

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи



ДЕМИНА Надежда Сергеевна

**НОВЫЕ N,S(Se)-ГЕТЕРОАЦЕНЫ НА ОСНОВЕ ТИЕНО[3,2-*b*]ТИОФЕНА И ЕГО
СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИХ АНАЛОГОВ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА**

1.4.3. Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2021

Работа выполнена в лаборатории гетероциклических соединений ФГБУН Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ: кандидат химических наук, старший научный сотрудник, **РУСИНОВ Геннадий Леонидович**

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ: **ВАЦАДЗЕ Сергей Зурабович**, доктор химических наук, профессор, ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, г. Москва, заведующий лабораторией супрамолекулярной химии (№2);

АКСЕНОВА Инна Валерьевна, доктор химических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет», г. Ставрополь, профессор кафедры органической и аналитической химии Химико-фармацевтического факультета;

ОБЫДЕННОВ Дмитрий Львович, кандидат химических наук, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, доцент кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений Института естественных наук и математики

Защита состоится «15» декабря 2021 г. в 10:00 часов на заседании диссертационного совета УрФУ 1.4.03.09 по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»: <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=2995>

Автореферат разослан « ____ » ноября 2021 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета



Поспелова Татьяна Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования. Современный мир невозможно представить без электронных устройств. В настоящее время предпочтение при их производстве, безусловно, отдаётся кремниевым технологиям. Однако, все активнее ведутся поиски принципиально новых материалов на основе органических соединений, способных ключевым образом помочь в решении актуальных задач, стоящих перед стремительно развивающейся электронной промышленностью.

Органическая электроника заняла лидирующее место среди передовых многообещающих технологий благодаря ряду отличительных особенностей: во-первых, она обладает свойствами механической гибкости или даже растяжимости, что позволяет интегрировать её в объекты, характеризующиеся нетрадиционными форм-факторами; во-вторых, для производства органической электроники могут быть использованы методы нанесения из растворов, что делает возможным единовременное производство устройств большой площади и значительно снижает стоимость производства; в-третьих, некоторые группы органических материалов являются биосовместимыми, что обеспечивает высокую степень интеграции электроники и биологии.

В связи с бурным развитием органической электроники потребность как в эффективных материалах, так и в простых, удобных и экономически выгодных способах их синтеза растёт год от года. Особенно востребованными являются структуры, содержащие в своём составе халькогеновые атомы, такие как тиено[3,2-*b*]тиофен (ТТ) или его селенофеновые аналоги. В частности, ТТ-фрагмент является структурным элементом различных тиеноаценов и N,S-содержащих поликонденсированных систем (N,S-гетероаценов), нашедших широкое применение в качестве зарядотранспортных слоёв в органических полевых транзисторах и солнечных батареях.

Тем не менее, поиск рациональных методов получения материалов с заданными физическими свойствами на основе конденсированных тиофенов и их производных, а также новых структур на их основе, перспективных с точки зрения органической электроники, остается актуальным.

Цель работы - разработать метод получения N,S(Se)-гетероаценов разнообразного строения на основе тиено[3,2-*b*]тиофена и его селенсодержащих аналогов, а также оценить возможность их использования в качестве полупроводниковых материалов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **основные задачи**:

- разработать способы получения функциональных производных тиено[3,2-*b*]тиофена и его селенсодержащих аналогов;
- создать эффективные синтетические подходы к построению поликонденсированных структур на базе тиено[3,2-*b*]тиофена и селенофено[3,2-*b*]тиофена;
- изучить фотофизические и электрохимические свойства полученных N,S(Se)-гетероаценов, а также подвижность носителей зарядов в материалах на их основе.

Научная новизна работы и теоретическая значимость:

- впервые разработаны не требующие катализа переходными металлами способы синтеза широкого ряда функциональных производных тиено[3,2-*b*]тиофена и его селенсодержащих аналогов, а также поликонденсированных систем на их основе с использованием комбинации реакций Фиссельмана, Фридлэндера и Фишера;
- впервые показана возможность аннелирования селенофенового кольца на основе реакции селенида натрия с электрофильными субстратами;
- осуществлён синтез трёх новых классов N,S,Se-содержащих гетероаценов: селенофено[2',3':4,5]тиено[3,2-*b*]индолов, селенофено[2',3':4,5]тиено[3,2-*b*]хинолинов и селенофено[2',3':4,5]тиено[3,2-*b*][1,8]нафтиридинов
- проведена количественная оценка подвижности дырок в тонких плёнках некоторых синтезированных гетероаценов методом экстракции зарядов путём линейного увеличения напряжения (CELIV метод).

Практическая значимость работы. Синтезирован широкий ряд новых производных халькогенофено[3,2-*b*]халькогенофенов с различными функциональными заместителями, позволяющими производить дальнейшую модификацию полученных соединений. Разработана общая стратегия последовательного аннелирования сера-, селен- и азотсодержащих циклов, пригодная для конструирования поликонденсированных систем различного строения и включающая в себя легко масштабируемые реакции. Электрофизические характеристики некоторых полученных N,S(Se)-гетероаценов позволяют рассматривать их как перспективные полупроводниковые материалы для использования в устройствах органической электроники.

Методология и методы диссертационного исследования основаны на анализе литературных данных и направленном органическом синтезе. Строение соединений подтверждено использованием комплекса методов физико-химического анализа (элементный анализ, масс-спектрометрия высокого разрешения, ИК и ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F спектроскопия, ГХ-МС, РСА), выполненных в ЦКП "Спектроскопия и анализ органических соединений" (ЦКП САОС) при ИОС УрО РАН.

Степень достоверности результатов обеспечена применением современных методов исследования и хорошей воспроизводимостью экспериментальных результатов. Анализ состава, структуры и чистоты полученных соединений осуществлялся на сертифицированных и поверенных приборах ЦКП САОС.

Положения, выносимые на защиту:

- способы синтеза функциональных производных тиено[3,2-*b*]тиофена и его селенсодержащих аналогов;
- модификация полученных производных халькогенофено[3,2-*b*]халькогенофенов;
- синтетические подходы к N,S(Se)-гетероаценам разнообразного строения;
- оценка перспективности использования полученных гетероаценов в качестве полупроводниковых материалов.

Личный вклад соискателя состоит в сборе и систематизации литературных данных по методам синтеза конденсированных систем на основе аннелированных халькогенофенов,

постановке задач исследования, планировании и проведении химических экспериментов, анализе, интерпретации и обобщении полученных данных как в области синтетической части работы, так и в материаловедческой, а также в подготовке публикаций по результатам исследований.

Апробация результатов диссертационной работы. Основные результаты диссертации доложены на XXIX Российской молодежной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2019 г.), Markovnikov Congress on Organic Chemistry (Казань, 2019 г.), XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019 г.), IV Международной конференции «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (MOSM 2020) (Екатеринбург, 2020 г.), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021» (Москва, 2021 г.), а также на Mendeleev 2021, The XII International Conference on Chemistry for Young Scientists (Санкт-Петербург, 2021).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения с Институтом органической химии им. Зелинского РАН № 075-15-2020-803.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 11 научных работ, из них 5 статей в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным Советом УрФУ и входящих в международные базы Scopus и Web of Science; тезисы 6 докладов.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа общим объёмом 145 страниц состоит из трёх основных глав: литературного обзора, обсуждения результатов и экспериментальной части, а также оглавления, введения, заключения, списка литературы и условных сокращений. Обзор литературы посвящен методам получения конденсированных систем на основе аннелированных халькогенофенов. Работа содержит 169 ссылок на литературные источники, 2 таблицы, 64 схемы и 14 рисунков.

Благодарность. Автор выражает благодарность научным руководителям к.х.н. Г. Л. Русинову и к.х.н. Р. А. Иргашеву за всестороннюю помощь в выполнении работы; д.х.н. Е. В. Вербицкому и своим коллегам по лаборатории за постоянное внимание, ценные советы, чуткость и поддержку, а также всем сотрудникам Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН за содействие в проведении исследований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показаны актуальность работы, научная новизна и практическая значимость, сформулированы цели и задачи исследования. **В литературном обзоре (глава 1)** обсуждаются методы получения конденсированных систем на основе аннелированных халькогенофенов. **Результаты и обсуждение** собственных исследований в области органического синтеза, а также физико-химические характеристик тонких плёнок, полученных из некоторых синтезированных соединений, приведены в **главе 2**. **В экспериментальной части (глава 3)** описаны объекты исследования, оборудование, реактивы и материалы, приемы и методики проведения синтеза.

Глава 2. Результаты и обсуждения

2.1 Построение тиено[3,2-*b*]тиофенового фрагмента и его селенсодержащих аналогов

По результатам проведённого литературного обзора в качестве основного синтетического подхода к построению серо- и/или селенсодержащих аннелированных систем был выбран метод синтеза тиофенов по Фиссельману, не требующий использования дорогостоящих катализаторов на основе переходных металлов, а также обеспечивающий хорошие выходы продуктов реакции.

Поскольку в общем случае синтез по Фиссельману заключается во взаимодействии тиогликолятов с 1,3-диэлектрофилами, в качестве исходных субстратов были выбраны легкодоступные производные 4(5)-арил-3-хлор-тиофен-2-карбоновых кислот, а также производные 3-хлорбензо[*b*]тиофен-2-карбоновой и 3-бромбензо[*b*]селенофен-2-карбоновой кислот, имеющие в своей структуре требуемый 1,3-С,С-диэлектрофильный фрагмент.

2.1.1 Синтез исходных соединений

Для получения арилзамещённых метиловых эфиров 3-хлортиофен-2-карбоновых кислот **1.2** была разработана оригинальная методика, заключающаяся в обработке соответствующих 3-аминотиофен-2-карбоновых кислот **1.1** раствором *n*-толуолсульфоновой кислоты (TsOH) (4,0 экв.) в ацетонитриле с последующим диазотированием водным нитритом натрия (1,1 экв.). Образовавшийся раствор солей диазония по каплям добавляли в кипящую суспензию CuCl в ацетонитриле (MeCN) (5,0 экв.), что позволило получить соединения **1.2a-k** с выходами 43-83% (Схема 2.1.1).

Хлорангидриды 3-хлорбензо[*b*]тиофен-2-карбоновых кислот **2.1** были получены из соответствующих коричных кислот путем их окислительной циклизации с SOCl₂ в присутствии *N,N*-диметиформамида (ДМФА) и пиридина. Далее полученные 3-хлорбензо[*b*]тиофен-2-карбонилхлориды либо обрабатывали метанолом / этанолом с получением соответствующих метиловых / этиловых эфиров 3-хлорбензо[*b*]тиофен-2-карбоновых кислот **2.2a-d**, (Схема 2.1.2) либо использовали в качестве ацилирующего агента в реакции Фриделя – Крафтса для получения кетонов **2.3a-m** различного строения (Схема 2.1.3).

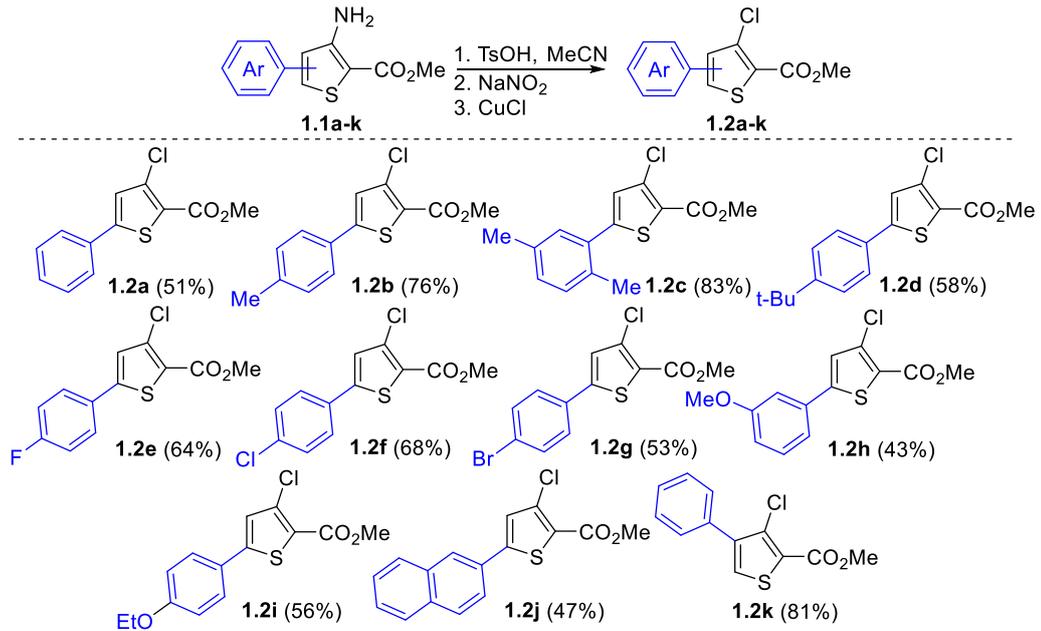


Схема 2.1.1

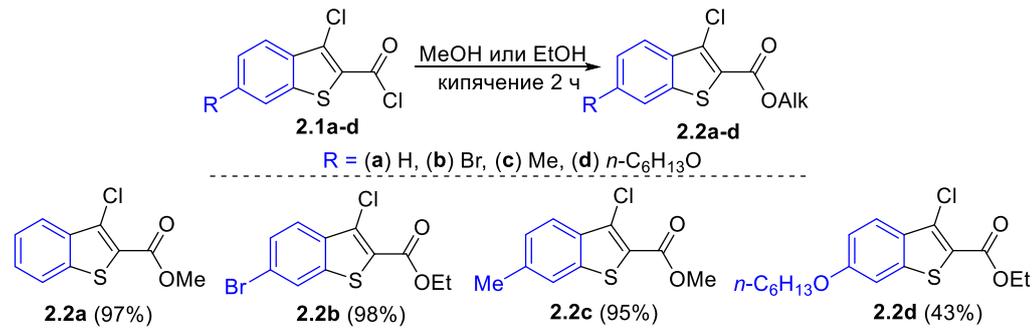


Схема 2.1.2

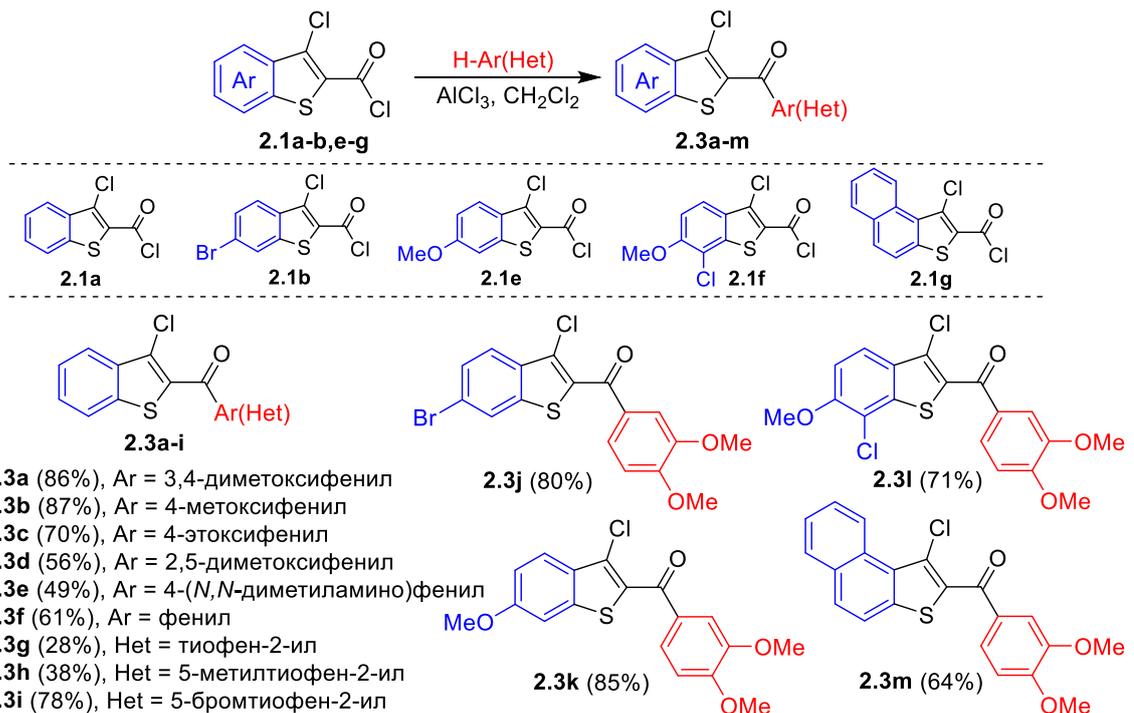


Схема 2.1.3

Циклизация этил 3-фенилпропиолата в этил 3-бром-бензо[*b*]селенофен-2-карбоксилат **3.1** была осуществлена по одноступенчатому методу синтеза производных 3-бромбензо[*b*]селенофена путем обработки фенилацетиленов SeO₂ в 48% водн. HBr в присутствии циклогексена. Эфир **3.1** омыляли щелочью в водном изопропиловом спирте (*i*-PrOH) до карбоновой кислоты **3.2**, которую затем обрабатывали избытком SOCl₂ с получением соответствующего ацилхлорида. В дальнейшем синтезированный на предыдущем этапе ацилхлорид без какой-либо дополнительной очистки вовлекали в реакцию Фриделя – Крафта с получением (3-бромбензо[*b*]селенофен-2-ил)(3,4-диметоксифенил)метанона **3.3** (Схема 2.1.4).

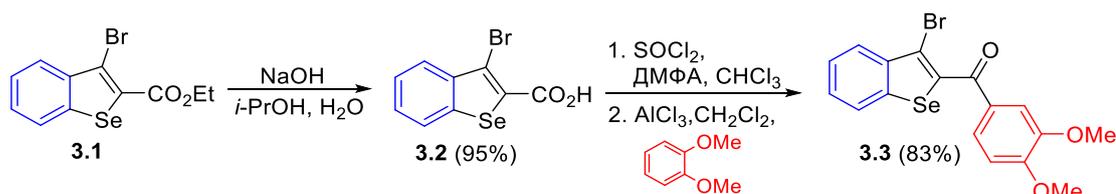


Схема 2.1.4

2.1.2 Аннелирование тиофенового кольца под действием тиогликолятов

Исходные метил 3-хлор-тиофен-2-карбоксилаты **1.2a-k**, эфиры 3-хлорбензо[*b*]тиофен-2-карбоновых кислот **2.2a-d**, а также этил 3-бром-бензо[*b*]селенофен-2-карбоксилат **3.1** были обработаны метил или этил тиогликолятом (2,0 экв.) в присутствии *tert*-бутилата калия (4,0 экв.) в растворе тетрагидрофурана (ТГФ), что позволило получить соответствующие метил 3-гидрокситиено[3,2-*b*]тиофен-2-карбоксилаты **1.3a-k** и **2.4a-d** и этил 3-гидроксиселенофено[3,2-*b*]тиофен-2-карбоксилат **3.4** с хорошими выходами (Схемы 2.1.5 и 2.1.6).

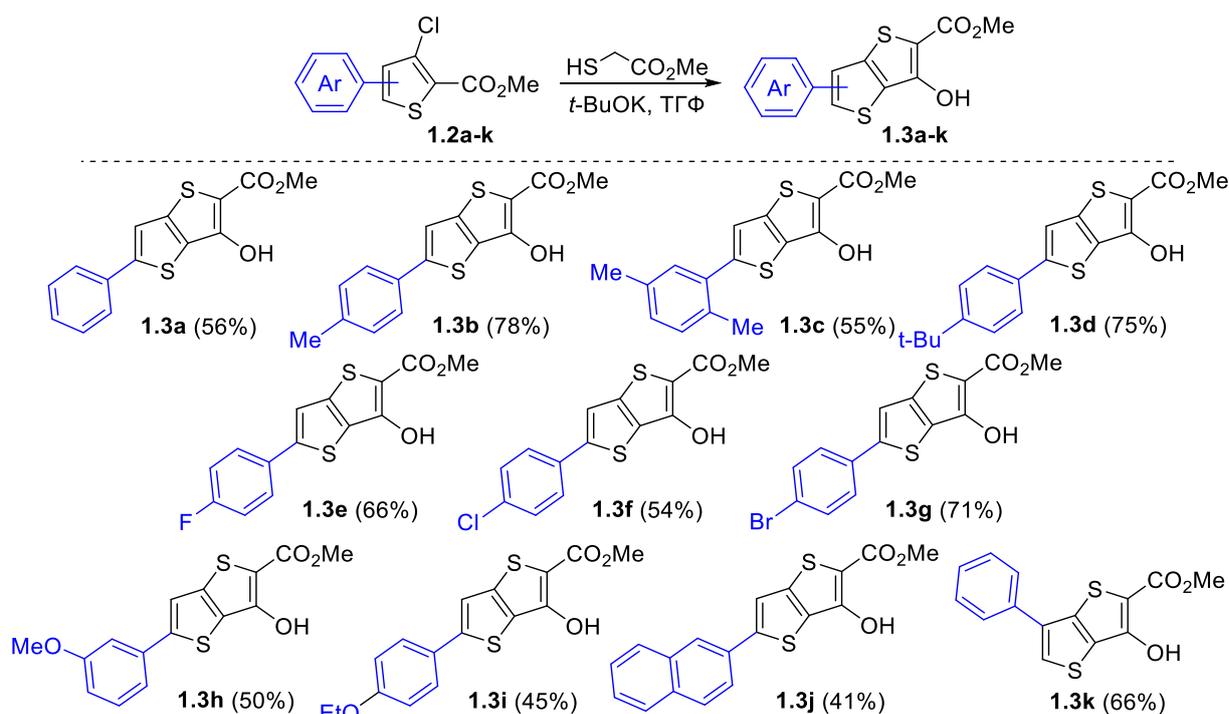


Схема 2.1.5

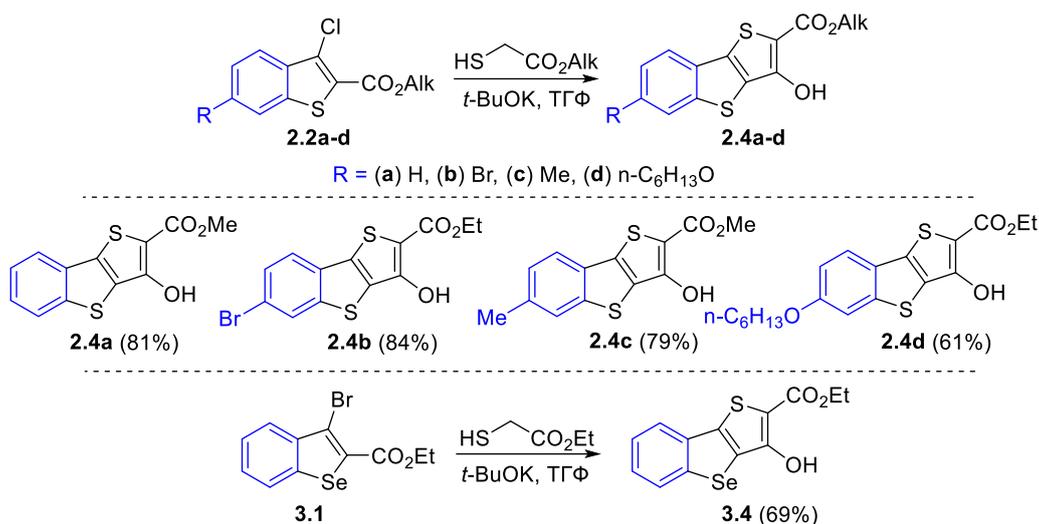


Схема 2.1.6

Между тем, реакция исходных кетонов **2.3** с метил тиогликолятом в аналогичных условиях не привела к образованию желаемых продуктов. Обработка кетона **2.3a** метил тиогликолятом (1,3 экв.) и диазабициклоундецином (ДБУ) (2,0 экв.) в ТГФ: MeOH (10:1, v/v) при комнатной температуре давала смесь желаемого эфира **2.5a** и соответствующей карбоновой кислоты, которая образовывалась в результате частичного омыления **2.5a**. Результат был улучшен путём добавления порошка CaO (5,0 экв.) для связывания воды, выделяющейся в процессе реакции, что позволило получить желаемый продукт **2.5a** с выходом 91% и снизить количество ДБУ до 50 мол.% без снижения выхода эфира **2.5a**. Другие производные 3-(гетеро)арил-замещённых бензо[*b*]тиено[2,3-*d*]тиофенов **2.5b-m**, а также метил 3-(3,4-диметоксифенил)бензо[4,5]селенофено[3,2-*b*]тиофен-2-карбоксилат **3.5** были получены таким же образом с выходами 51-89% и 63% соответственно (Схема 2.1.7).

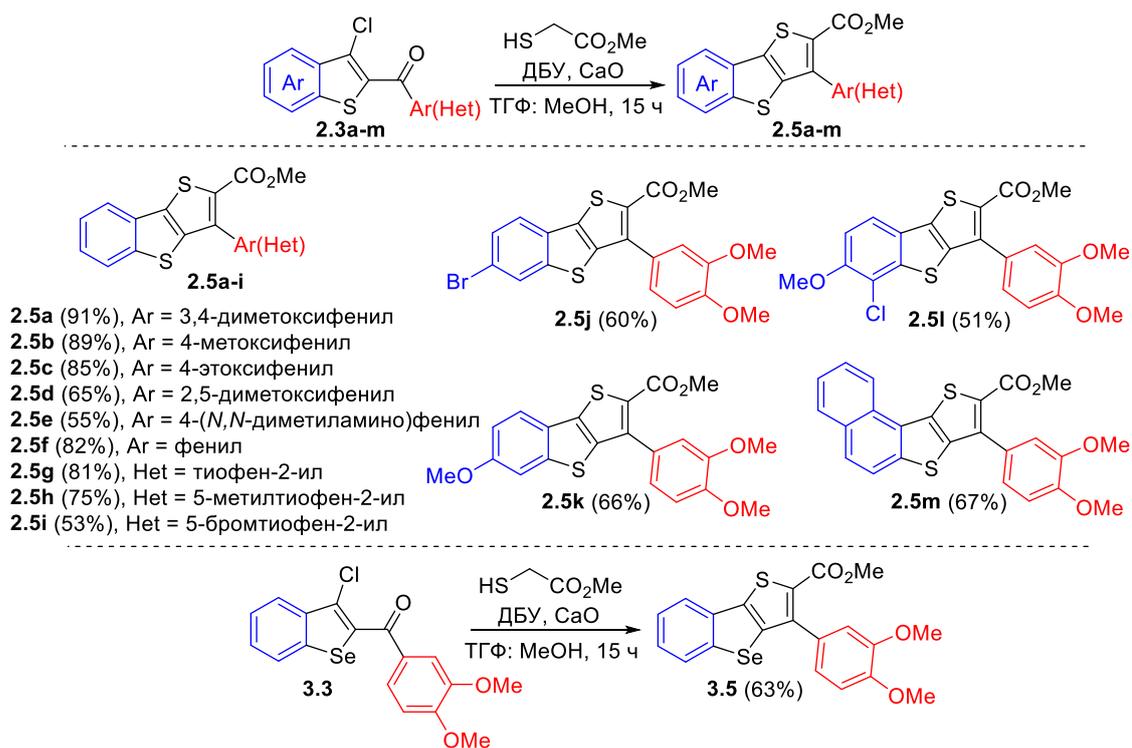


Схема 2.1.7

2.1.3 Аннелирование халькогенофенового кольца с использованием халькогенидов натрия и алкилирующих агентов

2.1.3.1 Аннелирование тиофенового кольца при помощи сульфида натрия

С целью получить производные 3-(гетеро)арилзамещённых бензо[*b*]тиено[2,3-*d*]-тиофенов с другими электрон-акцепторными группами в положении С-2 помимо сложноэфирной, была реализована реакция Фиссельмана, в которой 1,3-С,С-диэлектрофильный субстрат последовательно обрабатывали сульфидом щелочного металла и алкилирующим агентом. Например, для того чтобы заместить атом хлора в положении С-3 соединения **2.3а**, последнее было вовлечено в реакцию с сульфидом натрия (1,1 экв.) в растворе ДМФА при 60 °С в течение 45 минут, в результате чего образовывался анион тиолата, который был затем проалкилирован хлорацетонитрилом (1,1 экв.). Образовавшийся промежуточный продукт подвергали циклизации *in situ* в условиях реакции, аналогичных условиям конденсации производных **2.5**, за исключением большего избытка СаО (15,0 экв.), что позволило получить продукт **2.6а** с выходом 77%. Таким же способом были получены карбонитрилы **2.6b-d** и **3.6а** с выходами 46-79%, а с использованием в качестве алкилирующего агента соответственно фенацил-, 4-фторфенацилхлоридов и хлорацетона были получены 2-бензоил-, 2-(4-фторбензоил)бензо[*b*]тиено[2,3-*d*]-тиофены **2.7а-с** и **2.7d**, и 2-ацетилбензо[*b*]тиено[2,3-*d*]-тиофены **2.8а-с** с выходами 42-80%, а также 2-бензоил- и 4-фторбензоилзамещённые бензо[4,5]селенофено[3,2-*b*]тиофены **3.6b-c** с выходами 59-61%. Производное бис(бензо[*b*]тиено[2,3-*d*]тиофен-2-ил)а **2.9** было синтезировано из субстрата **2.3а** аналогичным образом с использованием 1,3-дихлорацетона и выходом 71% (Схема 2.1.8).

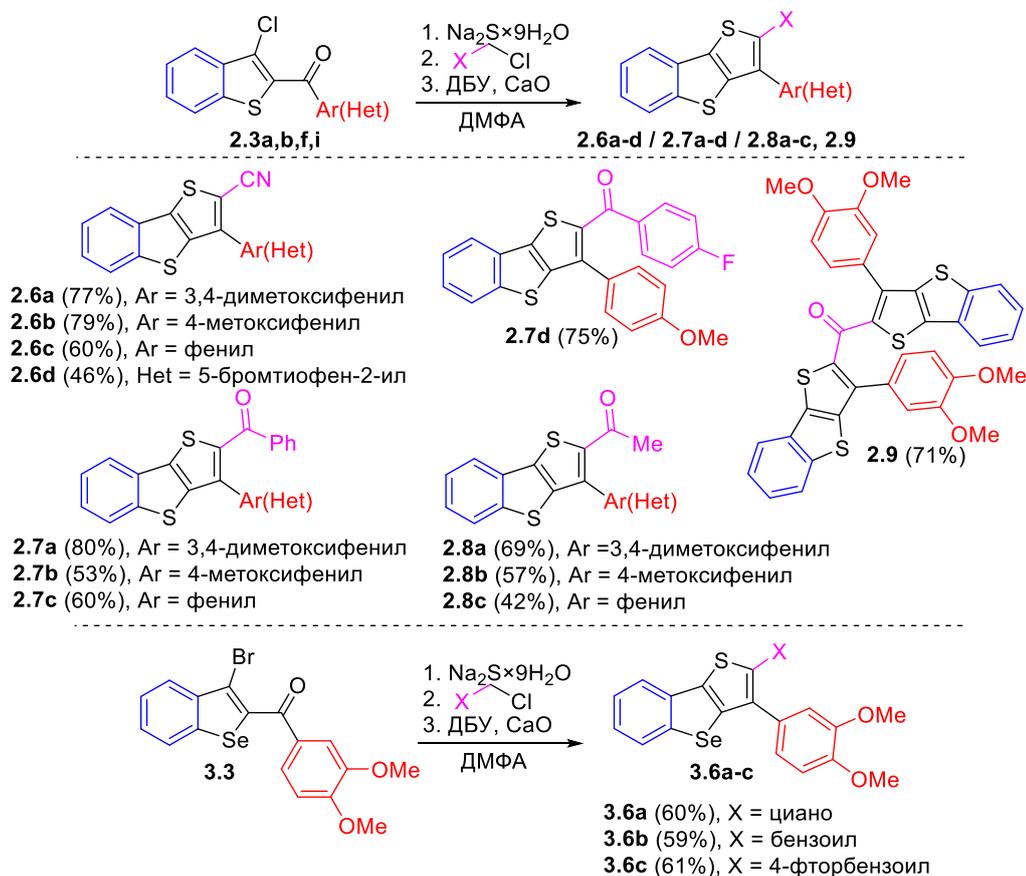


Схема 2.1.8

2.1.3.2 Аннелирование селенофенового кольца при помощи селенида натрия

Дальнейшая модификация реакции Фиссельмана, а именно замена сульфида на соответствующий селенид, позволила аналогичным образом получить из кетона **2.3** 3-арилзамещённые производные бензо[*b*]селенофено[2,3-*d*]тиофена **2.10a-c**, т.е. аннелировать селенофеновое кольцо к каркасу субстрата. Условия реакции были модифицированы, поскольку селенид натрия плохо растворим в ДМФА. Так, селенид натрия (1,5 экв.) растворяли в безводном формамиде, затем добавляли равное по объёму количество безводного *N,N*-диметилацетамида (ДМАА), исходный субстрат **2.3a** и выдерживали при температуре 60 °С в течение 2 часов. Образовавшийся анион селенolata был обработан алкилятором (1,5 экв.) (хлорацетонитрилом или 2-хлор-(4'-фтор)ацетофенонами), а также ДБУ (50 мол.%) и СаО (15,0 экв.), что позволило получить бензо[*b*]селенофено[2,3-*d*]тиофены **2.10a** и **2.10b-c** соответственно с выходами 71-85% (Схема 2.1.9). Молекулярная структура соединения **2.10b**, полученная методом рентгеноструктурного анализа представлена на рис. 2.1.

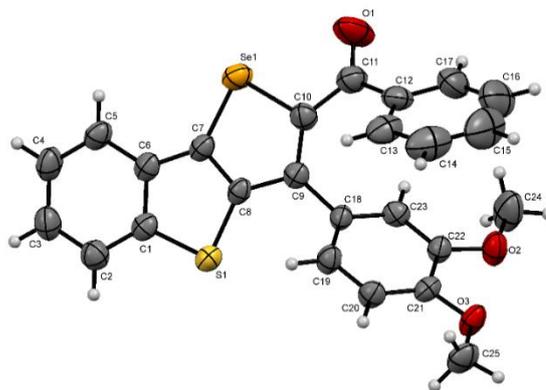


Рисунок 2.1 – Молекулярная структура соединения **2.10b** в тепловых эллипсоидах 50%-ной вероятности.

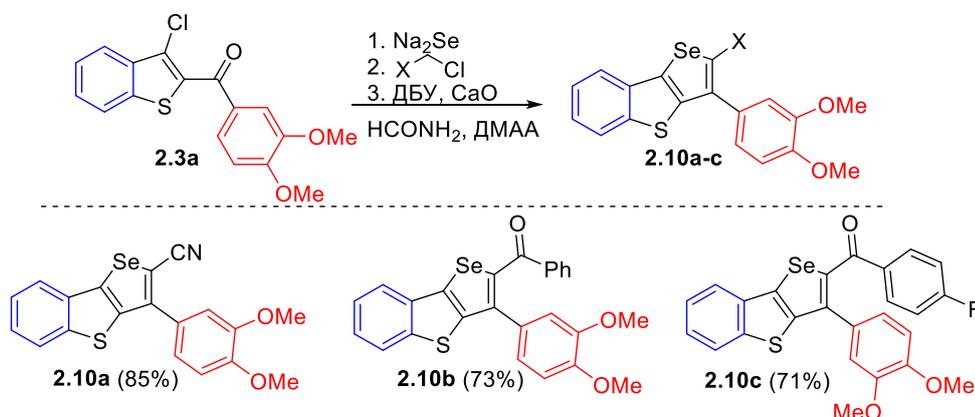


Схема 2.1.9

2.2 Дальнейшая модификация соединений с тиено[3,2-*b*]тиофеновым и селенофено[3,2-*b*]тиофеновым каркасами и синтез поликонденсированных структур на их основе

2.2.1 Синтез 2-формилзамещённых производных бензо[*b*]тиено[2,3-*d*]тиофенов

В ходе исследования был разработан синтез 2-формилзамещённых производных бензо[*b*]тиено[2,3-*d*]тиофенов **2.11**. Для этого сложные эфиры **2.5a,b** восстанавливали LiAlH₄ в растворе ТГФ при комнатной температуре с последующим мягким окислением карбинолов бензо[*b*]тиено[2,3-*d*]тиофена, полученных после щелочной обработки реакционных смесей и использованных без дополнительной очистки, с помощью MnO₂ в растворе CHCl₃. Данный подход позволил получить карбальдегиды бензо[*b*]тиено[2,3-*d*]тиофена **2.11a,b** с общими выходами 45% и 42% соответственно (Схема 2.2.1).

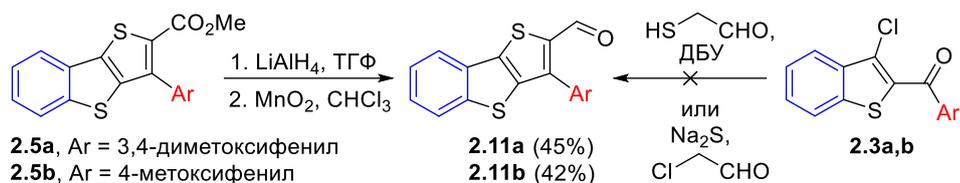


Схема 2.2.1

2.2.2 Синтез производных тиено- и селенофено[3,2-*b*]тиофен-3(2*H*)-онов и получение N,S(Se)-гетероаценов на их основе

2.2.2.1 Синтез арилзамещённых и бензаннелированных тиофен-3(2*H*)-онов

Омыление 3-гидрокси эфиров **1.3a-k**, **2.4a-d** и **3.4** производили при действии избытка гидроксида натрия в водном растворе ДМСО при 120 °С в течение 2 часов с последующим закислением реакционной смеси минеральной кислотой для декарбоксилирования *in situ* образовавшейся кислоты и образования соответствующих тиофен-3(2*H*)-онов **1.4a-k**, **2.12a-d** и **3.7** с выходами 93-99% (Схемы 2.2.2 и 2.2.3).

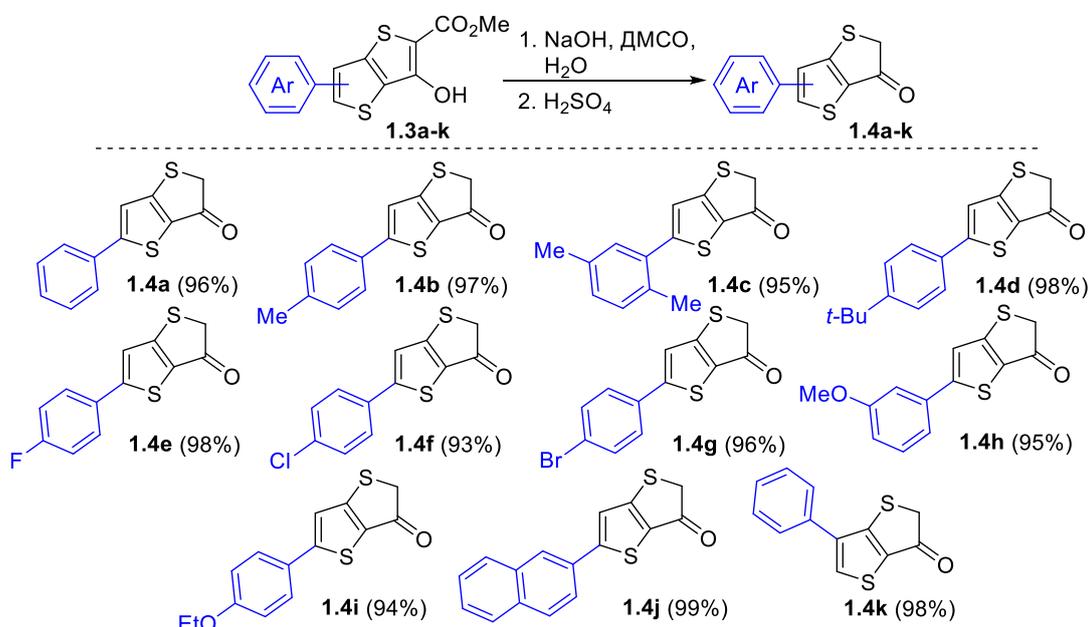


Схема 2.2.2

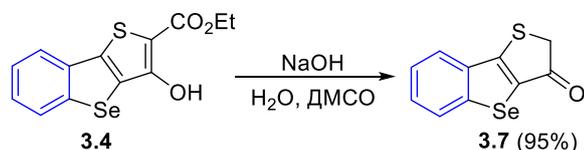
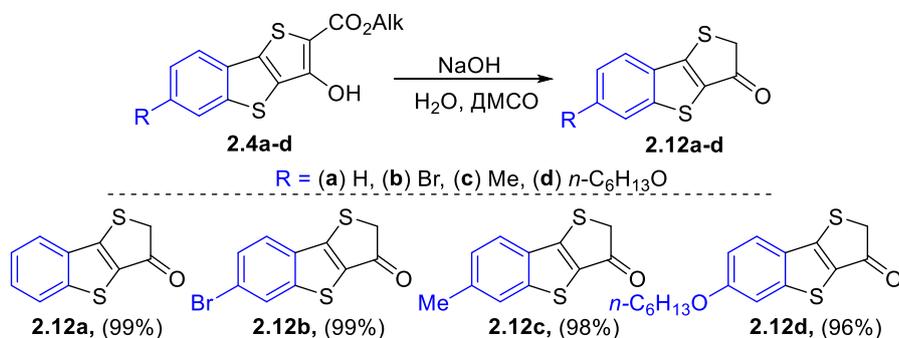


Схема 2.2.3

Следует отметить, что в случае 3-гидрокси эфиров **2.4a-b,d** использование щелочного гидролиза вместо кислотного, описанного в литературе, позволило увеличить выход соответствующих тиофен-3(2*H*)-онов на 7-29%.

2.2.2.2 Синтез гетероаценов на основе тиено- и селенофено[2',3':4,5]тиено[3,2-*b*]-индолов

Полученные арилзамещённые тиено[3,2-*b*]тиофен-3(2*H*)-оны **1.4** являются функциональными строительными блоками, которые могут быть использованы для конструирования различных конденсированных молекул, например, тиено[2',3':4,5]тиено[3,2-*b*]индольных (ТТИ) систем. Для этого соединения **1.4a-k** обработали фенилгидразином **4.1a** в уксусной кислоте при 120 °С течение 3 часов в соответствии с классическим методом индолизации по Фишеру, получив таким образом ТТИ **1.5a-k** с выходом 35-83% (Схема 2.2.4). Чтобы проверить реакционную способность тиенонов **1.4** и расширить ряд полученных ТТИ, кетон **1.4d** аналогичным образом обработали арилгидразинами **4.1b-e**, имеющими как электроноакцепторные заместители, так и электронодонорные. Очевидных отличий в выходах соединений **1.5l-o** (78-84%, Схема 2.2.4) не наблюдалось, что может указывать на то, что исходные кетоны **1.4** имеют довольно высокую реакционную способность в условиях реакции Фишера.

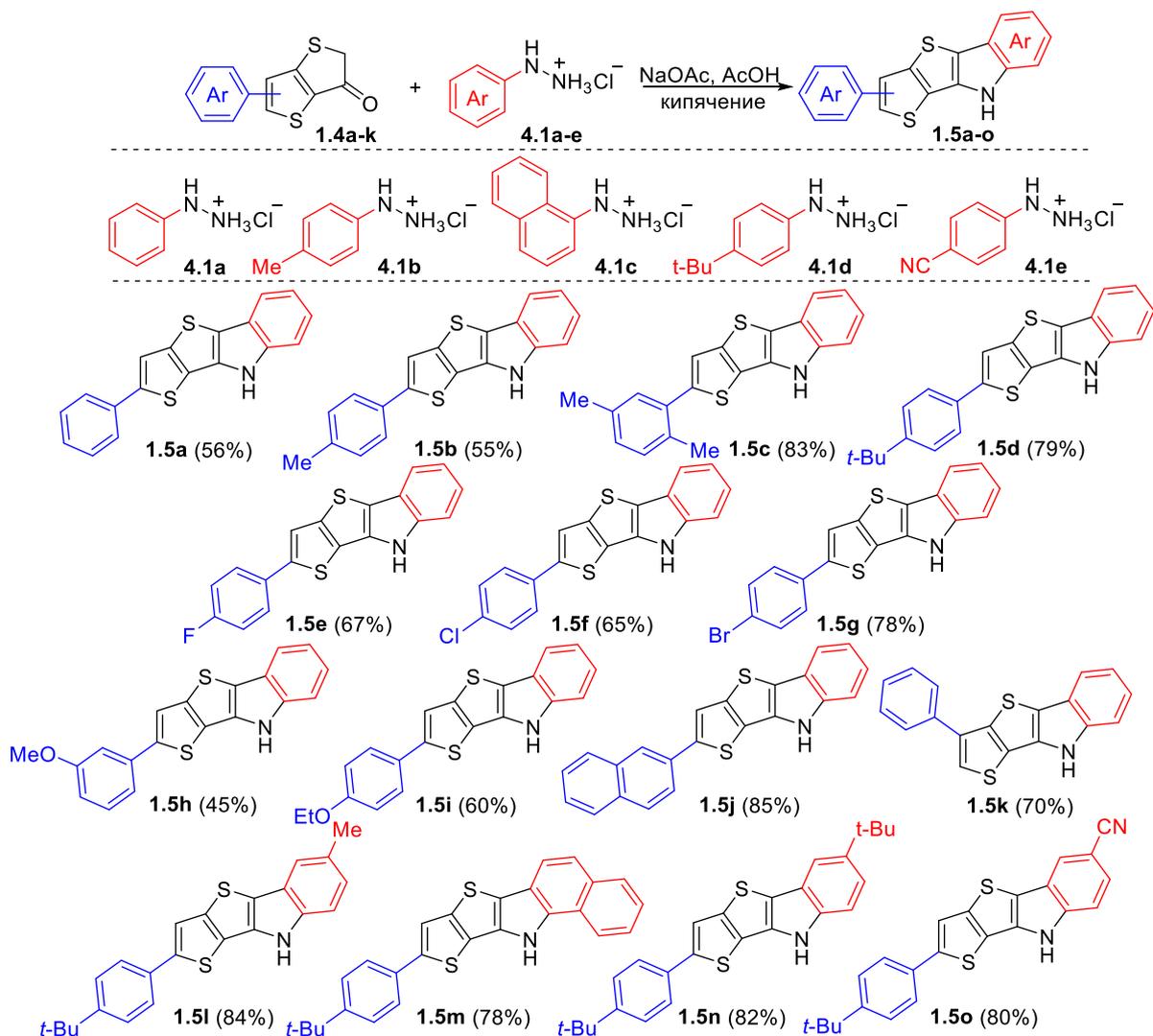


Схема 2.2.4

Для подтверждения структуры производных ТТИ **1.5**, соединение **1.5d** было проалкилировано бензилбромидом в присутствии NaH в растворе ДМСО (Схема 2.2.5), а затем из алкильного производного **1.6** был получен кристалл, пригодный для проведения рентгеноструктурного анализа (Рис. 2.2).

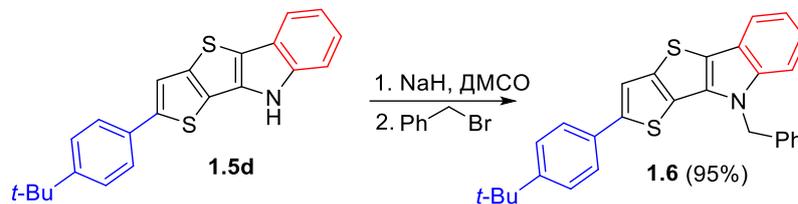


Схема 2.2.5

Также удалось получить производные бензо[4',5']селенофено[2',3':4,5]тиено[3,2-*b*]-индола (БСТИ) из кетона **3.7**. Синтез молекул БСТИ был успешно осуществлен путём аналогичной обработки тиофен-3(2*H*)-она **3.7** гидрохлоридами фенил- **4.1a**, 4-метилфенил- **4.1b**, 4-бромфенил- **4.1f** или 1-нафтилгидразинов **4.1c** (1,5 экв.) в присутствии безводного ацетата натрия (1,5 экв.) в ледяной уксусной кислоте. Полная индолизация первоначально сформированных из кетонов **3.7** арилгидразонов происходила при кипячении реакционных смесей в течении 4 часов. Таким образом, целевые продукты **3.8a-d** были выделены с выходами 85-90% (Схема 2.2.6).

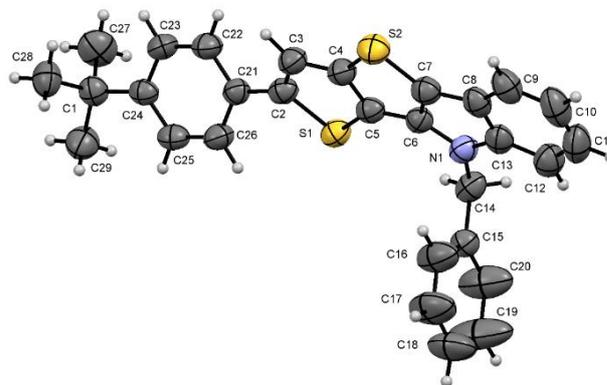
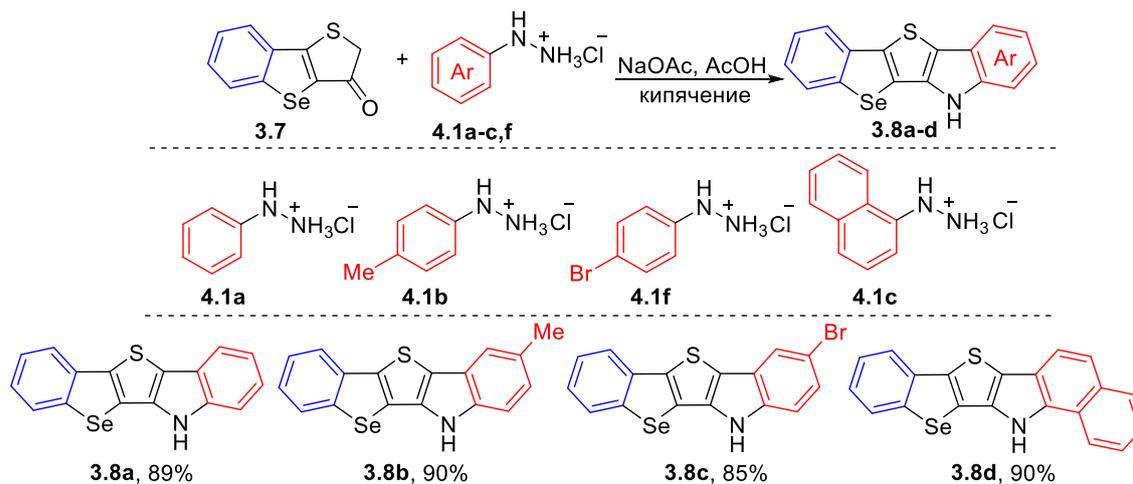
Рисунок 2.2 – Молекулярная структура соединения **1.6** в тепловых эллипсоидах 50%-ной вероятности.

Схема 2.2.6

2.2.2.3 Синтез гетероаценов на основе бензо[*b*]тиено[2,3-*d*]тиофенового / бензо[4,5]селенофено[3,2-*b*]тиофенового и хинолинового / 1,8-нафтиридинового ядер

Молекулы бензо[4',5']тиено[2',3':4,5]тиено[3,2-*b*]хинолинов (БТТХ) были получены путем аннелирования хинолинового фрагмента к бензо[*b*]тиено[2,3-*d*]тиофеновому с исполь-

зованием реакции Фридлэндера. Несмотря на то, что стандартные условия для синтеза хинолинов по Фридлэндеру включают использование гидроксида калия или пирролидина в этаноле, из-за плохой растворимости исходных кетонов в спирте в качестве растворителя была выбрана уксусная кислота. Так, кетоновые субстраты, а именно бензо[*b*]тиено[2,3-*d*]тиофен-3(2*H*)-оны **2.12a-b,d**, были вовлечены в реакцию с 2-аминобензальдегидами **4.2a-d** в присутствии пирролидина (3,0 экв.) в ледяной уксусной кислоте, в результате чего образовывались желаемые продукты **2.13a-h** с выходами 46-90% (Схема 2.2.7).

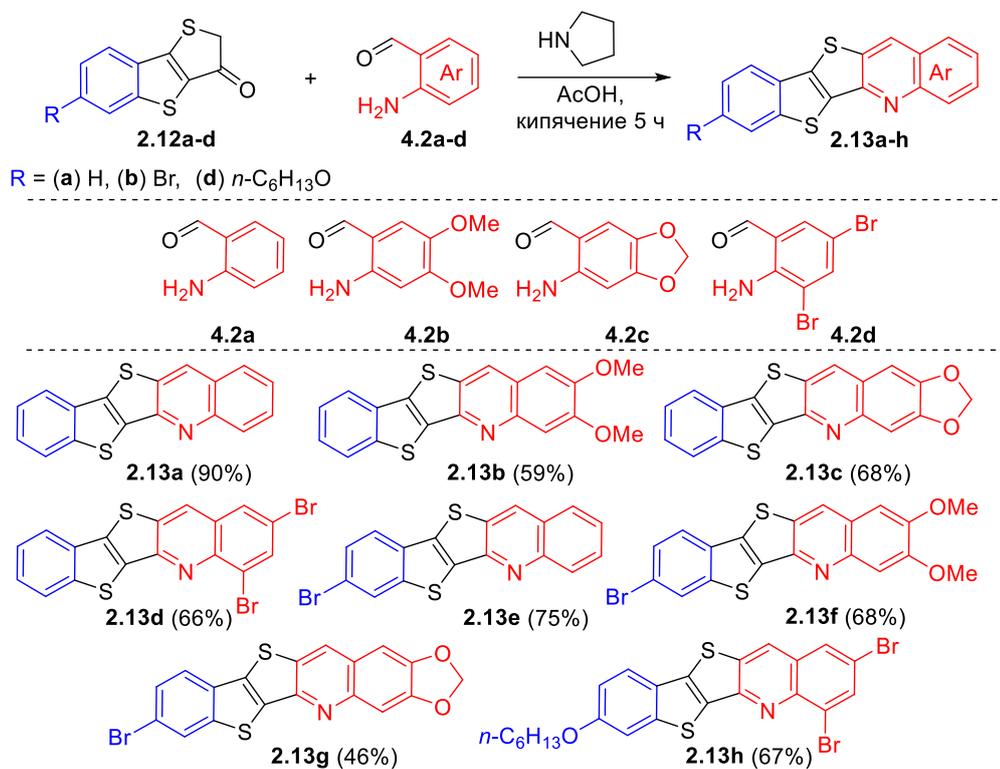


Схема 2.2.7

Подобным образом с использованием реакции Фридлэндера были также получены молекулы на основе бензо[4',5']тиено[2',3':4,5]тиено[3,2-*b*][1,8]нафтиридинов (БТТН) **2.14**. Для осуществления аннелирования 1,8-нафтиридиновой части конденсированные тиофен-3(2*H*)-оны **2.12a-c** обрабатывали 2-аминоникотинальдегидом **4.3** в условиях реакции, аналогичных тем, которые использовались для синтеза БТТХ **2.13**. Для соединений **2.14a-c** выходы составили 67-77% (Схема 2.2.8). Однако образование БТТН **2.14** завершалось только после кипячения реакционных смесей в течение 8 часов; такое увеличение времени реакции может быть связано с меньшей скоростью циклизации интермедиатов кротонового типа из-за низкой нуклеофильности аминогруппы в положении С-2 π -дефицитного пиридинового кольца.

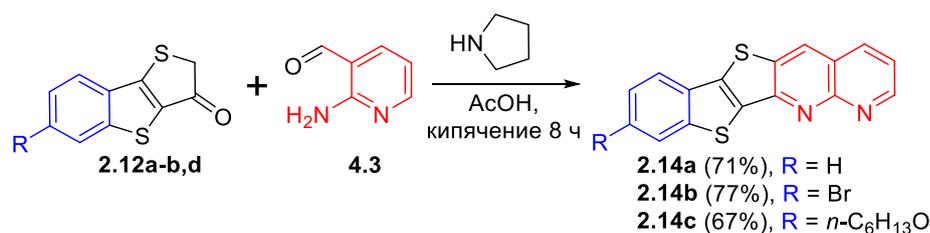


Схема 2.2.8

Таким же образом были получены селенофеновые аналоги БТТХ и БТТН - бензо[4',5']селенофено[2',3':4,5]тиено[3,2-*b*]хинолины (БСТХ) и бензо[4',5']селенофено[2',3':4,5]тиено[3,2-*b*][1,8]нафтиридин (БСТН), соответственно. Для этого исходный бензо[4,5]селенофено[3,2-*b*]тиофен-3(2*H*)-он **3.7** был обработан 2-аминобензальдегидами **4.2a,b** или 2-аминоникотинальдегидом **4.3** в уксусной кислоте в присутствии пирролидина, что позволило получить БСТХ **3.9a,b** и БСТН **3.10** с выходами 57-80% (Схема 2.2.9).

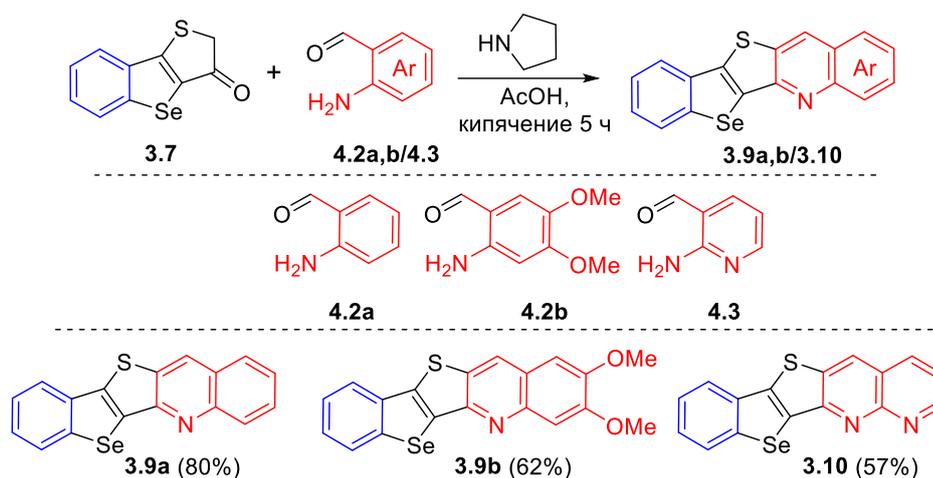


Схема 2.2.9

2.2.3 Аннелирование дополнительного тиофенового кольца и получение гетероаценов с тремя конденсированными халькогенофенами

2.2.3.1 Синтез производных с бензо[4,5]селенофено[3,2-*b*]тиено[2,3-*d*]тиофеновым ядром и N,S,Se-гетероаценов на их основе

Стратегия с комбинацией реакции синтеза тиофенов по Фиссельману и реакции получения индолов по Фишеру была применена для аннелирования ещё одного тиофенового кольца к бензо[4,5]селенофено[3,2-*b*]тиофеновому ядру и конструирования молекул 12*H*-бензо[4',5']селенофено[2'',3'':4',5']тиено[2',3':4,5]тиено[3,2-*b*]индолов (БСТТИ). Для реализации нашего подхода требовалось сформировать 1,3-С,С-диэлектрофильный фрагмент в исходном трициклический 3-гидроксиэфире. Попытки заменить гидроксильную группу в соединении **3.4** на атом галогена оказались безуспешными, поэтому 3-гидроксиэфир **3.4** был обработан ангидридом трифторметансульфокислоты (Tf₂O) в присутствии оснований для получения трифлатного производного **3.11**. Далее трифлатное производное **3.11** было обработано этилтиогликолятом (2,0 экв.) и *tert*-бутилатом калия (4,0 экв.) в условиях, сходных с синтезом соединения **3.4**, что дало желаемый тетрациклический 3-гидроксиэфир **3.12**. Однако, наряду с нормальным замещением трифлата в субстрате **3.11**, наблюдалась нежелательная реакция *O*-детрифлатирования, приводящая к формированию исходного 3-гидроксиэфира **3.4**. Тем не менее, чистый 3-гидроксиэфир **3.12** был получен с выходом 30% с помощью перекристаллизации из толуола, тогда как побочный продукт **3.4** был также выделен с выходом 28% после разбавления маточного раствора в толуоле этиловым спиртом. Далее, 3-гидроксиэфир **3.12** был превращен в соответствующий тиофен-3(2*H*)-он **3.13** с почти количественным выходом. Гетероацены **3.14a-d** были получены с выходами 50-71% через

реакцию кетонов **3.13** с арилгидразинами **4.1a-c,f** согласно методике индолизации по Фишеру (Схема 2.2.10).

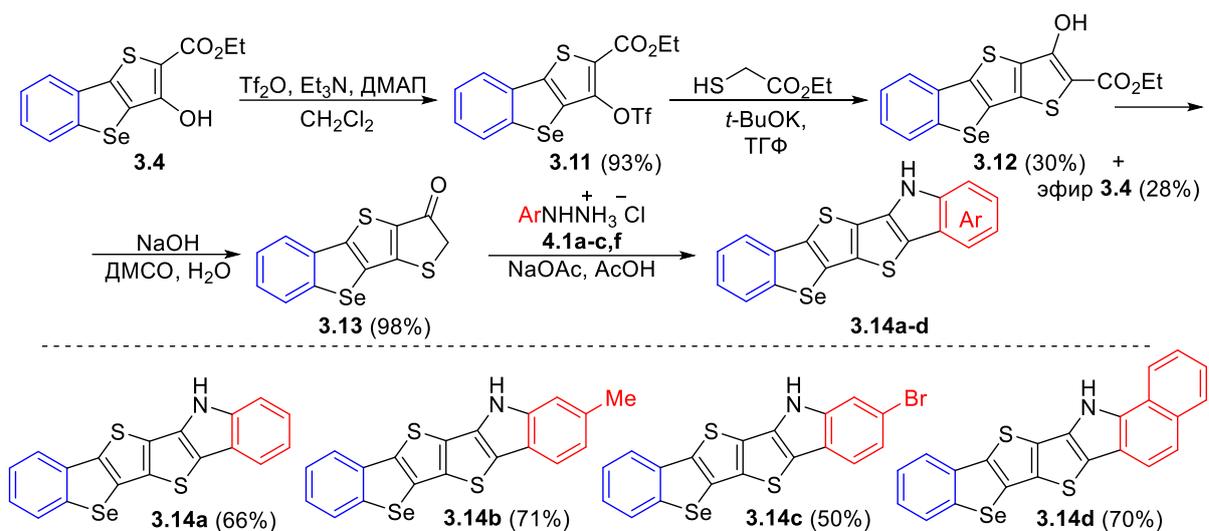


Схема 2.2.10

2.2.3.2 Синтез производных с бензо[4',5']тиено[2',3':4,5]тиено[3,2-*b*]тиофеновым ядром и N,S-гетероаценов на их основе

Поскольку аннелирование дополнительного тиофенового кольца через трифлатирование трициклических 3-гидроксиэфиров с последующей их обработкой тиогликолятом даёт посредственные выходы целевого продукта, был разработан альтернативный подход к синтезу 12*H*-бензо[4',5']тиено[2',3':4,5]тиено[2',3':4,5]-тиено[3,2-*b*]индолов (БТТИ), структурных аналогов БСТТИ **3.14**. Так, тиофен-3(2*H*)-оны **2.12** подвергали хлорформилированию комплексом POCl_3 -ДМФА в растворе ДМФА по реакции Вильсмайера-Хаака-Арнольда. Затем реакционные смеси обрабатывали гидрохлоридом гидросиламина, которые дегидратировались в присутствии избытка комплекса POCl_3 -ДМФА с образованием 3-хлотиофен-2-карбонитрилов **2.15**. Далее эти соединения обрабатывали метил тиогликолятом в присутствии ДБУ, что позволяло получить конденсированные 3-аминотиофен-2-карбоксилаты **2.16** с необходимым бензо[4',5']тиено[2',3':4,5]тиено[3,2-*b*]тиофеновым ядром (Схема 2.2.11).

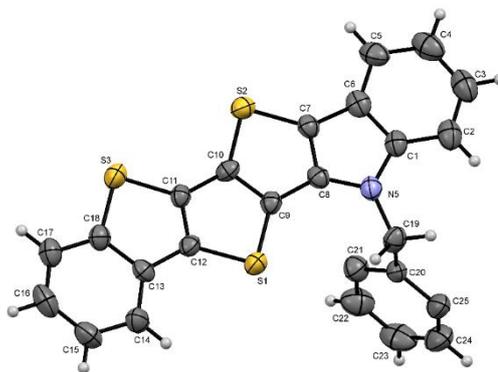


Рисунок 2.3 – Молекулярная структура соединений **2.18** в тепловых эллипсоидах 50%-ной вероятности.

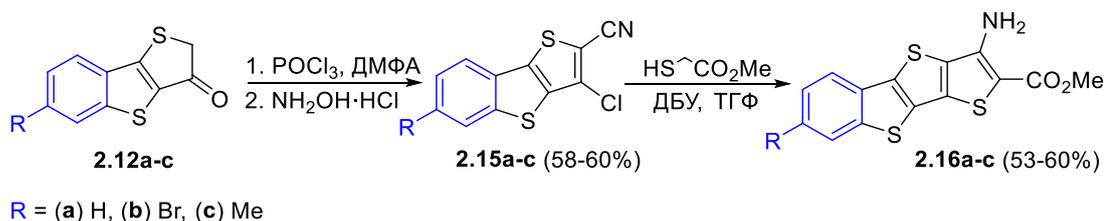
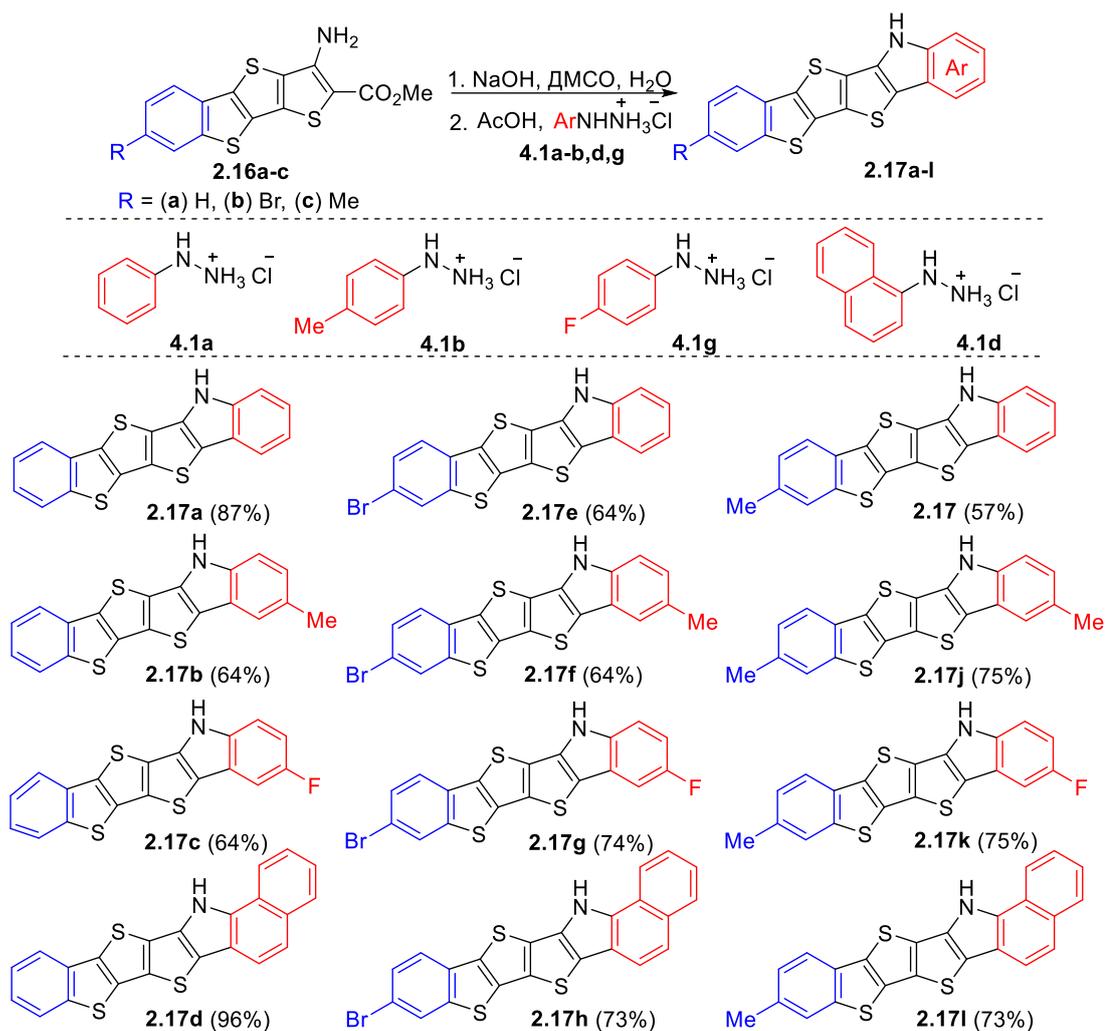
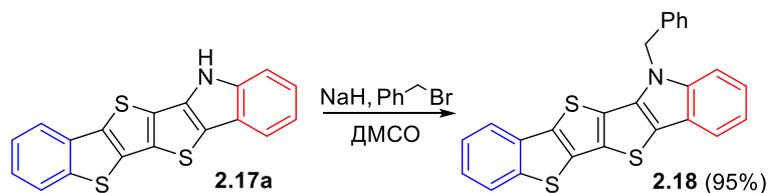


Схема 2.2.11

Наконец, для получения производных БТТТИ сложные эфиры **2.16a-c** омыляли обработкой NaOH в водном ДМСО. После этого реакционные смеси нейтрализовали избытком ледяной уксусной кислоты, чтобы вызвать декарбоксилирование полученных аминокислот до 3-амино-бензо[4',5']тиено[2',3':4,5]тиено[3,2-*b*]тиофенов. Эти промежуточные продукты, без выделения, обрабатывали соответствующими гидрохлоридами арилгидразинов **4.1a-b,d,g** с образованием первоначально арилгидразонов тиофен-3(2*H*)-онов, которые затем подвергались индолизации Фишера с получением желаемых производных БТТТИ **2.17**. Таким образом, целевые N,S-гетерогексацены **2.17a-l** были получены с общим выходом 57-96% в одно-реакторном синтезе (Схема 2.2.12).



Дополнительно соединение **2.17a** обработали гидридом натрия и бензилбромидом с получением бензилированного производного **2.18** с выходом 95% (Схема 2.2.13) (Рис. 2.3).



2.3 Физико-химические характеристики тонких плёнок некоторых полученных соединений*

Поскольку прежде всего нас интересовала возможность использования полученных гетероаценов в качестве зарядотранспортных слоёв в органических солнечных элементах, а соединения на основе тиено[2',3':4,5]тиено[3,2-*b*]пиррола были ранее успешно использованы в данной роли в высокоэффективных перовскитных солнечных батареях, в рамках данной работы были исследованы физико-химические свойства тонких плёнок синтезированных производных БСТИ **3.8a,d** и БСТТИ **3.14a**, а также описанных ранее N,S-аналогов этих N,S,Se-гетероаценов – соединений **2.T-a,d** и **2.17a** (Рисунок 2.6), электрон-избыточная структура которых даёт основание рассматривать данные соединения в качестве потенциальных полупроводников p-типа [R.A. Irgashev, A.A. Karmatsky, G.L. Rusinov, V.N. Charushin // *Organic Letters*. - 2016. - V. 18, № 4. - P. 804–807].

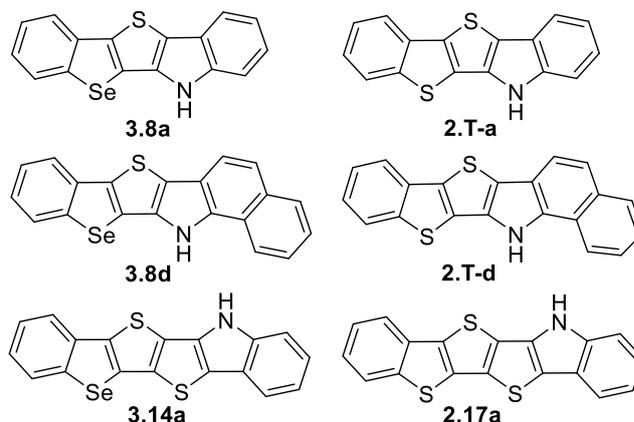


Рисунок 2.4 – Структуры изученных N,S(Se)-гетероаценов.

В первую очередь были выполнены квантово-химические расчёты[†] для указанных соединений с целью оценить теоретические значения дипольного момента, уровней энергии высшей занятой (ВЗМО) и низшей свободной молекулярных орбиталей (НСМО), а также распределение их электронных плотностей. Теоретически рассчитанные уровни ВЗМО и НСМО исследуемых соединений хорошо согласуются с энергетическими уровнями иодида свинца метиламмония (MAPbI₃), многообещающего материала для создания органических солнечных батарей. MAPbI₃ является представителем группы соединений, структурно подобных перовскиту, которые нашли своё применение в т.н. перовскитных солнечных батареях (ПСБ), перспективных устройствах, показывающих высокие значения эффективности конверсии солнечной энергии. В конструкции таких устройств применяют т.н. дырочно-транспортный слой (ДТС), который должен иметь следующие характеристики: во-первых, уровень ВЗМО ДТС должен быть близок по энергии с краем валентной зоны перовскита для эффективной экстракции дырок, во-вторых, ДТС должен обладать относительно высокой дырочной проводимостью для облегчения переноса носителей заряда, а в-третьих, уровень НСМО ДТС должен быть существенно выше края зоны проводимости перовскита, для того, чтобы обеспечить однонаправленный ток зарядов и исключить их рекомбинацию. Так, по результатам расчётов все рассматриваемые N,S(Se)-гетероацены удовлетворяют предъявляемым к ДТС энергетическим требованиям.

* Исследование физико-химических характеристик тонких плёнок было осуществлено научными сотрудниками Института физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН. Автор выражает благодарность д.ф.-м.н. Тамееву А. Р. и к.х.н. Некрасовой Н. В. за предоставленные данные.

[†] Квантово-химические расчёты были проведены на суперкомпьютере «Уран» Института математики и механики УрО РАН. Автор выражает благодарность научному сотруднику Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН Ким Г. А. за предоставленные данные.

Для измерения электрофизических характеристик тонкие плёнки N,S,Se-гетероаценов и их N,S-аналогов были получены методом термовакuumного напыления из-за низкой растворимости исследуемых соединений в большинстве органических растворителей. Для этого на стеклянную подложку был нанесён слой исследуемого материала толщиной 20 нм путём испарения соединения в вакууме 10^{-6} мбар со скоростью $1 \text{ \AA}/\text{с}$ при температуре 125-175 °С. Дифрактограммы тонких плёнок исследуемых N,S,Se-гетероаценов и их N,S-аналогов показывают, что они состоят из хорошо упорядоченных доменов, видимых в виде острых дифракционных пиков. Кроме того, можно отметить, что тонкие плёнки N,S,Se-гетероаценов более аморфны, чем их N,S-аналогов. Спектры поглощения в УФ – видимом диапазоне показаны на рис. 2.5.

Для оценки ширины оптической запрещенной зоны (E_g^{opt}) был применён метод Таука, т.е. был построен график зависимости $(\alpha \cdot hv)^{1/2}$ от hv , после чего его аппроксимированная методом наименьших квадратов линейная часть была экстраполирована до оси абсцисс. Экспериментальные уровни энергии ВЗМО были определены методом циклической вольтамперометрии (ЦВА), а именно вычислены исходя из определённых потенциалов окисления. Полученные значения представлены в таблице 2.1. Необходимо отметить, что экспериментальные уровни энергии для рассматриваемых материалов также удовлетворяют требованиям к ДТС для перовскитных солнечных батарей, что показано на рис. 2.6.

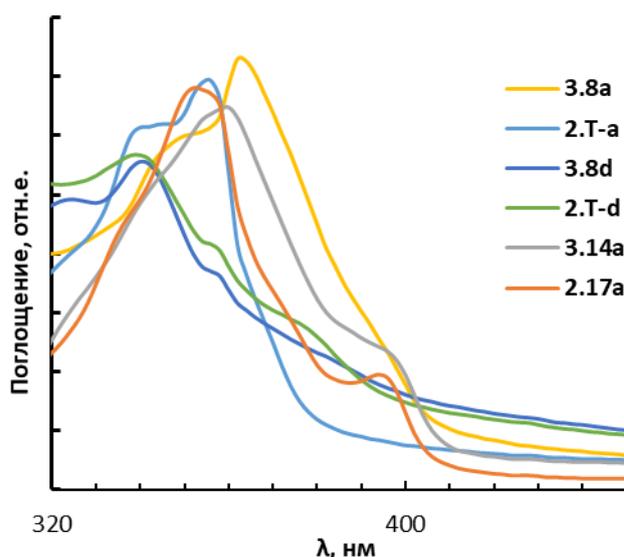


Рисунок 2.5 – Спектры поглощения тонких плёнок N,S(Se)-гетероаценов.

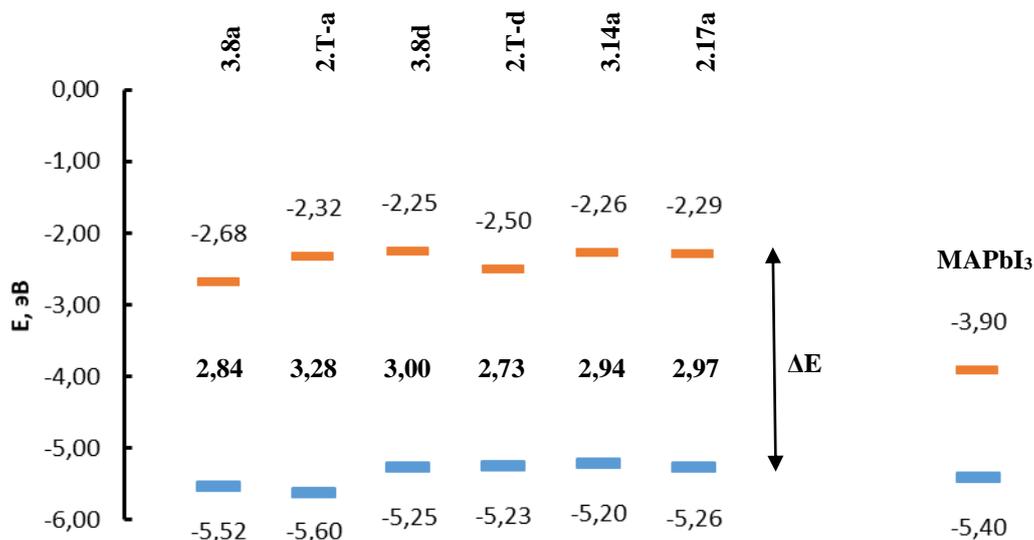


Рисунок 2.6 – Соотношение экспериментально определённых уровней энергии ВЗМО и НСМО N,S(Se)-гетероаценов и краёв зон валентности и проводимости MAPbI₃.

Подвижность носителей заряда в тонких плёнках измерялась с использованием метода экстракции заряда путем линейного увеличения напряжения (CELIV метод). Были изготовлены диодные структуры металл-изолятор-полупроводник (МИП). Для этого на электрод ИТО (смешанный оксид индия-олова) подложки ИТО / стекло наносили подложку из SiO₂ толщиной 70 нм с помощью магнетронного распыления. Затем термическим испарением материала в вакууме 10⁻⁶ мбар со скоростью 1 Å/с при температуре 125-175 °С последовательно наносили 100 нм слой исследуемых N,S(Se)-гетероаценов и 80 нм слой Au электрода. Установка CELIV включала в себя цифровой USB-осциллограф (DL-Analog Discovery, Digilent Co.), который играл роль генератора основного импульса и монитора импульсов переходного тока. Константы RC цепи были как минимум в 20 раз меньше, чем интересующие временные масштабы. Использовался режим извлечения малых зарядов, то есть в экспериментах не подавалось напряжение инжекции (смещения). Слой SiO₂ блокировал инжекцию носителей заряда с ИТО-электрода. Для всех соединений ток смещения $j(0)$ превышал максимальный ток дрейфа Δj , т.е. $\Delta j \ll j(0)$, поэтому подвижность носителей заряда μ была оценена в соответствии с формулой 1:

$$\mu = \frac{2d^2}{3At_{\max}^2} \quad (1)$$

где d – толщина плёнки равная 100 нм, A – линейное изменение приложенного напряжения в диапазоне 4÷10 кВ/с, и t_{\max} – время, соответствующее максимуму тока $j(t_{\max}) = \Delta j + j(0)$. Полученные данные представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 - Характеристики тонких плёнок N,S(Se)-гетероаценов.

Соед-е	λ_{\max} , нм	E_g^{opt} , эВ	ВЗМО/НСМО ^а , эВ	Дипольный момент, ^б Д	Подвижность дырок ^в , $\times 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (ДИ 95%) ^г
3.8a	362	2,84	-5,52/-2,68	1,73	1,6±0,5
2.Т-a	356	3,28	-5,60/-2,32	1,60	1,8±0,5
3.8d	340	3,00	-5,25/-2,25	1,55	3,9±1,2
2.Т-d	338	2,73	-5,23/-2,50	1,42	3,3±1,0
3.14a	360; 396	2,94	-5,20/-2,26	2,16	2,4±0,7
2.17a	352; 394	2,97	-5,26/-2,29	2,31	2,0±0,6

^а Уровень НСМО вычислен по формуле: $\text{НСМО} = \text{ВЗМО} + E_g^{opt}$.

^б Дипольный момент молекулы рассчитан методом теории функционала плотности

^в Подвижность дырок соответствует значению при электрическом поле в $1 \times 10^4 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$.

^г Доверительный интервал, рассчитанный из 10 повторений.

Подвижность носителей заряда в органических материалах определяется перескоком электронов между соседними молекулами. Он увеличивается с перекрытием волновых функций между ближайшими соседями. Чем больше сопряжённая молекула, тем больше будет перекрытие волновой функции, что приведет к большей подвижности. Это объясняет то, что молекулы **3.8a** и **2.Т-a** с пятью конденсированными кольцами проявляют меньшую по-

двигность носителей зарядов, чем другие молекулы с шестью кольцами в составе (Таблица 2.2). Точно так же, **3.8d** и **2.T-d** имеют более обширное сопряжение π -электронов относительно **3.14a** и **2.17a**, что также объясняет их относительно большую подвижность. Кроме того, дипольный момент молекул **3.8d** и **2.T-1d** ниже, чем у других молекул, и этот факт в целом согласуется с корреляцией, установленной для органических полупроводников: меньший дипольный момент молекулы, меньшая амплитуда неупорядоченности и, следовательно, большая подвижность носителей заряда в тонких плёнках.

Из таблицы 2.2 можно заключить, что в целом значения подвижностей носителей заряда у N,S,Se-гетероаценов немного выше, чем у более кристаллических N,S-гетероаценов. Данное наблюдение можно объяснить тем, что как правило, уровни энергии ВЗМО (НСМО) в упорядоченных доменах выше (ниже) по сравнению с уровнями в соответствующих молекулах аморфной фазы, поэтому во всем слое упорядоченные домены могут действовать как ловушки для дырок (электронов), когда они не образуют сплошную монокристаллическую сеть. Впрочем, некоторая разница в подвижности дырок находится в пределах экспериментальной ошибки. В заключение, необходимо отметить, что относительно низкие подвижности дырок ($10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), измеренные в тонких плёнках N,S,Se-гетероаценов и их N,S-аналогов с использованием метода CELIV, могут быть связаны с неупорядоченностью в исследуемых поликристаллических тонких пленках. С другой стороны, CELIV-подвижность такого соединения, как, например, *spiro*-MeOTAD, хорошо известного как дырочно-транспортный слой, составляет по разным данным от $8,5 \times 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ до $7,2 \times 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (для сравнения, подвижность, полученная методом измерения тока зарядов в ограниченном пространстве в диодах была равна $4 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, а методом измерения времени пролёта зарядов – $1,6 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$). К тому же, значения уровня ВЗМО исследованных гетероаценов хорошо согласуются, например, с валентной зоной иодида свинца метиламмония (MAPbI_3), а НСМО каждого соединения выше, чем край зоны проводимости MAPbI_3 , находящийся в области -3,9 эВ, что является еще одним критическим параметром ДТС для устройств на основе перовскита.

Таким образом, исследованные N,S,Se-гетероацены и их N,S-аналоги являются перспективными полупроводниковыми материалами р-типа, и могут использоваться в качестве дырочно-транспортного слоя в перовскитных солнечных батареях.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны способы получения широкого ряда новых функциональных производных тиено[3,2-*b*]тиофена и его селенсодержащих аналогов: бензо[4,5]селенофено[3,2-*b*]тиофена и бензо[*b*]селенофено[2,3-*d*]тиофена.

2. Предложены и реализованы эффективные синтетические подходы к построению несимметричных поликонденсированных структур на базе тиено[3,2-*b*]тиофена и селенофено[3,2-*b*]тиофена. Впервые получены полициклические соединения, содержащие в своём составе одновременно сера-, селен- и азотсодержащие гетероциклы: селенофено[2',3':4,5]тиено[3,2-*b*]индолы, селенофено[2',3':4,5]тиено[3,2-*b*]хинолины и селенофено[2',3':4,5]тиено[3,2-*b*][1,8]нафтиридин.

3. Изучены фотофизические и электрохимические свойства некоторых синтезированных N,S(Se)-гетероаценов, а также подвижность носителей зарядов в материалах на их основе. Найдены перспективные полупроводниковые материалы для устройств органической электроники.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования. Полученные научные результаты и разработанные методы синтеза функциональных производных тиено[3,2-*b*]тиофена и его селенсодержащих аналогов, а также поликонденсированных систем на их основе, представляют интерес с точки зрения разработки новых структур и материалов для нужд органической электроники. Электрофизические характеристики синтезированных N,S(Se)-гетероаценов свидетельствуют о перспективности применения данных соединений в качестве зарядотраспортных материалов в органических оптоэлектронных устройствах, таких как солнечные батареи, органические транзисторы и диоды.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

1. **Demina, N.S.** Synthesis of aryl-substituted thieno[3,2-*b*]thiophene derivatives and their use for N,S-heterotetracene construction / N.S. Demina, N.A. Kazin, N.A. Rasputin, R.A. Irgashev, G.L. Rusinov // Beilstein Journal of Organic Chemistry. - 2019. - V. 15. - P. 2678–2683. (0.38 п.л. / 0.08 п.л.) (WOS, Scopus).

2. **Demina, N.S.** Construction of new heteroacenes based on benzo[*b*]thieno[2,3-*d*]thiophene / quinoline or 1,8-naphthyridine systems using the Friedländer reaction / R.A. Irgashev, N.S. Demina, N.A. Kazin, G.L. Rusinov // Tetrahedron Letters. - 2019. - V. 60, № 16. - P. 1135–1138. (0.25 п.л. / 0.06 п.л.) (WOS, Scopus).

3. **Demina, N.S.** Construction of 2,3-disubstituted benzo[*b*]thieno[2,3-*d*]thiophenes and benzo[4,5]selenopheno[3,2-*b*]thiophenes using the Fiesselmann thiophene synthesis / R.A. Irgashev, N.S. Demina, G.L. Rusinov // Organic and Biomolecular Chemistry. - 2020. - V. 18, № 16. - P. 3164–3168. (0.31 п.л. / 0.1 п.л.) (WOS, Scopus).

4. **Demina, N.S.** Benzo[*b*]selenophene/thieno[3,2-*b*]indole-based N,S,Se-heteroacenes for hole-transporting layers / N.S. Demina, N.A. Rasputin, R.A. Irgashev, A.R. Tameev, N. V. Ne-

krasova, G.L. Rusinov, J.M. Nunzi // ACS Omega. - 2020. - V. 5, № 16. - P. 9377–9383. (0.44 п.л. / 0.06 п.л.) (WOS).

5. **Demina, N.S.** An effective route to dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]thiophene-based hexaheteroacenes / N.S. Demina, P.E. Bayankina, R.A. Irgashev, N.A. Kazin, G.L. Rusinov // Synlett. - 2021. - V. 32, № 10. - P. 1009–1013. (0.31 п.л. / 0.06 п.л.) (WOS, Scopus).

Другие публикации:

6. **Демина, Н.С.** Синтез новых гетероаценов на основе систем бензо[*b*]тиено[2,3-*d*]тиофена и хинолина / Н.С. Демина, Р.А. Иргашев, Г.Л. Русинов // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XXIX Рос. молодеж. науч. конф. с междунар. участием, посвящ. 150-летию Периодической таблицы химических элементов (Екатеринбург, 23–26 апр. 2019). – Екатеринбург, 2019. – С. 354. (0.06 п.л. / 0.02 п.л.).

7. **Demina, N.** Benzo[*b*]thieno[2,3-*d*]thiophene-based heteroacenes as promising p-type organic semiconductors: synthesis and physical properties / N. Demina, R. Irgashev, G. Rusinov, V. Charushin // Markovnikov Congress on Organic Chemistry. Book of abstracts. Poster presentations (Moscow - Kazan, 21-28 Jun. 2019.). – Moscow, 2019. – P. 44. (0.06 п.л. / 0.02 п.л.).

8. **Демина, Н.С.** Синтез арилзамещённых тиено[2',3':4,5]тиено[3,2-*b*]индолов / Н.С. Демина, Р.А. Иргашев, Г.Л. Русинов // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 6 т. Т. 1: тез. докл. (Санкт-Петербург, 9-13 сент. 2019). – Санкт-Петербург, 2019. – С. 171. (0.06 п.л. / 0.02 п.л.).

9. **Демина, Н.С.** Синтез N,S-гетероаценов на основе дитиено[3,2-*b*:2',3'-*d*]тиофена / Н.С. Демина, П.Э. Баянкина, Р.А. Иргашев, Г.Л. Русинов // IV Международная конференция «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (MOSM 2020): тез. докл. (Екатеринбург, 16-20 нояб. 2020). – Екатеринбург, 2020. – С. 111. (0.06 п.л. / 0.02 п.л.).

10. **Демина, Н.С.** Получение N,S,Se - гетероаценов на основе бензо[4,5]селенофено[3,2-*b*]тиофена и хинолина / 1,8-нафтиридина / Н.С. Демина, Р.А. Иргашев, Г.Л. Русинов // Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021», секция «Химия» (Москва, 12-23 апр. 2021). – Москва, 2021. - С. 559. (0.06 п.л. / 0.02 п.л.).

11. **Demina, N.S.** Synthesis of selenopheno[3,2-*b*]thiophene-based compounds using sodium selenide / N.S. Demina, G.L. Rusinov // Mendeleev 2021, The XII International Conference on Chemistry for Young Scientists (Saint Petersburg, 6-10 Sept. 2021). – Saint Petersburg, 2021. – P. 529. (0.06 п.л. / 0.03 п.л.).