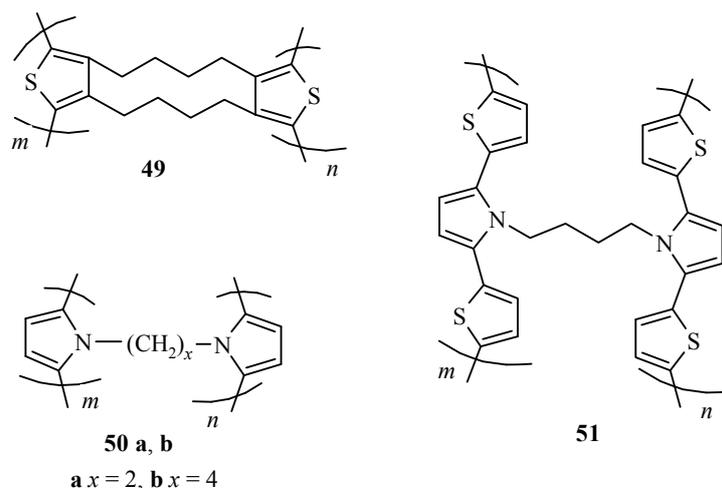
\* Ацетонитрил,  $NBu_4PF_6$  ( $c = 0.1$  моль/л), значения потенциалов даны относительно пары  $Fc/Fc^+$  (*ferrocene/ferrocenium couple*).



Циклические вольтамперограммы этих соединений, полученные в хлористом метиле в присутствии  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  ( $c = 0.1$  моль/л) при комнатной температуре показывают присутствие пика окисления при  $E^0 = 0.65 \text{ В}^*$  vs СЭС для соединения **46** и  $0.66 \text{ В}$  – для **47**, соответствующего одно-электронному обратимому процессу окисления. Второй одноэлектронный процесс не является обратимым и проявляется в виде анодного пика при  $E_p^a = 0.90$  и  $0.97 \text{ В}$  соответственно. При понижении температуры полимеризации до  $213 \text{ К}$  все процессы окисления сдвигаются в область более низких значений потенциалов, причем оба анодных процесса становятся квазиобратимыми со значением потенциалов  $E^0 = 0.35$  и  $0.67 \text{ В}$  соответственно. Близкие значения потенциалов окисления для соединений **46** и **47** указывают на наличие слабого электронного взаимодействия между тримерными фрагментами молекулы этих соединений. Близость же значений этих потенциалов и потенциала соединения **48** ( $E^0 = 0.62 \text{ В}$ ), являющегося фрагментом соединений **46** и **47**, говорит о том, что процесс окисления протекает только по одному дитиенилпиррольному фрагменту из двух, при этом образуется катион-радикал.

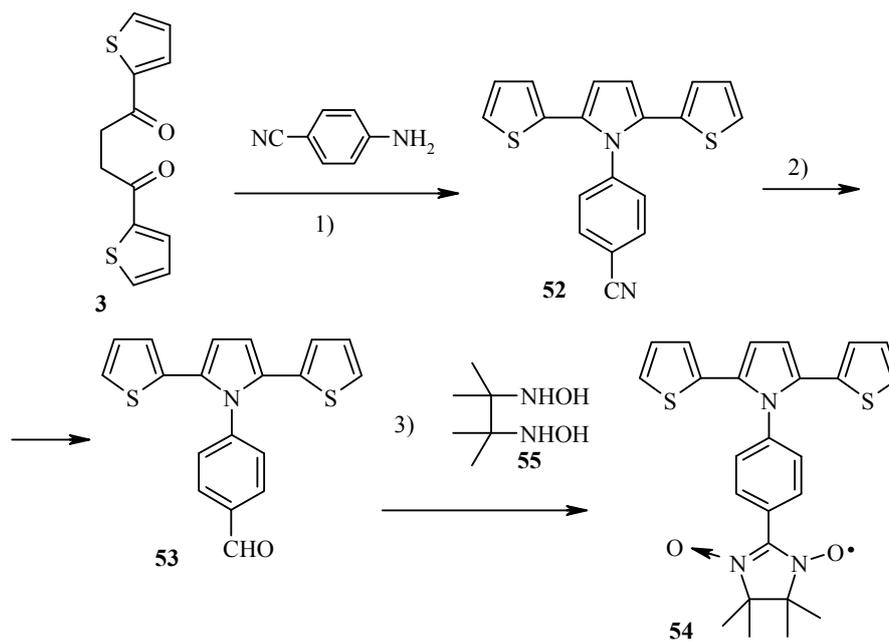
Введение спейсеров между двумя молекулами гетероциклов может приводить к разным результатам [76]. Так известно, что проводимость обычного незамещенного политиофена ( $\sigma = 35 \text{ См/см}$ ) много ниже проводимости политиофена **49** ( $\sigma = 300 \text{ См/см}$ ), в котором две молекулы тиофена связаны двумя тетраметиленовыми мостиками. Полипиррол **50a** ( $\sigma = 5.9 \times 10^{-4} \text{ См/см}$ ), в котором две молекулы пиррола соединены диметиленовым мостиком, обладает более высокой проводимостью, чем поли(*N*-этилпиррол) ( $\sigma = 4.52 \times 10^{-6} \text{ См/см}$ ). Удлинение мостика в таком полипирроле **50b** до тетраметиленового приводит к уменьшению проводимости ( $\sigma = 3.3 \times 10^{-6} \text{ См/см}$ ).

\*  $E^0 = \frac{1}{2}(E_{pa} + E_{pc})$ .



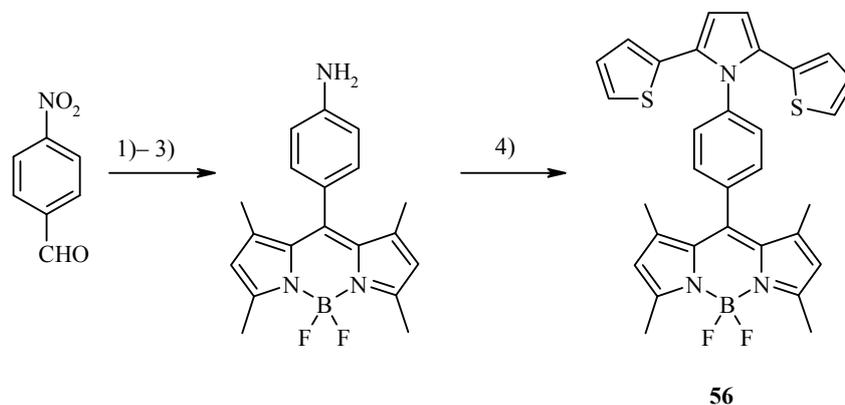
Полученный полимер **51** растворим в хлористом метиле и бензонитриле, но не растворим в ацетонитриле. Мономер, служащий исходным для полимера **51**, обладает необратимым потенциалом окисления  $E_{pa} = +0.39$  В Fc/Fc<sup>+</sup> в хлористом метиле. Полимер **51** синтезирован электрохимической полимеризацией с использованием в качестве рабочего электрода Pt диска ( $\varnothing = 1.6$  мм) или индий-олово оксид ( $12 \times 8$  мм<sup>2</sup>) и  $Vu_4NClO_4$ ,  $c = 0.1$  моль/л в качестве фонового электролита. Минимальный потенциал, необходимый для начала полимеризации,  $E_{onset}$ , составил 0.30 В vs Fc/Fc<sup>+</sup>. Циклическая вольтамперограмма полимера **51** демонстрирует наличие двух пиков ( $E_{pa} = 0.26$  и  $E_{pc} = 0.23$  В vs Fc/Fc<sup>+</sup>). Эти значения выше, найденных для полипиррола **50b** ( $E_{pa} = 0.09$ ,  $E_{pc} = 0.06$  В vs Fc/Fc<sup>+</sup>), то есть электронодонорные свойства этого полимера несколько понижены, что, скорее всего, связано с проникновением тиофеновых фрагментов в область пиррольного цикла. Получение такого полимера сильно зависит от используемых экспериментальных условий. Так, полимер хорошо получается при использовании в качестве растворителя  $CH_2Cl_2$ , а в качестве фонового электролита таких солей как  $Vu_4NClO_4$  и  $Vu_4NPF_6$ , тогда как при использовании  $Vu_4NBF_4$  полимеризация не происходит. При использовании пары  $Vu_4NClO_4$  и бензонитрила полимер **51** не получается совсем.

В последнее время интенсивно исследуется направление органической синтетической химии, посвященное разработке и получению органических веществ, относящихся к классу соединений, обладающих повышенным магнитным моментом [77, 78]. Синтезирован новый класс доноров-радикалов (спин-поляризованных доноров) **54**, в которых донорная часть крестообразным способом соединена с фрагментом, несущим свободный радикал. В процессе синтеза подобных соединений авторами получен ряд N-замещенных 2,5-ди(2-тиенил)пирролов, содержащих при атоме азота замещенное бензольное кольцо с *para*-замещенным положением [CN (**52**), CHO (**53**), нитронилнитроксидная группа (**54**)].



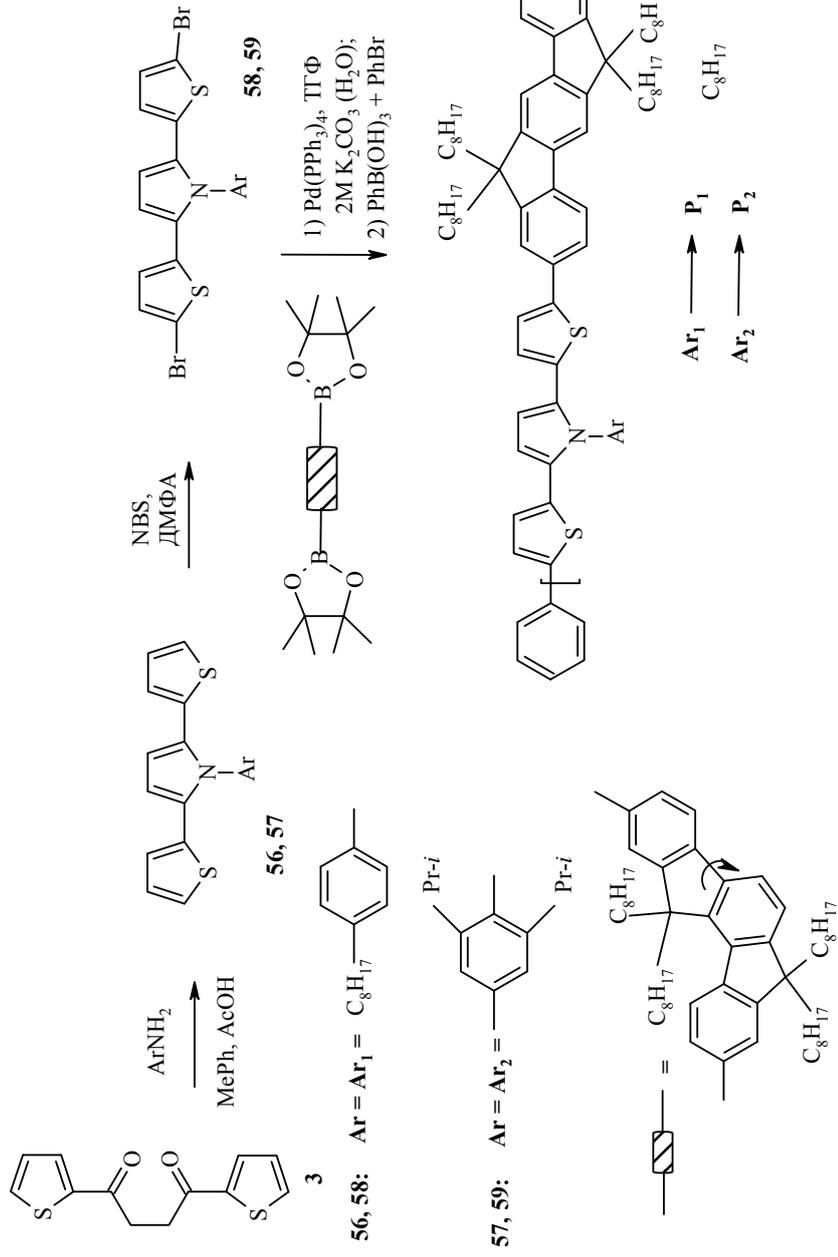
1)  $p$ -TsOH·H<sub>2</sub>O, Δ, 12 ч; 2)  $i$ -Bu<sub>2</sub>AlH, PhMe, -60 °C, 1 ч;  
 3) **55**, **55**·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, PhH-MeOH, ~20 °C, PbO<sub>2</sub>/ТГФ, ~20 °C, 2 ч

В структуру 2,5-ди(2-тиенил)пиррола введен фрагмент интенсивно исследуемого в настоящее время флуорофора – 4,4-дифтор-4-бора-3а,4а-диазас-индацена (BODIPY), в результате получено соединение **56** [79].



1) 2,4-диметилпиррол, CF<sub>3</sub>COOH, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; 2) BF<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>O, NEt<sub>3</sub>;  
 3) NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, Pd/C, EtOH, 80 °C; 4) **3**,  $p$ -TsOH, толуол, Δ

При анодном окислении на полученной цикловольтамперограмме проявляются 4 необратимых пика окисления. Первый пик при 0.83 В vs AgCl/Ag авторы объясняют образованием катион-радикала из фрагмента

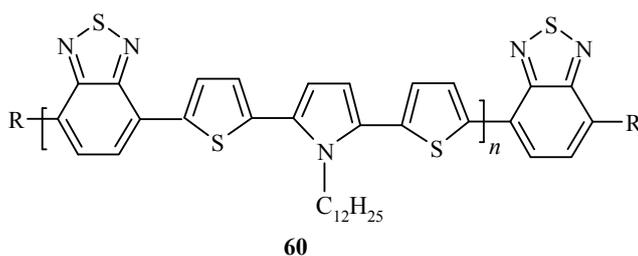


флуорофора (BODIPY<sup>+</sup>), значение которого совпадает с ранее опубликованными данными. Второй пик окисления со значением потенциала 1.28 В приписывают окислению 2,5-ди(2-тиенил)пиррольного (SNS) фрагмента до катион-радикала. Возникновение необратимых пиков при 1.50 и 1.74 В отнесено к окислению бензольного кольца и/или сверхокислению соединения.

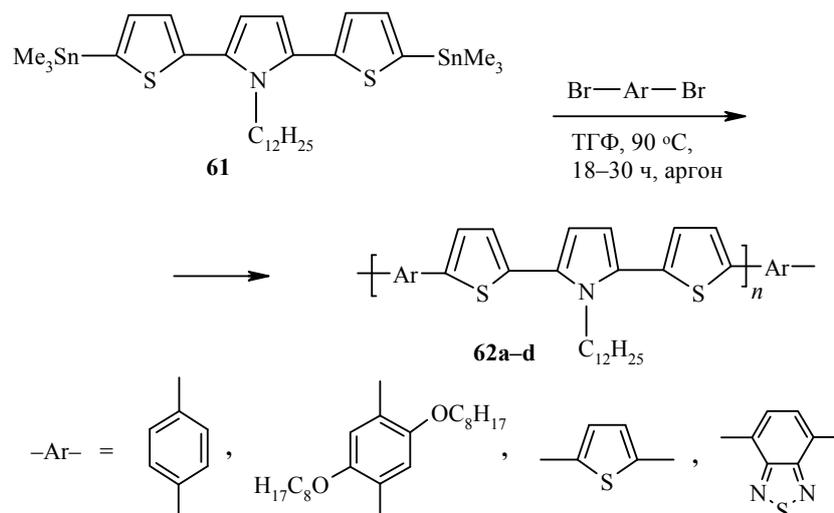
Авторы работы [80] синтезировали два новых  $\pi$ -сопряженных полимера, хорошо растворимых в обычных органических растворителях: поли[2,8-(6,6,12,12-тетраоктил-6,12-дигидроиндено[1,2-*b*]флуорен-*alt*-5,5''-(1'-(2,6-диизопропилфенил)-2',5'-ди(2-тиенил)пиррол)] (**P**<sup>1</sup>) и поли[2,8-(6,6,12,12-тетраоктил-6,12-дигидроиндено[1,2-*b*]флуорен-*alt*-5,5''-(1'-(*p*-октилфенил)-2',5'-ди(2-тиенил)пиррол)] (**P**<sup>2</sup>). Для их получения первоначально были синтезированы 5,5''-дибромзамещенные производные **58**, **59** соответствующих 2-арил-2,5-ди(2-тиенил)пирролов **56**, **57**, которые далее по реакции Сузуки были сшиты с диэфиром инденофлуорендиборной кислоты с образованием соответствующих полимерных продуктов **P**<sup>1</sup> и **P**<sup>2</sup>.

Методом циклической вольтамперометрии исследовано электрохимическое поведение полученных полимеров **P**<sup>1</sup> и **P**<sup>2</sup>, а также их электрохимическая устойчивость. На их основе построены солнечные элементы с объемным гетеропереходом (ВНЖ, *broad heterojunction*), в качестве акцептора использован PC<sub>70</sub>BM (фуллерен(70) метиловый эфир [6,6]фенил-C71-масляной кислоты). Структуру созданных устройств описывают как ITO/PEDOT:PSS/P1/P2/PC<sub>70</sub>BM/TiO<sub>x</sub>/Al (PSS – полистиролсульфокислота). Кроме того, на основе этих же полимеров созданы полимерные светоизлучающие устройства структуры ITO/PEDOT/полимер:PEG/Ba/Al (PEG – полиэтиленгликоль). Напряжения включения полученных устройств лежат в области 3–8 В в зависимости от соотношения полимер–PEG.

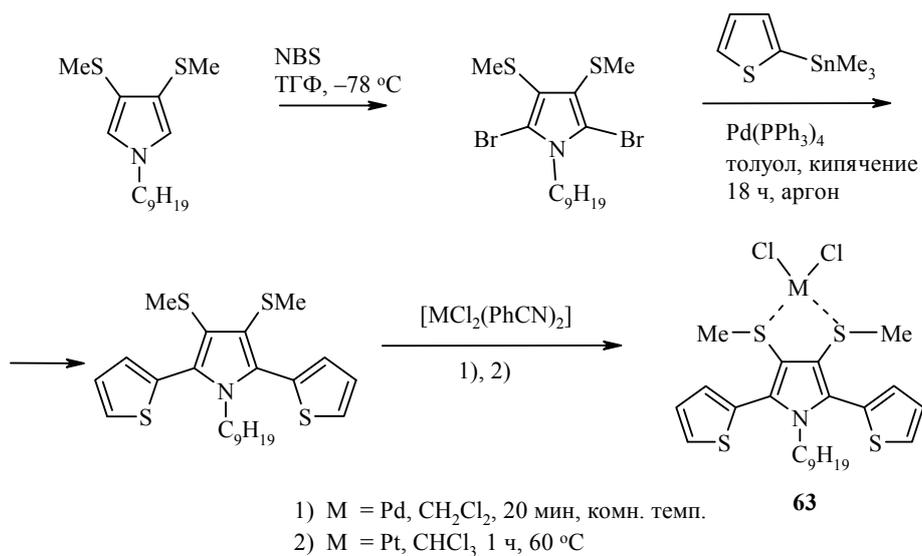
Возможности использования в солнечных элементах с объемным гетеропереходом близкого по структуре и включающего в свой состав 2,5-ди(2-тиенил)пиррольные фрагменты полимера **60** проанализированы в работе [81].



Синтез этого соединения, а также близких ему по структуре сополимеров **62a–d** осуществлен в среде сухого ТГФ в атмосфере аргона взаимодействием эквимолекулярных количеств N-додецил-2,5-ди(5-триметилстаннил-2-тиенил)пиррола **61** и дибромзамещенных ароматических соединений [82]. Свойства таких и подобных ему соединений достаточно подробно описаны в [83].

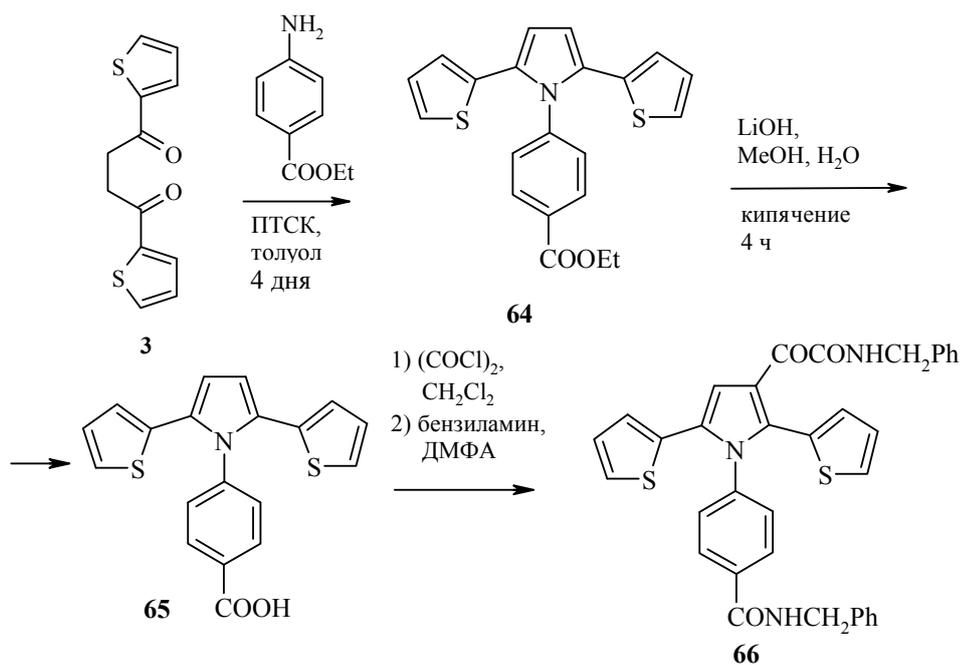


Сходный синтетический подход, предполагающий использование оловоорганических соединений, применен для получения палладиевых и платиновых комплексов **63**, органический лиганд которых включает 2,5-ди-(2-тиенил)пиррольный фрагмент [84].

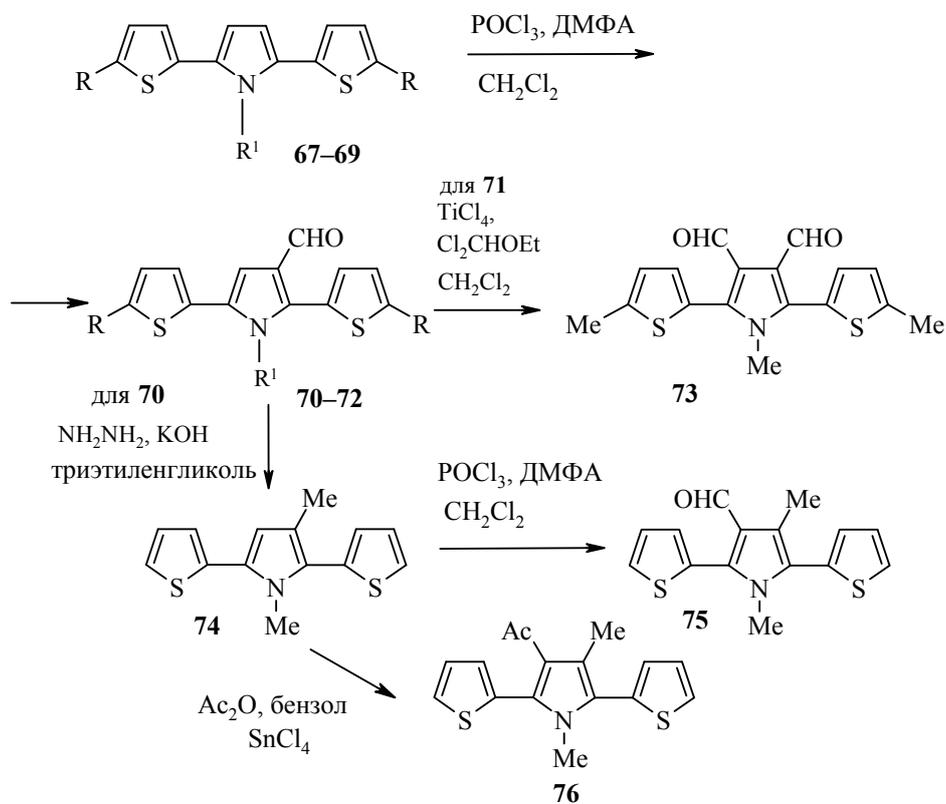


Рентгеноструктурный анализ показал, что в полученных комплексах тиофеновые фрагменты находятся в *цис*-положении по отношению к плоскости пиррольного цикла и средний двугранный угол составляет  $55.24^\circ$ .

В работе [85] показано, то при взаимодействии свободной 4-аминобензойной кислоты с дикетоном **3** с целью получения (4-карбоксифенил)-2,5-ди(2-тиенил)пиррола **65** (SNSPhCOOH) нужный продукт образуется в следовых количествах, поэтому авторами первоначально с высоким выходом был получен этиловый эфир **64** (SNSPhCOOEt), гидролиз которого приводил к нужной кислоте **65**.

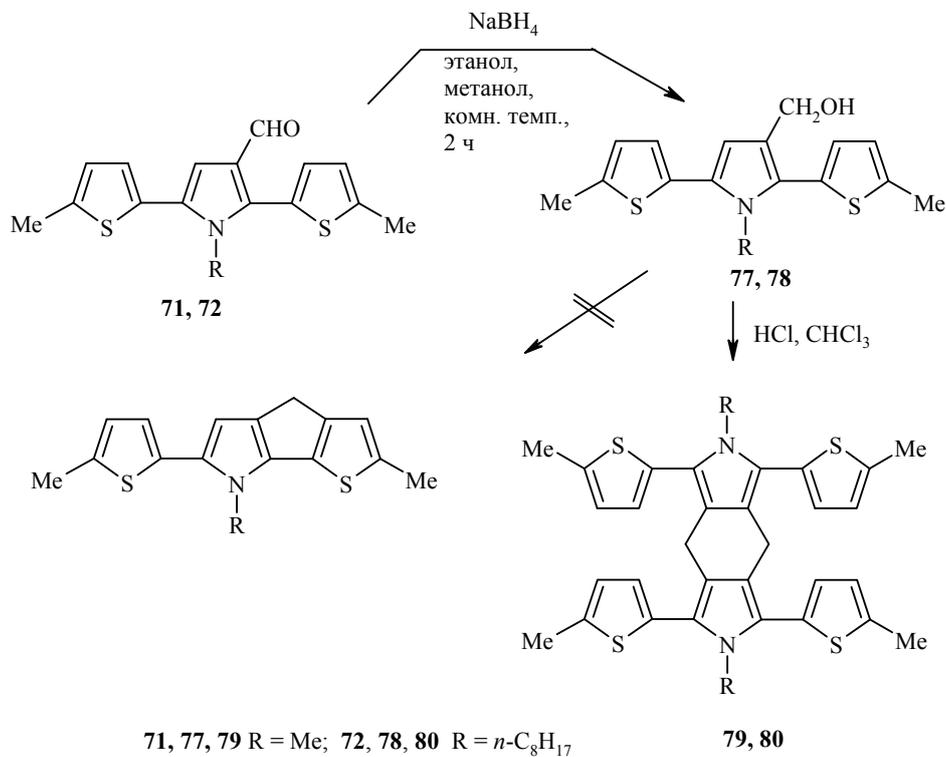


В работе [86] описаны протекание реакций электрофильного замещения в 2,5-ди(2-тиенил)пирролах **67–69**, а также последующие превращения полученных продуктов **70–72**.

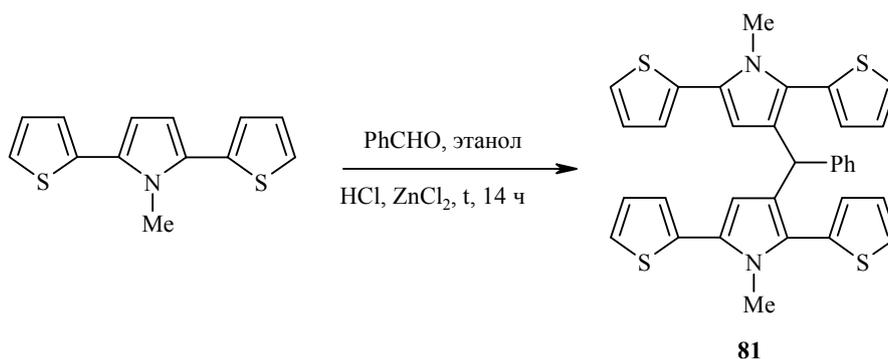


**67, 70** R = H, R<sup>1</sup> = Me; **68, 71** R = R<sup>1</sup> = Me; **69, 72** R = Me, R<sup>1</sup> = *n*-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>

Описано восстановление моноальдегидов **71**, **72** с помощью боргидрида натрия в метаноле или этаноле. Авторы предполагали, что образующиеся из моноальдегидов карбинолы **77**, **78** удастся превратить далее в продукты внутримолекулярного алкилирования, но в процессе исследования установлено, что происходит межмолекулярное алкилирование.



Взаимодействием N-метил-2,5-ди(2-тиенил)пиррола с бензальдегидом в присутствии HCl и ZnCl<sub>2</sub> был получен дигетарилфенилметан **81**.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 05-03-32848а, 07-03-96023-р-урал-а и 10-03-9603-р-урал-а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. H. S. Nalwa, *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, John Wiley & Sons, New York, 1997.
2. T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers*, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, 1998.
3. J. L. Reddinger, J. R. Reynolds, *Adv. Polym. Sci.*, **145**, 57 (1999).
4. R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Bredas, M. Lögdlund, W. R. Salaneck, *Nature*, **397**, 121 (1999).
5. I. D. Brotherston, D. S. K. Mudigonda, J. M. Osborn, J. Belk, J. Chen, D. C. Loveday, J. L. Boehme, J. P. Ferraris, D. L. Meeker, *Electrochim. Acta*, **44**, 2993 (1999).
6. L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, *Adv. Mater.*, **12**, 481 (2000).
7. E. Nikolaeva, *Chem. J.*, **12**, 28 (2002) (рус.).
8. J. Roncali, *Chem. Rev.*, **92**, 711 (1992).
9. A. J. Heeger, *Curr. Appl. Phys.*, **1**, 247 (2001).
10. Т. В. Верницкая, О. М. Ефимов, *Успехи химии*, **66**, 489 (1997).
11. S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie, G. Sabouraud, *Chem. Soc. Rev.*, **29**, 283 (2000).
12. J. C. Chiang, A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, **13**, 193 (1986).
13. Т. А. Юрре, Л. И. Рудая, Н. В. Климов, В. В. Шаманин, *Физика и техника полупроводников*, **37**, 835 (2003).
14. M. Can, H. Özasan, N. Ö. Pekmez, A. Yilidiz, *Acta Chem. Slov.*, **50**, 741 (2003).
15. S. Kuwabata, S. Ito, H. J. Yoneyama, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 1691 (1988).
16. S.-K. Cha, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **35**, 165 (1997).
17. E. M. Peters, J. D. van Dyke, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **30**, 1891 (1992).
18. S. Naitoh, K. Sanui, N. Ogata, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **117**, 1348 (1986).
19. B. L. Flunt, E. M. Peters, J. D. Van Dyke, *J. Polym. Sci., Part A.; Polym. Chem.*, **24**, 1529 (1986).
20. S. Naitoh, *Synth. Met.*, **18**, 237 (1987).
21. J. P. Ferraris, G. D. Skiles, *Polymer*, **28**, 179 (1987).
22. J. P. Ferraris, R. G. Andrus, D. C. Hrnčir, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **18**, 1318 (1989).
23. J. P. Ferraris, T. R. Hanlon, *Polymer*, **30**, 1319 (1989).
24. M.-T. Zhao, M. Samoc, B. P. Singh, P. N. Prasad, *J. Phys. Chem.*, **93**, 7916 (1989).
25. C. Alemán, V. M. Domingo, L. Fajari, L. Juliá, A. Karpfen, *J. Org. Chem.*, **63**, 1041 (1998).
26. H. Röoockel, J. Huber, R. Gleiter, Dr. W. Schuhmann, *Adv. Mater.*, **6**, 568 (1994).
27. J. Carrasco, A. Figueras, *Synth. Met.*, **61**, 253 (1993).
28. E. Brillas, J. Carrasco, A. Figueras, F. Urpi, T. F. Otero, *J. Electroanal. Chem.*, **392**, 55 (1995).
29. R. E. Niziurski-Mann, Ch. Scordilis-Kelley, T.-L. Liu, M. P. Cava, R. T. Carlin, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 887 (1993).
30. P. Audebert, J.-M. Catel, G. Le Coustumer, V. Duchenet, P. Hapiot, *J. Phys. Chem. B.*, **102**, 8661 (1998).
31. P. Audebert, J.-M. Catel, G. Le Coustumer, V. Duchenet, P. Hapiot, *J. Phys. Chem.*, **99**, 11923 (1995).
32. L. Guyard, P. Hapiot, P. Neta, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 5698 (1997).
33. V. Wintgens, P. Valet, F. Ganier, *J. Phys. Chem.*, **98**, 228 (1994).
34. M. Vautrin, P. Leriche, A. Gorgues, M. P. Cava, *Electrochem. Commun.*, **1**, 233 (1999).

35. J. P. Albarella, J. O. Noell, P. O. Vogelhut, F. E. L. Ward, US Pat. 4886625 (1989); <http://www.freepatentsonline.com/4886625.html>
36. J. P. Albarella, N.-H. Lin, US Pat. 5021586 (1991); <http://www.freepatentsonline.com/5021586.html>
37. J. P. Albarella, J. O. Noell, P. O. Vogelhut, F. E. L. Ward, US Pat. 5210217 (1993); <http://www.freepatentsonline.com/5210217.html>.
38. Z. Mekhalif, A. Lazarescu, L. Hevesi, J.-J. Pireaux, J. Delhalle, *J. Mater. Chem.*, **8**, 545 (1998).
39. G. Cooke, J. F. Garety, S. Mabruk, G. Rabani, V. M. Rotello, Gh. Surpateanu, P. Woisel, *Tetrahedron Lett.*, **47**, 783 (2006).
40. G. Cooke, J. F. Garety, B. Jordan, N. Kryvokhyzha, A. Parkin, G. Rabani, V. M. Rotello, *Org. Lett.*, **8**, 2297 (2006).
41. P. Audebert, S. Sadki, F. Miomandre, Ph. Hapiot, K. Chane-Ching, *New J. Chem.*, **27**, 798 (2003).
42. B. C. Thompson, K. A. Abboud, J. R. Reynolds, K. Nakatani, P. Audebert, *New J. Chem.*, **29**, 1128 (2005).
43. S. Varis, M. Ak, C. Tanyeli, I. M. Akhmedov, L. Toppare, *Solid State Sci.*, **8**, 1477 (2006).
44. S. Varis, M. Ak, C. Tanyeli, I. M. Akhmedov, L. Toppare, *Eur. Polym. J.*, **42**, 2352 (2006).
45. S. Tarkuc, E. Sahmetlioglu, C. Tanyeli, I. M. Akhmedov, L. Toppare, *Sensors Activators*, **121**, 622 (2007).
46. B. Yigitsoy, S. Varis, C. Tanyeli, I. M. Akhmedov, L. Toppare, *Thin Solid Films*, **515**, 3898 (2007).
47. U. H. Ylidiz, E. Sahin, I. M. Akhmedov, C. Tanyeli, L. Toppare, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **44**, 2215 (2006).
48. E. Sahin, E. Sahmetlioglu, I. M. Akhmedov, C. Tanyeli, L. Toppare, *Org. Electron.*, **7**, 351 (2006).
49. P. E. Just, K. I. Chane-Ching, P. C. Lacaze, *Tetrahedron*, **58**, 3467 (2002).
50. J. P. Conde, M. R. J. Elsegood, K. S. Ryder, *Acta Crystallogr.*, **C60**, 0166 (2004).
51. B. Yigitsoy, S. Varis, C. Tanyeli, I. M. Akhmedov, L. Toppare, *Electrochim. Acta*, **52**, 6561 (2007).
52. P. Camurlu, E. Sahmetlioglu, E. Sahin, I. M. Akhmedov, C. Tanyeli, L. Toppare, *Thin Solid Films*, **516**, 4139 (2008).
53. A. Cihaner, F. Algi, *Turk. J. Chem.*, **33**, 759 (2009).
54. S. Tuncagil, S. Kiralp, S. Varis, L. Toppare, *React. Funct. Polym.*, **68**, 710 (2008).
55. Г. Г. Абашев, А. Ю. Бушуева, П. Т. Павлов, В. А. Романова, Е. В. Шкляева, в кн. *Енамины в органическом синтезе. Материалы IV Всеросс. конф.*, Пермь, 2007, 28.
56. А. Ю. Bushueva, E. V. Shklyayeva, G. G. Abashev, *Mendeleev Commun.*, **19**, 329 (2009).
57. А. Ю. Бушуева, *Автореф. дис. на соиск. степени канд. хим. наук*, Пермь, 2010; [http://itch.perm.ru/diss\\_2010.html](http://itch.perm.ru/diss_2010.html).
58. Г. Г. Абашев, А. Ю. Бушуева, Е. А. Игнатенко, Е. В. Шкляева, в кн. *Сборник статей Международной конференции "Техническая химия. От теории к практике"*, Пермь, 2010, т. 1, с. 453.
59. K. Ogura, A. Suzuki, H. Yanai, S. Matsumoto, M. Akazome, T. Fukuda, *Nippon Kagakkai Koen Yokoshu*, **76**, 421 (1999); <http://scielinks.jp/j-east/article/200001/000020000100A0025930.php>
60. K. Ogura, H. Yanai, M. Miokawa, M. Akazome, *Tetrahedron Lett.*, **40**, 8887 (1999).
61. H. Yanai, D. Yoshizawa, S. Tanaka, T. Fukuda, M. Akazome, K. Ogura, *Chem. Lett.*, **29**, 238 (2000).

62. K. Ogura, US Pat., 6335452 (2002); <http://www.freepatentsonline.com/6335452.pdf>
63. K. Ogu, K. Ogura, *Nippon Kagakkai Koen Yokoshu*, **85**, 1355 (2005); <http://sciencelinks.jp/j-east/article/200517/000020051705A0555650.php>
64. K. Ogura, R. Zhao, H. Yanai, K. Maeda, R. Tozawa, Sh. Matsumoto, M. Akazome, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 2359 (2002).
65. K. Ogura, in: *Super-Functionality Organic Devices. Proceedings of Int. Symp., IPAP Conf.*, 2005, vol. 6, p. 57; [www.ipap.jp/proc/cs6/pdf/cs6\\_057.pdf](http://www.ipap.jp/proc/cs6/pdf/cs6_057.pdf)
66. K. Ogura, R. Zhao, T. Mizuoka, M. Akazome, S. Matsumoto, *Org. Biol. Chem.*, **1**, 2845 (2003).
67. L. F. Schweiger, K. S. Ryder, D. G. Morris, A. Glidle, J. M. Cooper, *J. Mater. Chem.*, **10**, 107 (2000).
68. S. Oberoi, Diss. of Dr. rer. nat., Dresden, 2006
69. S. A. Sapp, D. T. Mitchell, C. R. Martin, *Chem. Mater.*, **11**, 1181 (1999).
70. S. Cosnier, H. Gondran, *Analysis*, **27**, 558 (1999).
71. A. Zaid, H. G. Hughes, E. Porceddu, F. Nicolas, *Glossary of Biotechnology for Food and Agricultures*, FAOUN, Rome, 2001.
72. K.-S. Kim, M.-S. Kang, H. Ma, A. K.-Y. Jen, *Chem. Mater.*, **16**, 5058 (2004).
73. M. T. Zin, H. Ma, M.-S. Kang, S.-H. Kang, K.-S. Kim, M. H. Zareie, K. Leong, M. Sarikaya, A. K.-Y. Jen, *Polym. Mater. Sci., Eng.*, **95**, 1071 (2006).
74. A. R. Sørensen, L. Overgaard, I. Johannsen, *Synth. Met.*, **55**, 1626 (1993).
75. V. M. Domingo, C. Aleman, E. Brillas, L. Julia, *J. Org. Chem.*, **66**, 4058 (2001).
76. K. Ono, H. Totani, M. Ohkita, K. Saito, M. Kato, *Heterocycles*, **64**, (2004).
77. J. Nakazaki, I. Chung, M. M. Matsushita, T. Sugawara, R. Watanabe, A. Izuoka, Y. Kawada, *J. Mater. Chem.*, **13**, 1011 (2003).
78. J. Nakazaki, I. Chung, R. Watanabe, T. Ishitsuka, Y. Kawada, M. M. Matsushita, T. Sugawara, *Internet Electron. J. Mol. Design*, **2**, 112 (2003).
79. T. Atalar, A. Cihaner, F. Algi, *Turk. J. Chem.*, **33**, 313 (2009).
80. V. Tamilavan, P. Sakthivel, Y. Li, M. Song, C.-H. Kim, S.-H. Jin, M. H. Hyun, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **48**, 3169 (2010).
81. M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. Heeger, C. J. Brabec, *Adv. Mater.*, **18**, 789 (2006).
82. A. Dhanabalan, P. A. van Hal, J. K. J. van Duren, J. L. J. van Dongen, R. A. J. Janssen, *Synth. Met.*, **119**, 169 (2001).
83. *Organic Photovoltaics: Materials, Device Physics, and Manufacturing Technologies*, C. Brabec, U. Scherf, V. Dyakonov (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
84. J.-G. Kang, S.-I. Oh, D.-H. Cho, M.-K. Nah, C. Park, Y. J. Bae, W. T. Han, Y. J. Park, A. W. Lee, I. T. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **30**, 1157 (2009).
85. N. A. Lengkeek, J. M. Harrowfield, G. A. Koutsantonis, *Synth. Met.*, **160**, 72 (2010).
86. Л. И. Бельский, Г. П. Громова, В. И. Смирнов, *XTC*, 1356 (2008). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **44**, 1092 (2008)].

Институт технической химии УрО РАН,  
ул. Академика Королева, 3, Пермь 614013, Россия  
e-mail: gabashev@psu.ru

Поступило 26.09.2007

<sup>a</sup>Естественнонаучный институт,  
Пермского государственного университета,  
ул. Генделя, 4, Пермь 614990, Россия  
e-mail: gabashev@psu.ru