

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

На правах рукописи



КАЗИН Никита Андреевич

**ЭЛЕКТРОФИЛЬНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ИНДОЛО[3,2-*a*]КАРБАЗОЛОВ
И ИНДОЛО[3,2-*b*]КАРБАЗОЛОВ**

1.4.3. Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Екатеринбург - 2022

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

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ: кандидат химических наук,

ИРГАШЕВ Роман Ахметович

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:

СОСНОВСКИХ Вячеслав Яковлевич, доктор химических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, заведующий кафедрой органической химии и высокомолекулярных соединений Института естественных наук и математики;

ЧУГУНОВА Елена Александровна, доктор химических наук, Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова — обособленное структурное подразделение ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр РАН», г. Казань, старший научный сотрудник лаборатории элементоорганического синтеза имени А.Н. Пудовика;

СЛОБОДИНЮК Дарья Геннадьевна, кандидат химических наук, «Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» — филиал ФГБУН Пермский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук, г. Пермь, научный сотрудник лаборатории синтеза активных реагентов.

Защита состоится «5» декабря 2022 г. в 14-00 ч 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?id=12&rid=3987>

Автореферат разослан «___» _____ 2022 года.

Ученый секретарь



Поспелова Татьяна Александровна

диссертационного совета

Общая характеристика работы

Актуальность и степень разработанности темы исследования.

Потребность в совершенствовании электронных технологий, продиктованная темпами развития современного общества, катализировала возникновение и невероятно быстрый прогресс органической (молекулярной) электроники, или электроники на органических полупроводниковых материалах, молодого и очень перспективного междисциплинарного направления в современной науке и технике.

На текущий момент основные проблемы органической электроники — это повышенная чувствительность к внешним физико-химическим воздействиям окружающей среды (ультрафиолетовое излучение, нагрев, контакт с атмосферным кислородом и парами воды), а также сравнительно небольшие показатели подвижности носителей заряда её органических компонентов.

Признанными и доказавшими свою эффективность в роли фото- и электроактивных компонентов устройств органической электроники являются производные индоло[3,2-*b*]карбазола, а также несколько производных индоло[3,2-*a*]карбазола, демонстрирующие высокую химическую стабильность. Имеется значительное количество публикаций прикладной направленности, посвященных исследованию фотофизических свойств материалов на основе индоло[3,2-*b*]карбазола. В связи с этим разработан широкий арсенал синтетических приемов сборки каркаса индоло[3,2-*b*]карбазолов, содержащих необходимые заместители в желаемых положениях. При этом фундаментальные исследования, посвященные систематическому изучению химических свойств, а также разработке методов функционализации уже готовых остовов индоло[3,2-*b*]карбазола и индоло[3,2-*a*]карбазола, фактически отсутствуют в литературе.

Цель диссертационной работы: изучение химических свойств 6,12-ди(гет)арил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазолов и 6,7-диарил-5,12-дигидроиндоло[3,2-*a*]карбазолов, содержащих алифатические заместители при атомах азота, разработка новых подходов к синтезу ранее неизвестных производных указанных структур и измерение базовых фотофизических характеристик субстратов, представляющих потенциальный интерес в качестве материалов органической фотовольтаики. Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие **основные задачи**:

1. Расширить ряд доступных 6,12-ди(гет)арил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазолов и 6,7-диарил-5,12-дигидроиндоло[3,2-*a*]карбазолов путем варьирования (гетеро)ароматических и алкильных заместителей.
2. Разработать синтетические приёмы проведения реакций электрофильного замещения в полученных производных индоло[3,2-*b*]карбазола и индоло[3,2-*a*]карбазола, включая формилирование, ацилирование, галогенирование, нитрование.
3. Показать возможности дальнейших синтетических трансформаций полученных производных.
4. Провести измерение базовых фотофизических характеристик полученных функциональных производных индолокарбазолов обоих классов.

Научная новизна и теоретическая значимость работы:

1. Получен широкий ряд новых представителей индоло[3,2-*b*]карбазола и индоло[3,2-*a*]карбазола.
2. Разработаны синтетические подходы к модификации каркасов индоло[3,2-*b*]карбазола и индоло[3,2-*a*]карбазола посредством реакций формилирования, ацилирования, галогенирования, нитрования.
3. Показана возможность дальнейших синтетических трансформаций полученных формил-, ацетил-, галоген- и нитропроизводных индолокарбазолов обоих классов с образованием новых гетероциклических систем.
4. Определены базовые фотофизические характеристики некоторых новых функциональных производных обоих классов индолокарбазолов.

Практическая значимость результатов. Разработаны препаративные методы синтеза широкого ряда новых производных 6,12-ди(гет)арил-индоло[3,2-*b*]карбазола и 6,7-

диарилиндоло[3,2-*a*]карбазола, содержащих в своей структуре фрагменты тиофена, би- и тертиофена, бензо[*d*]тиазола, хиноксалина и бензо[*g*]хиноксалина, флуоренона и флуорена. Также были измерены базовые фотофизические характеристики (поглощение, испускание, фотолюминесценция) некоторых новых функциональных представителей обоих классов индолокарбазолов.

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

Степень достоверности результатов. Полученные в ходе выполнения диссертационной работы экспериментальные данные хорошо воспроизводимы. Анализ состава, структуры и чистоты образцов полученных соединений осуществлялся на сертифицированных и поверенных приборах ЦКП СОАС (ИОС УрО РАН).

Положения, выносимые на защиту:

1. Синтез новых производных индоло[3,2-*b*]карбазола и индоло[3,2-*a*]карбазола.
2. Синтез формильных, ацильных, галоген-, нитропроизводных индоло[3,2-*b*]карбазола и индоло[3,2-*a*]карбазола.
3. Синтетические трансформации полученных формил-, ацетил-, нитропроизводных индолокарбазолов обоих классов с образованием новых гетероциклических систем.
4. Исследование базовых фотофизических характеристик некоторых новых функциональных производных обоих рассмотренных классов индолокарбазолов.

Личный вклад соискателя. Диссертант принимал непосредственное участие в анализе литературных данных, планировании эксперимента и проведении самих синтезов, а также в анализе и интерпретации полученных результатов исследования, в подготовке публикаций по результатам исследований.

Апробация результатов диссертационной работы. Основные результаты диссертации доложены на XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (два доклада) (Екатеринбург, 2016), XXVII Российской молодежной научной конференции "Проблемы теоретической и экспериментальной химии" (Екатеринбург, 2017).

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

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 14 научных работ, из них 11 статей в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным Советом УрФУ и входящих в международные базы Scopus и Web of Science; тезисы 3 докладов.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа общим объёмом 161 страница состоит из трех основных глав: литературного обзора, обсуждения результатов и экспериментальной части, а также оглавления, введения, заключения, списка литературы и условных сокращений. Работа содержит 142 ссылки на литературные источники, 4 таблицы, 93 схемы и 17 рисунков.

Благодарности. Автор выражает благодарность научному руководителю, к.х.н. Р.А. Иргашеву, а также в.н.с., к.х.н. Геннадию Леонидовичу Русинову за всестороннюю помощь в выполнении работы, своим коллегам по лаборатории за постоянное внимание, ценные советы и поддержку, а также всем сотрудникам Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН за содействие в проведении исследований.

Основное содержание работы

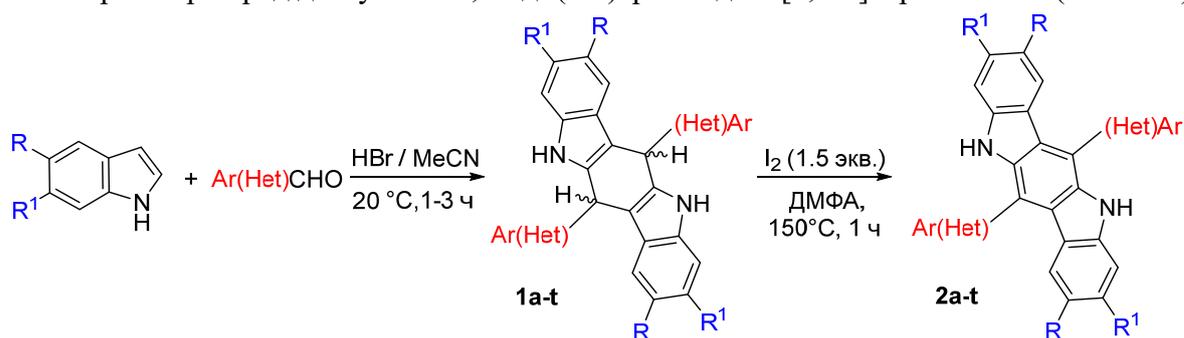
Во введении показаны актуальность работы, научная новизна и практическая значимость, сформулированы цели и задачи исследования. **Литературный обзор (глава 1)** включает в себя рассмотрение имеющихся данных по синтезу и химическим свойствам всех известных пяти классов индолокарбазолов. **Результаты и обсуждение** собственных

исследований в области органического синтеза, а также фотофизические свойства некоторых новых представителей индолокарбазолов обоих классов приведены в **главе 2**. В **экспериментальной части (глава 3)** содержится описание экспериментальных методик проведения синтезов, физические и спектральные характеристики синтезированных соединений.

Глава 2. Результаты и обсуждения

2.1. Синтез 6,12-ди(гет)арил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазолов и их 5,11-диалкилпроизводных

С целью наработки исходных субстратов для исследования был осуществлен синтез широкой серии производных индоло[3,2-*b*]карбазолов (ИКЗ) **1** и **2**. Также проведена оптимизация описанных в литературе синтетических подходов к синтезу указанных субстратов и расширен ряд доступных 6,12-ди(гет)арилиндоло[3,2-*b*]карбазолов **2** (Схема 1).



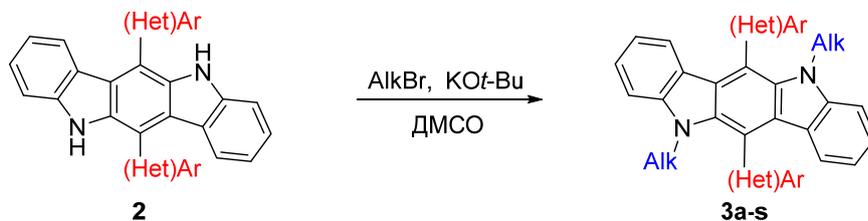
1a(85%)/**2a**(46%): Ar= Ph; **1b**(90%)/**2b**(72%): Ar= 4-MeO-C₆H₄; **1c**(45%)/**2c**(48%): Ar= тиен-2-ил; **1d**(48%)/**2d**(81%): Het= 5-CH₃-тиен-2-ил; **1e**(67%)/**2e**(63%): Ar= 4-F-C₆H₄; **1f**(59%)/**2f**(64%): Ar= 4-Cl-C₆H₄; **1g**(57%)/**2g**(66%): Ar= 4-Br-C₆H₄; **1h**(64%)/**2h**(72%): Ar= 4-*i*-Pr-C₆H₄; **1i**(78%)/**2i**(68%): Het= бензо[*b*]тиен-2-ил; **1j**(81%)/**2j**(65%): Ar= 3,4-(MeO)₂-C₆H₃; **1k**(85%)/**2k**(80%): Ar= 3,4,5-(MeO)₃-C₆H₂; **1l**(63%)/**2l**(55%): Ar= 4-(OC₆H₁₃)-C₆H₄; **1m**(86%)/**2m**(74%): Ar= 4-CH₃-C₆H₄; **1n**(44%)/**2n**(33%): Ar= 4-(C₈H₁₇)-C₆H₄; **1o**(64%)/**2o**(54%): Ar= 4-(MeO)-C₆H₄, R= Br; **1p**(58%)/**2p**(69%): Ar= 4-Me-C₆H₄, R=R¹= MeO; **1q**(54%)/**2q**(68%): Ar= 4-MeO-C₆H₄, R¹= Me; **1r**(87%)/**2r**(81%): Ar= 4-MeO-C₆H₄, R¹= F; **1s**(53%)/**2s**(66%): Ar= 4-MeO-C₆H₄, R¹= Cl; **1t**(41%)/**2t**(47%): Ar= 4-MeO-C₆H₄, R¹= Br;

схема 1

Выявлены значительные синтетические ограничения, налагаемые природой заместителей в исходных индоле и ароматическом альдегиде. В частности, обнаружено, что 1-формилнафталин, 9-формилантрацен, фуран-2-карбальдегид, 9-алкил-3-формилкарбазолы не дают желаемого продукта конденсации с индолом. Заместители, находящиеся в бензольном фрагменте индола и обладающие отрицательным мезомерным эффектом (на примере 6-цианоиндола и индол-6-карбоновой кислоты, а также ее N,N-диэтиламида), препятствуют прохождению циклоконденсации. Наличие активированного метоксигруппами (6-метокси- и 4-метоксииндолы) положения С-5 индола также приводит к отрицательному результату: образуются нерастворимые темноокрашенные продукты, вероятно, полимерного строения. При этом 5,6-диметоксииндол прекрасно вступает в данную конденсацию и дает ожидаемый продукт **1p** с хорошим выходом.

Поскольку *N*-алкилированные производные **3** 6,12-ди(гет)арил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазола **2** являются ключевыми объектами нашего исследования, был получен широкий ряд диалкилпроизводных **3** (Схема 2).

Для осуществления тонкой настройки растворимости получаемых производных были применены алкильные остатки с разной длиной углеродной цепи.



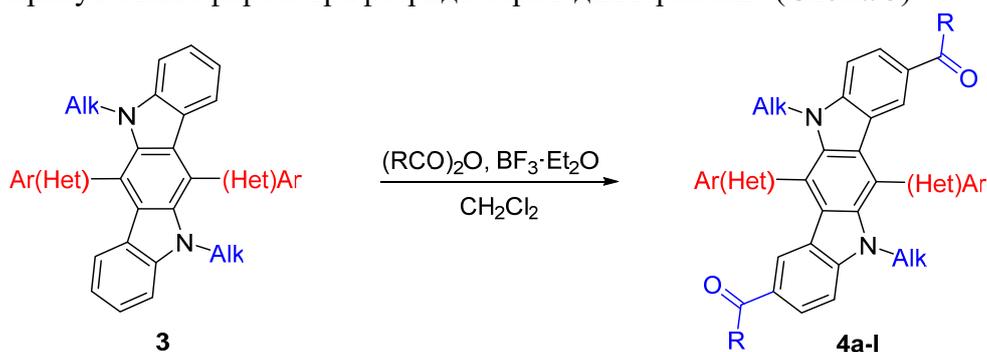
Alk = C₆H₁₃: **3a**(84%): Ar = Ph; **3b**(76%): Ar = 4-MeO-C₆H₄; **3c**(71%): Het = тиен-2-ил; **3d**(81%): Het = 5-CH₃-тиен-2-ил; **3e**(66%): Ar = 4-F-C₆H₄; **3f**(57%): Ar = 4-Cl-C₆H₄; **3g**(77%): Ar = 4-Br-C₆H₄; **3h**(53%): Ar = 4-*i*-Pr-C₆H₄; **3i**(82%): Het = бензо[*b*]тиен-2-ил; **3j**(69%): Ar = 3,4-(MeO)₂-C₆H₃; **3k**(62%): Ar = 3,4,5-(MeO)₃-C₆H₂; **3l**(88%): Ar = 4-(OC₆H₁₃)-C₆H₄
 Alk = C₇H₁₅: **3m**(71%): Het = тиен-2-ил
 Alk = C₁₂H₂₅: **3n**(87%): Ar = Ph; **3o**(84%): Ar = 4-(MeO)-C₆H₄; **3p**(82%): Het = тиен-2-ил; **3q**(50%): Ar = 4-Cl-C₆H₄; **3r**(66%): Ar = 3,4,5-(MeO)₃-C₆H₂
 Alk = C₁₅H₃₁: **3s**(74%): Het = тиен-2-ил

схема 2

2.2 Синтез ацильных производных

5,11-диалкил-6,12-ди(гет)арил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазолов.

Ацильные производные являются распространенными синтонами для построения широкого ряда гетероциклических систем. Применение классической схемы ацилирования по Фриделю-Крафтсу с использованием AlCl₃ и CH₃COCl дает непредсказуемый результат и в случае, например, субстрата **3a**, имеющего незамещенный фенильный заместитель, реакция протекает нерегиоселективно. Установлено, что наиболее универсальным приемом, позволяющим вводить ацильный фрагмент в положения C-2 и C-8 индоло[3,2-*b*]карбазольных субстратов **3**, является их обработка ангидридом алифатической карбоновой кислоты в присутствии эфирата трифторида бора в дихлорметане (Схема 3).



R = CH₃, Alk = C₆H₁₃: **4a**(68%): Ar = Ph; **4c**(82%): Ar = 4-MeO-C₆H₄; **4e**(83%): Het = тиен-2-ил; **4g**(76%): Ar = 3,4,5-(MeO)₃-C₆H₂; **4h**(89%): Ar = 4-F-C₆H₄; **4i**(67%): Ar = 4-*i*-Pr-C₆H₄; **4j**(90%): Ar = 3,4-(MeO)₂-C₆H₃
 R = CH₃, Alk = C₁₂H₂₅: **4b**(70%): Ar = Ph; **4d**(73%): Ar = 4-MeO-C₆H₄; **4f**(69%): Het = тиен-2-ил
 R = C₂H₅, Alk = C₆H₁₃: **4k**(83%): Ar = 4-MeO-C₆H₄
 R = 4-MeOC₆H₄CH₂, Alk = C₆H₁₃: **4l**(46%): Ar = 4-Cl-C₆H₄

схема 3

В то же время, для субстрата **3a** показана возможность получения его моноацетилпроизводного **5** путем обработки его Ac₂O (0.5 экв.). Целевой продукт выделен хроматографически (Схема 4).

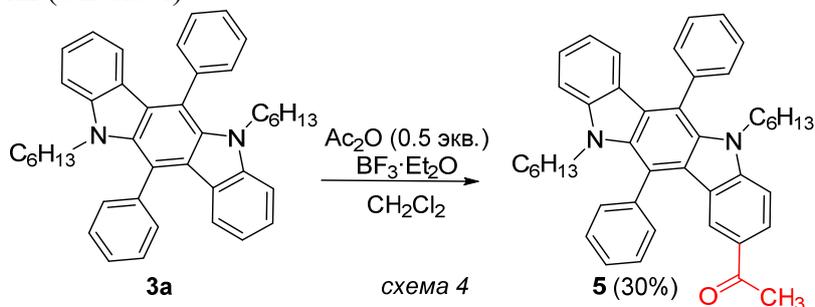
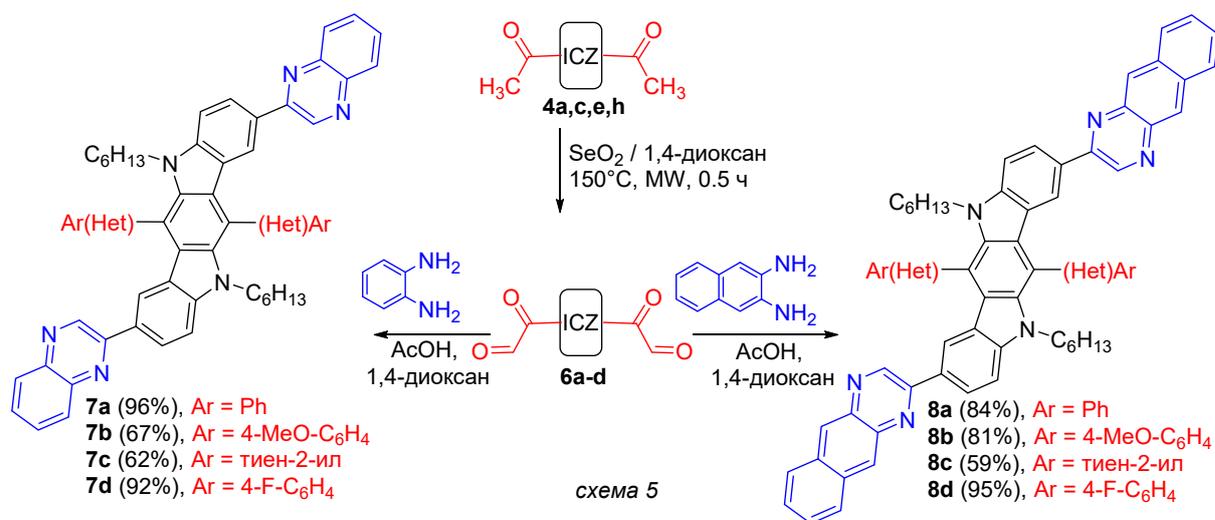


схема 4

2.2.1. Трансформации ацетильных производных ИКЗ: формирование хиноксалинового и бензо[*g*]хиноксалинового фрагментов.

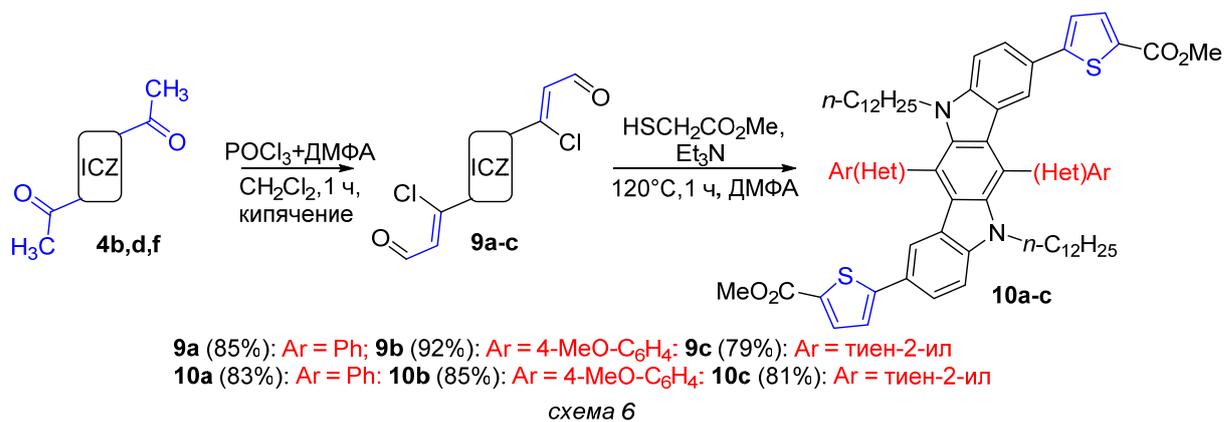
Было показано, что обработка 2,8-диацетилзамещенных производных индоло[3,2-*b*]карбазола **4** диоксидом селена приводит к образованию соответствующих арилглиокселей **6a-d**. Изначально реакция окисления проводилась в классическом варианте, а именно при нагревании реагентов в растворе 1,4-диоксана в течение нескольких часов. При этом наблюдалось накопление в реакционной смеси ощутимого количества продуктов побочных реакций. В противовес этому, синтез полупродуктов **6** протекает наиболее быстро и гладко при проведении синтеза в условиях микроволнового облучения. Последующая обработка полученных арилглиокселей ароматическими 1,2-диаминами (*o*-фенилендиамином и 2,3-диаминонафталином) в среде уксусной кислоты позволяет синтезировать продукты гетероциклизации **7** и **8** с высокими выходами (Схема 5).



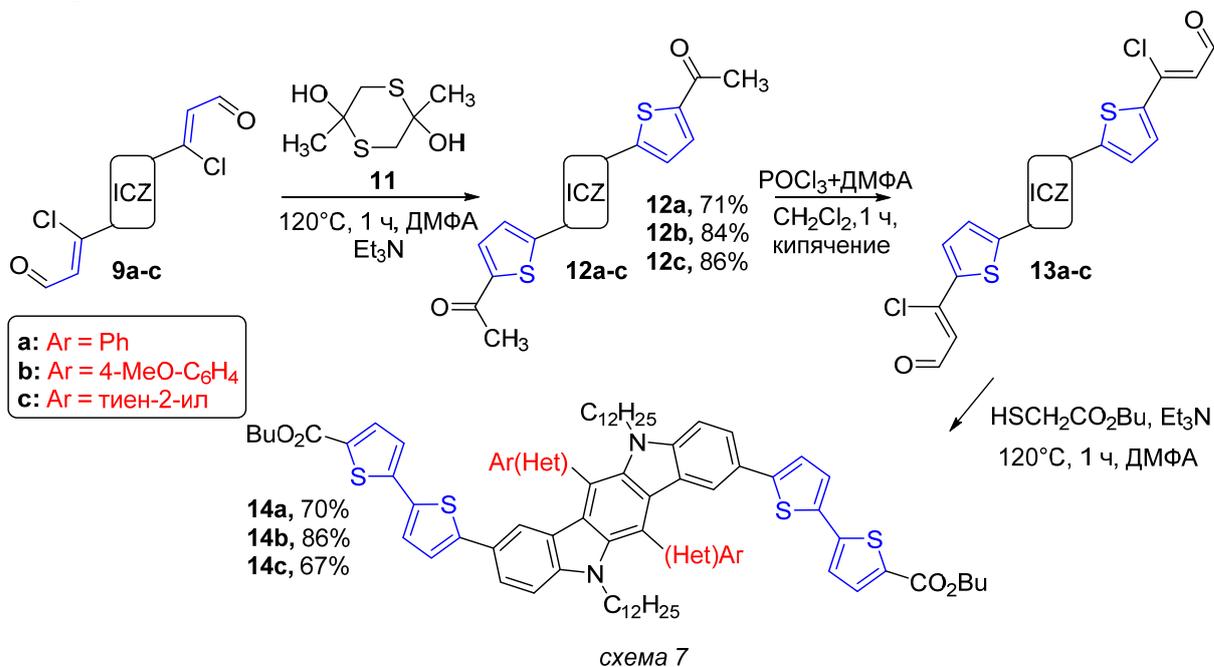
2.2.2. Трансформации ацетильных производных ИКЗ: формирование тиофенового цикла по реакции Фиссельмана.

Вторая предложенная нами стратегия превращения ацетильного фрагмента в гетероциклический остаток включает в себя трансформацию ацетильной функции в остаток β -хлоракролеина путем обработки исходных 2,8-диацетилпроизводных **4** реагентом Вильсмейера при температуре не выше 50°C. Получаемые после щелочного гидролиза иминиевой соли ИКЗ-производные β -хлоракролеина **9a-c** представляют собой смесь *цис*- и *транс*- изомеров.

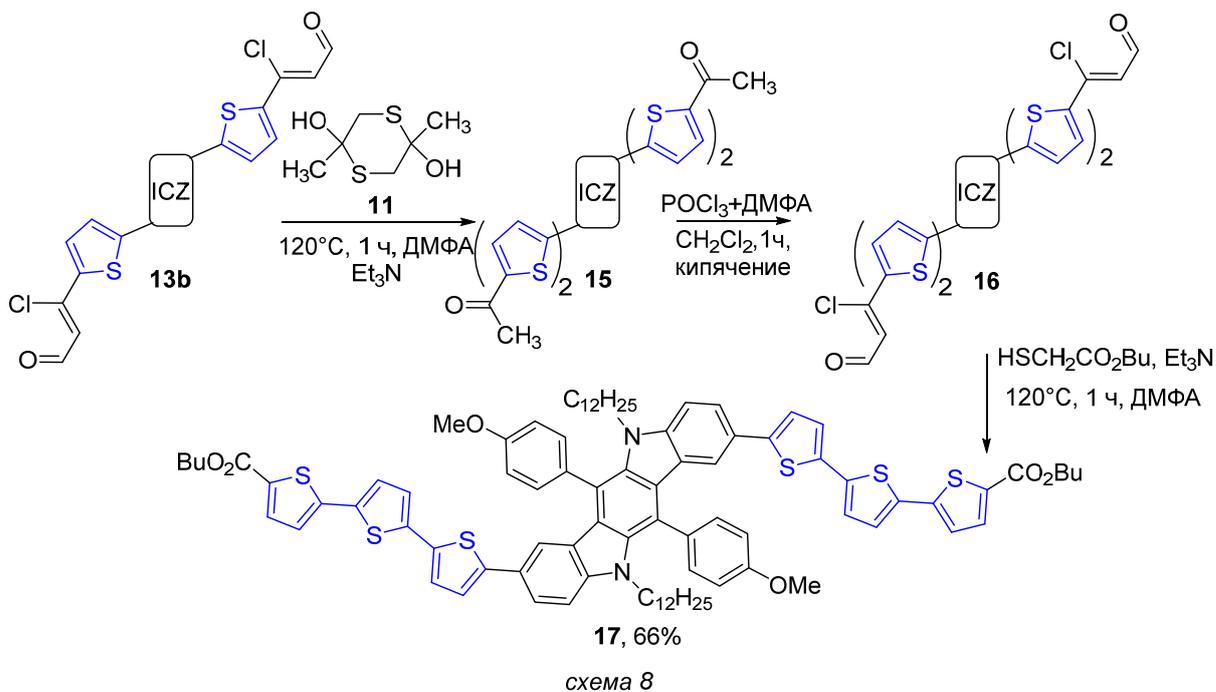
Фрагмент β -хлоракролеина, являясь 1,3-С,С-диэлектрофилом, выступает удобным структурным блоком для формирования тиофенового цикла по методу Фиссельмана. Установлено, что взаимодействие соединений **9** с алкилтиогликолятами в ДМФА в присутствии триэтиламина приводит к образованию производных тиофен-2-карбоновой кислоты **10a-c** (Схема 6).



Аналогично реакции алкилтиогликолятов с соединениями **9a-c** был осуществлен синтез ацетильных производных тиофена **12a-c** с помощью 2,5-диметил-2,5-дигидрокси-1,4-дитиана (димер 1-меркаптоацетона и его синтетический эквивалент). Далее эти соединения **12** были превращены по уже описанной выше методике с реагентом Вильсмейера в производные β-хлоракролеина **13a-c**, которые далее вводились в реакцию с *n*-бутилмеркаптоацетатом, с целью получения более растворимых целевых соединений **14a-c**, содержащих два фрагмента 2,2'-битиофена (Схема 7).



Для демонстрации возможностей данной синтетической стратегии по «наращиванию» фрагментов тиофена из производного **13b** был осуществлен синтез соединения **17**, содержащего блоки 2,2':5',2''-тертиофена (Схема 8). Следует заметить, что синтезировать подобные системы из соответствующих бромсодержащих производных индокарбазола и тертиофенборных кислот очень затратно в силу высокой коммерческой стоимости последних.



2.3. Синтез флуоренон- и флуорен-аннелированных производных ИКЗ.

Известно, что ароматические поликонденсированные системы, такие как пентацен и гексацен (5 и 6 аннелированных бензольных колец) представляют значительный интерес в качестве полупроводниковых материалов благодаря высоким значениям подвижности носителей заряда. Однако, весомым недостатком указанных карбоциклических систем является их высокая реакционная способность. С другой стороны известно, что введение гетероатомов в структуру аценов значительно увеличивает их химическую стабильность. Так, система индоло[3,2-*b*]карбазола, являясь гетероаналогом пентацена, демонстрирует высокую устойчивость. В этом свете становится актуальна разработка синтетических подходов, позволяющих аннелировать дополнительные ароматические циклы к имеющемуся каркасу ИКЗ с целью расширения его π -сопряженной системы.

Для решения этой задачи был получен ряд 2-идбензоильных производных индоло[3,2-*b*]карбазола **18**, которые затем были введены в реакцию палладий-катализируемого внутримолекулярного C-H арилирования. Было обнаружено, что наилучшие результаты получаются в случае использования 20 мол. % Pd(OAc)₂, N,N-диметилацетамида (ДМАА) в качестве растворителя и растворимого в ДМАА калия пивалата (КОРiv) (Схема 9).

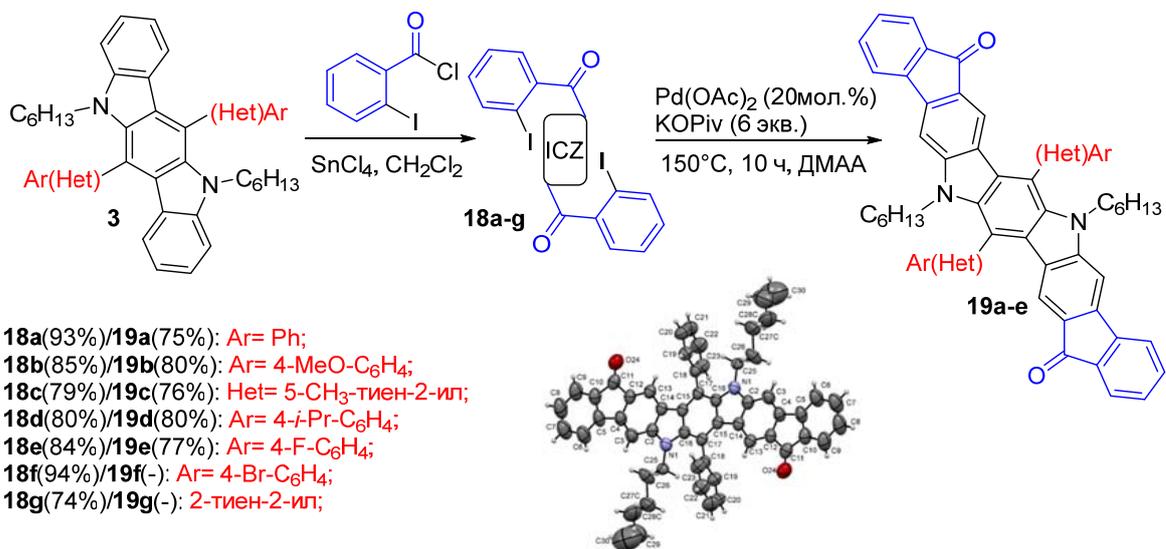
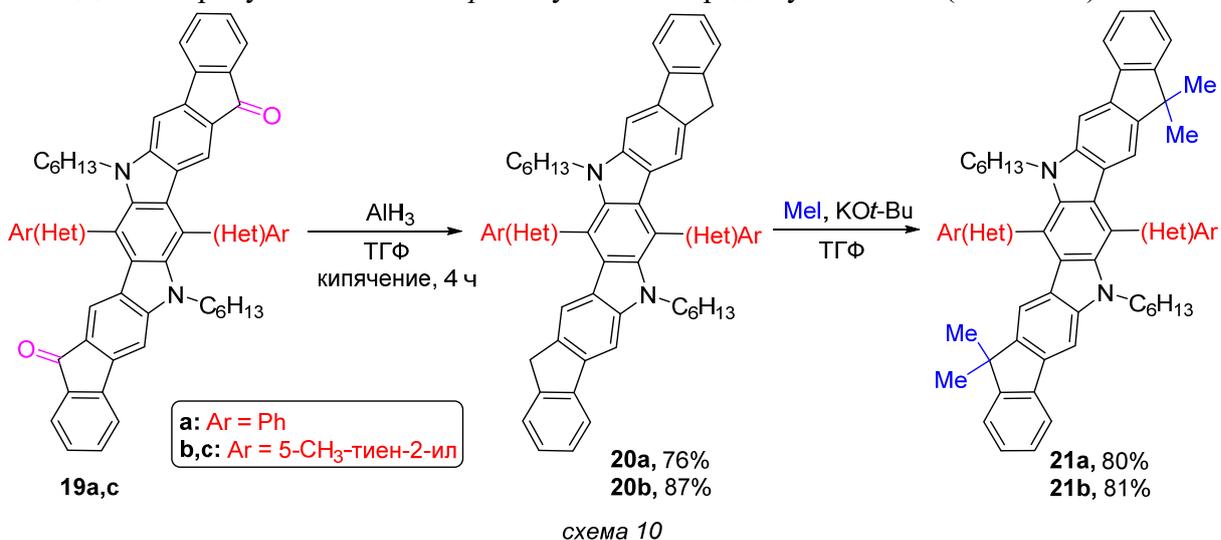


Рисунок 1- Структура соединения **19a** в кристалле

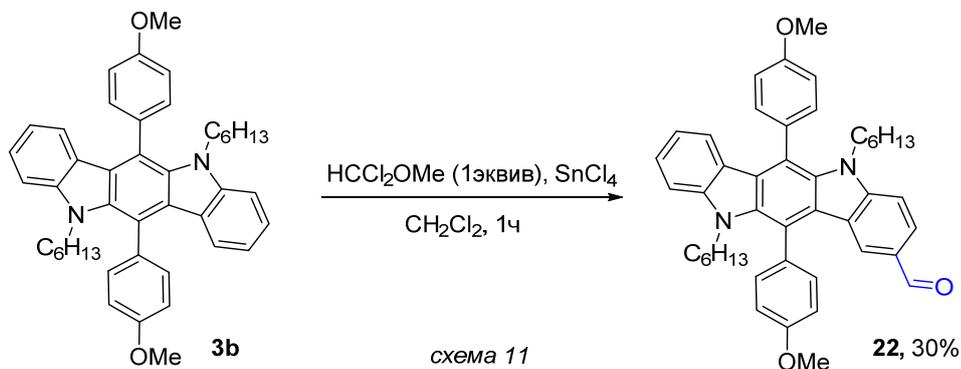
схема 9

Также была показана возможность реализации дальнейших превращений полученных производных флуоренона **19a,c**. Например, проведено исчерпывающее восстановление обеих карбонильных фрагментов в метиленовые с помощью AlH₃ (генерируемого из LiAlH₄ и AlCl₃ в среде сухого ТГФ), приведшее к образованию производных флуорена **20a,c**, способных к дальнейшим структурным превращениям, свойственным химии флуорена. Например, получены тетраметильные производные **21a,c** посредством исчерпывающего метилирования метилиодидом в присутствии калия *трет*-бутилата в среде сухого ТГФ (Схема 10).

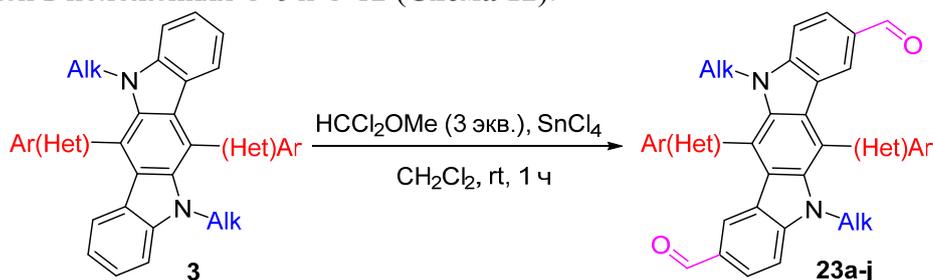


2.4. Синтез формилзамещенных ИКЗ.

Система индоло[3,2-*b*]карбазола имеет два, казалось бы, сопряженных нуклеофильных центра (С-2 и С-8), и вхождение первого электроноакцепторного заместителя должно дезактивировать по отношению к электрофильной атаке всю систему индолокарбазола. Однако, обработка субстрата **3b** 1,1-дихлорметилметиловым эфиром (1 экв.) в присутствии SnCl₄ в дихлорметане при охлаждении приводит к примерно равной смеси (разделяемой хроматографически) монозамещенного **22**, дизамещенного **23c** продуктов, а также исходного субстрата **3b**. Соответственно, получение моноальдегида **22** представляет собой трудную в препаративном отношении задачу (Схема 11).



Диальдегиды **23** существенно более доступны, поскольку легко получают путем формилирования широкого ряда субстратов **3**. Как и в случае двойного ацилирования, упомянутого ранее, не наблюдалось затрагивания терминальных (гет)ароматических заместителей в положениях С-6 и С-12 (Схема 12).

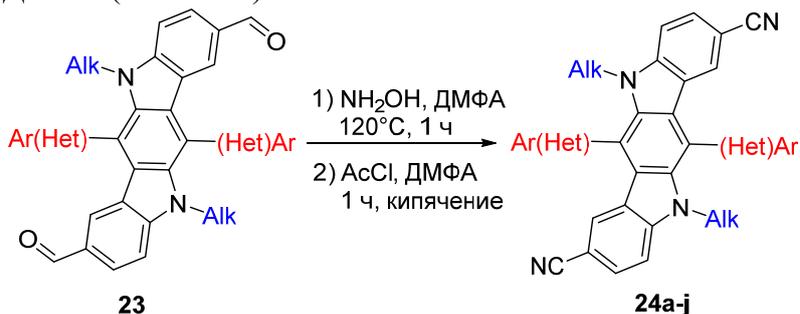


Alk = C₆H₁₃: **23a** (91%); **Ar = Ph**; **23c** (92%); **Ar = 4-MeO-C₆H₄**; **23e** (55%); **Ar = 3,4,5-(MeO)₃-C₆H₂**; **23g** (76%); **Het = тиен-2-ил**; **23i** (89%); **Ar = 4-Cl-C₆H₄**;
Alk = C₁₂H₂₅: **23b** (84%); **Ar = Ph**; **23d** (72%); **Ar = 4-MeO-C₆H₄**; **23f** (51%); **Ar = 3,4,5-(MeO)₃-C₆H₂**; **23h** (88%); **Het = тиен-2-ил**; **23j** (81%); **Ar = 4-Cl-C₆H₄**;

схема 12

2.4.1. Синтетические трансформации диформильных производных ИКЗ: синтез карбонитрилов.

Показано, что альдегидная функция соединений **23** может быть легко трансформирована в нитрильную путем взаимодействия с основанием гидроксиламина и последующей дегидратацией получающегося альдоксима путем кипячения его с ацетилхлоридом в ДМФА (Схема 13).

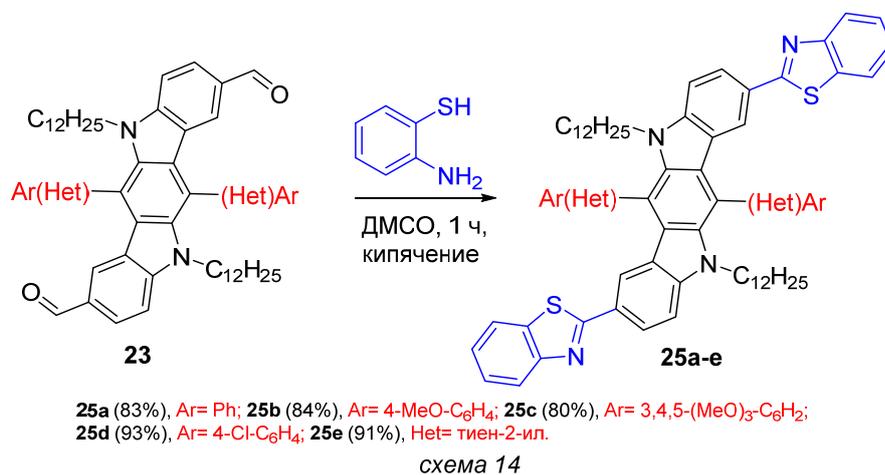


Alk = C₆H₁₃: **24a** (91%); **Ar = Ph**; **24c** (92%); **Ar = 4-MeO-C₆H₄**; **24e** (55%); **Ar = 3,4,5-(MeO)₃-C₆H₂**;
24g (76%); **Het = тиен-2-ил**; **24i** (89%); **Ar = 4-Cl-C₆H₄**;
Alk = C₁₂H₂₅: **24b** (84%); **Ar = Ph**; **24d** (72%); **Ar = 4-MeO-C₆H₄**; **24f** (51%); **Ar = 3,4,5-(MeO)₃-C₆H₂**;
24h (88%); **Het = тиен-2-ил**; **24j** (81%); **Ar = 4-Cl-C₆H₄**;

схема 13

2.4.2. Синтетические трансформации диформильных производных ИКЗ: гетероциклизация с образованием бензо[*d*]тиазольного фрагмента.

Другим примером использования формильных производных ИКЗ в качестве синтонов для построения более сложных систем может служить реакция конденсации их с 2-аминотиофенолом. При этом образующийся 2,3-дигидробензо[*d*]тиазольный фрагмент окислительно ароматизуется самим ДМСО при кипячении в бензо[*d*]тиазольный (Схема 14).



2.5. Нитрование ИКЗ.

Примеры нитрования ИКЗ в литературе отсутствуют. С другой стороны, известны пути введения нитрогруппы в систему карбазола, как наиболее близкого структурного аналога ИКЗ. При этом 9-алкилкарбазолы успешно нитруются при комнатной температуре в среде уксусной кислоты в положения С-3 и С-6, в зависимости от количества эквивалентов концентрированной азотной кислоты. Также необходимо заметить, что уже вошедшая нитрогруппа сильно дезактивирует по отношению к последующей электрофильной атаке карбазольное ядро, вследствие чего получение мононитропроизводных карбазола не представляет собой проблемы. На основании этих фактов следует ожидать высокой склонности от ИКЗ-каркаса к нитрованию в положения С-2 и С-8.

Поскольку существует два синтетически доступных и, вместе с тем, принципиально разных в плане реакционной способности «варианта» индола[3,2-*b*]карбазолов, далее будет последовательно рассмотрено нитрование (и реакции соответствующих нитропроизводных) ИКЗ, содержащих ароматические заместители в положениях С-6 и С-12, и таковых не содержащих (6,12-дигидро-ИКЗ), соответственно.

2.5.1. Нитрование производных 6,12-диарил-ИКЗ.

Ароматические нитросоединения являются высоко реакционноспособным классом органических соединений. Введение нитрогруппы в ароматические субстраты служит хорошим способом их префункционализации и открывает широкие синтетические возможности для создания новых структур. Поэтому мы задались целью подобрать оптимальные условия нитрования системы ИКЗ, а также исследовать реакционную способность полученных нитропроизводных.

В результате проведенных исследований была выработана стратегия селективного нитрования С-2,8-положений ИКЗ, заключающаяся в обработке охлажденного до -20°C раствора субстратов **3** в дихлорметане заранее приготовленным раствором ацетилнитрата с последующей выдержкой при этой же температуре 15 минут. Применение 1.3 эквивалента АсОНО₂ в рамках предложенной методики позволяет реализовать мононитрование, при этом в реакционной системе остается около половины взятого субстрата **3**, отделение которого возможно посредством метода препаративной колоночной хроматографии.



26a (54%): Ar = Ph; **26b** (50%): Ar = 4-MeO-C₆H₄;

схема 15

Двойное нитрование было достигнуто за счет увеличения количества нитрующего агента до 5 эквивалентов. При этом получены высокие выходы целевых динитросоединений **27** (78-88%) (Схема 16). Также важным аспектом протекания данной реакции является полное отсутствие продуктов нитрования донорных арильных заместителей, находящихся в С-6,12-положениях. Региохимия вхождения нитрогрупп в молекулу индолокарбазола была однозначно доказана методом РСА на примере соединения **27a** (Рис. 2).



Alk = C₆H₁₃: **27a** (88%): Ar = Ph; **27b** (80%): Ar = 4-MeO-C₆H₄;
27c (87%): Ar = *i*-Pr-C₆H₄; **27d** (89%): Het = 4-Br-C₆H₄; **27e** (87%): Ar = 4-F-C₆H₄;
27f (81%): Ar = 4-(C₆H₁₃O-C₆H₄); **27i** (84%): Het = тиен-2-ил;
27j (64%): Het = бензо[*b*]тиен-2-ил;
Alk = C₇H₁₅: **27h** (76%): Het = тиен-2-ил;
Alk = C₁₅H₃₁: **27g** (72%): Het = тиен-2-ил;

схема 16

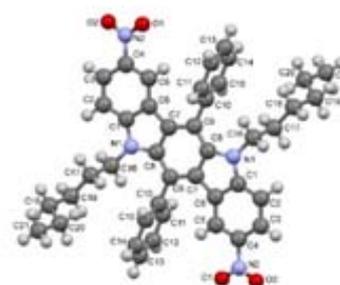
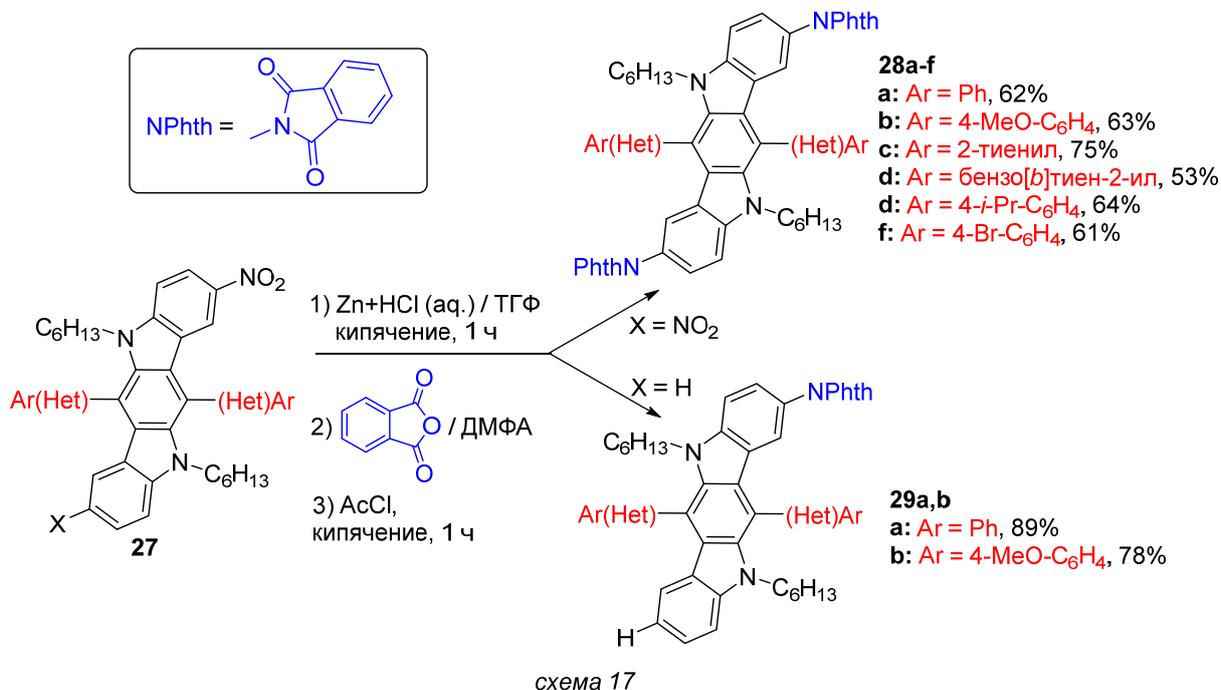


Рисунок 2 - Структура соединения **27a** в кристалле

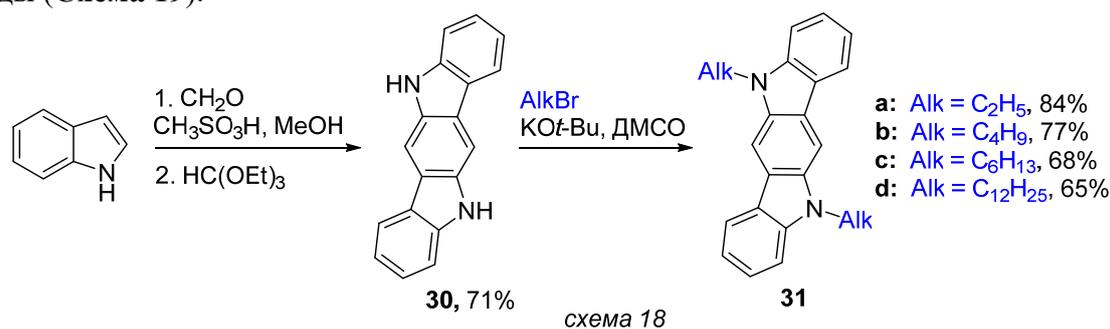
2.5.2. Трансформации нитропроизводных 6,12-диарил-ИКЗ.

Восстановление нитропроизводных **26a,b** и **27a-f** металлическим цинком в присутствии соляной кислоты в растворе ТГФ дает соответствующие ароматические амины. По причине низкой стабильности свободных оснований на воздухе, их аналитически чистые образцы не были получены. Однако, трансформация аминогруппы во фталимидную позволила решить данную проблему благодаря высокой химической стабильности получаемых фталильных производных (Схема 17).

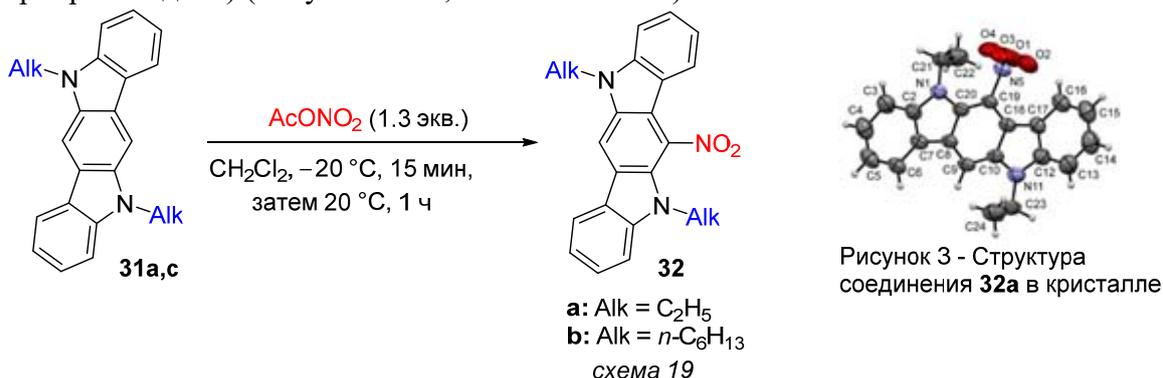


2.5.3. Нитрование 6,12-незамещенных ИКЗ.

Для наработки субстратов **30** и **31**, не имеющих ароматических заместителей в положениях С-6 и С-12, нами были применены представленные в литературе синтетические подходы (Схема 19).



Методика нитрования, разработанная для 6,12-диарилиндолокарбазолов, была успешно применена для получения моно-, ди- и тетранитропроизводных: **32**, **33** и **34**. Весьма неожиданным оказалось первичное направление электрофильной атаки в положения С-6 и С-12, а не по терминальным бензольным ядрам в С-2,8 положения, как это наблюдается в случае 6,12-диарилзамещенных ИКЗ. Об этом красноречиво свидетельствовало исчезновение характерного синглетного сигнала от протонов при Н-6 и Н-12 при 8.01-8.04 м.д. в спектре ¹Н ЯМР в случае образования 6,12-динитропроизводных **33a-d** (Схемы 19 и 20). Также направление первичной (в положение С-6) и вторичной атаки (в положение С-12) подтверждается данными РСА для соединения **32a** (мононитропроизводное) и **33a** (динитропроизводное) (Рисунок 3 и 4, соответственно).



Проведение реакции при комнатной температуре и применение 9 эквивалентов ацетилнитрата позволяет получить в качестве доминирующего продукта 2,6,8,12-тетранитропроизводное **34**, однако, из-за наличия сопутствующих примесей сходной природы (вероятно, тоже тетранитропроизводные, но имеющие несимметричное расположение нитрогрупп, 2-3% согласно данным ^1H ЯМР) не удалось приготовить их аналитически чистые образцы и выделить эти примеси в индивидуальном состоянии (Схема 21). Однако, для монокристалла производного **34** был проведен РСА (Рисунок 5).

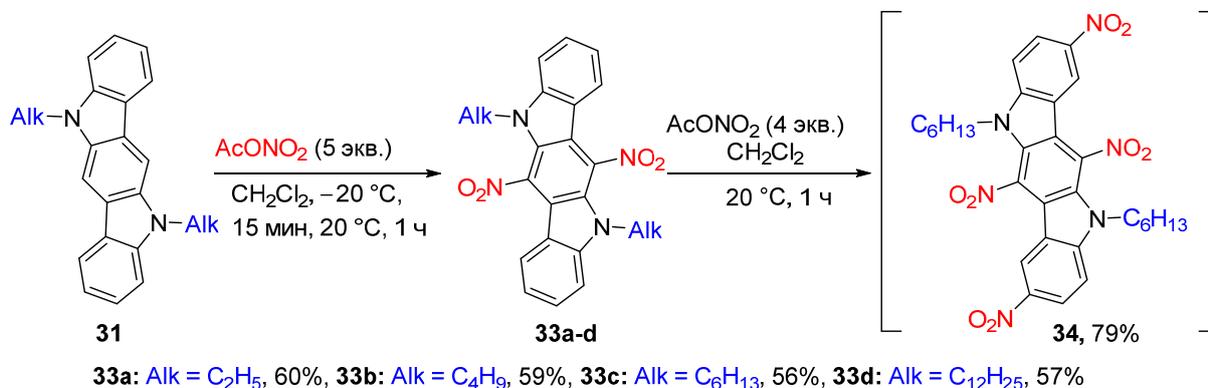


схема 20

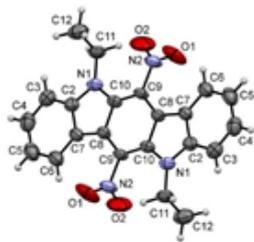


Рисунок 4 - Структура соединения **33a** в кристалле

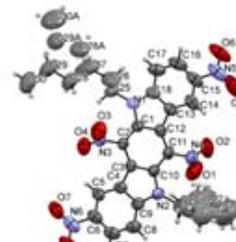


Рисунок 5 - Структура соединения **34** в кристалле

2.5.4. Реакции электрофильного замещения в ряду 6,12-динитро-ИКЗ.

Принимая во внимание высокую склонность к реакциям электрофильного замещения ИКЗ-остова по положениям С-2 и С-8, было интересно выяснить, насколько сильное дезактивирующее действие на систему окажут две нитрогруппы, находящиеся в С-6 и С-12 позициях. Было показано, что обработка соединений **33a,c** избытком 1,1-дихлорметилметилового эфира в присутствии SnCl_4 позволяет вводить только одну формильную функцию в положение С-2 ИКЗ-системы (Схема 21, Рисунок 6).

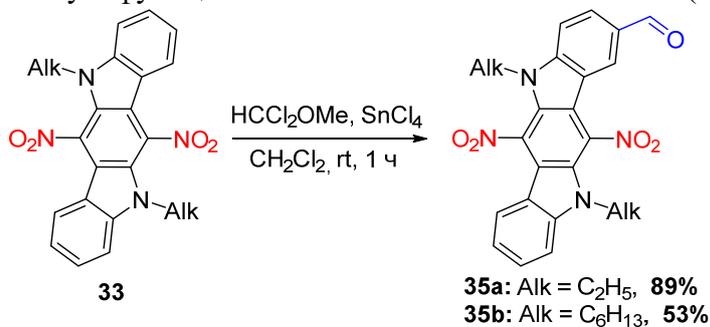


схема 21

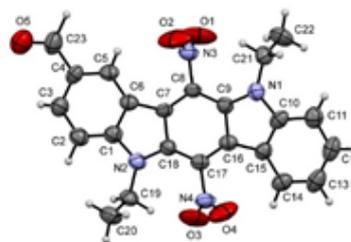


Рисунок 6 - Структура соединения **35a** в кристалле

Применение более жесткого электрофильного агента – элементарного брома, позволяет гладко бромировать оба терминальных бензольных ядра в положения С-2 и С-8. Полученное дибромпроизводное **36b** далее было вовлечено в реакцию Pd-катализируемого кросс-сочетания с фенолборной кислотой для демонстрации возможности проведения дальнейших

трансформаций ИКЗ-каркаса получаемых производных (Схема 22). Региоселективность протекания формилирования однозначно доказана методом РСА соединения **36a** (Риснок 7).

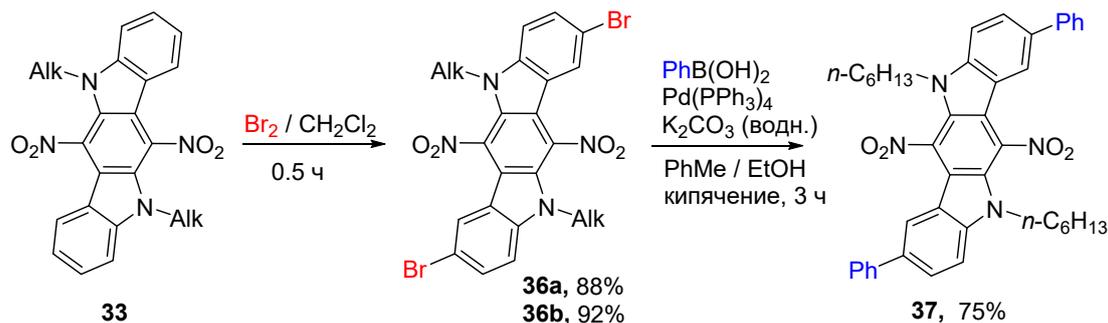


схема 22

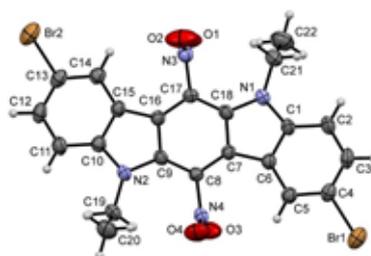


Рисунок 7 - Структура соединения **36a** в кристалле

2.5.5. Реакции нуклеофильного замещения в ряду 6,12-динитро-ИКЗ.

Поскольку вхождение двух нитрогрупп в систему ИКЗ сильно уменьшает ее электронодонорность, весьма ожидаемо появление склонности к реакциям нуклеофильного замещения. К тому же хорошо известно, что наличие мезомерных акцепторов в *para*- и *ortho*-положениях в бензольном ядре к заместителям, способным быть нуклеофугами, является важным условием для протекания нуклеофильного ароматического замещения. Из этих соображений было сделано предположение, что при обработке алкилтиолатами калия (КСР) в 6,12-динитросубстратах **33** будет происходить замещение лишь одной нитрогруппы. Однако, фактически наблюдалось замещение обеих нитрогрупп в соединениях **33**, а также происходило замещение не активированной акцептором единственной нитрогруппы в соединении **32** (Схема 23, Рисунок 8). Примеры такого рода превращений единичны, и являются достаточно редкими артефактами. В литературных источниках для немногочисленных подобных реакций постулируется радикально-нуклеофильный (анион-радикальный) механизм $\text{S}_{\text{RN}}1$.

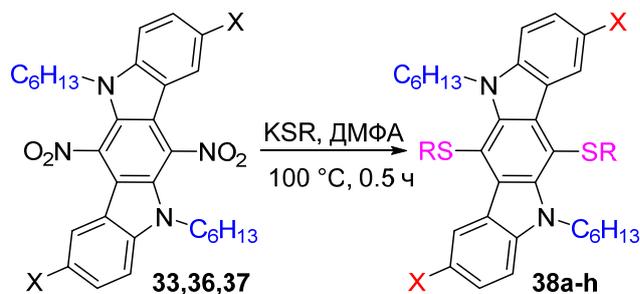
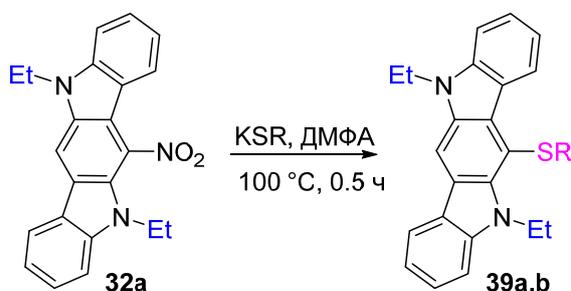


Рисунок 8 - Структура соединения **38d** в кристалле



38a (69%),	R = CH₃, X = H
38b (72%),	R = <i>n</i>-C₁₈H₃₇, X = H
38c (65%),	R = <i>n</i>-C₃H₇, X = H
38d (70%),	R = <i>i</i>-C₃H₇, X = H
38e (92%),	R = Ph, X = H
38f (68%),	R = <i>n</i>-C₃H₇, X = Br
38g (74%),	R = Ph, X = Br
38h (90%),	R = <i>n</i>-C₃H₇, X = Ph
39a (68%),	R = <i>n</i>-C₃H₇, X = H
39b (56%),	R = <i>i</i>-C₃H₇, X = H

схема 23

С другой стороны, применение *N*-нуклеофилов, в частности – *N*-анионов индола и карбазола, привело к изначально ожидаемым результатам, то есть к замещению одной нитрогруппы в соединении **33b**, что согласуется с механизмом S_NAr. И, наконец, образование структур **41a,b** (Схема 24), получающихся из соединений с дезактивированной электронодонорными 9-карбазолильным и 1-индолильным фрагментами нитрогруппы, подчеркивает специфику тиолатных анионов в реакциях S_{RN}1.

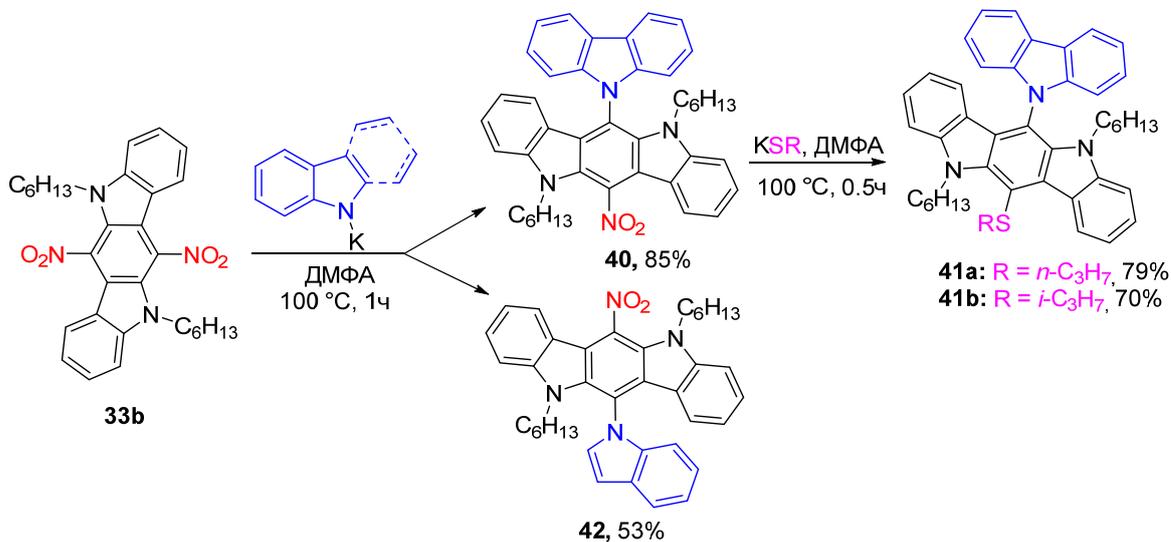


схема 24

2.5.6. Восстановление 6,12-динитро-ИКЗ.

К весьма неожиданным результатам привели попытки восстановления субстратов **33b** и **36b**. Так, обработка соединений **33b** и **36b** металлическим цинком в кислой среде с целью получения 6,12-диамино ИКЗ привела к продукту «восстановительного денитрования», то есть к соединениям **31c** и **43a**. Применение более мягких и селективных восстановителей не дало результата. Найдено, что SnCl₂ и Na₂S₂O₄ никак не взаимодействуют с соединением **33c**, а H₂ на Pd/C при высоких давлениях (50 атм.) дает неидентифицируемую смесь веществ, лишенных основных свойств.

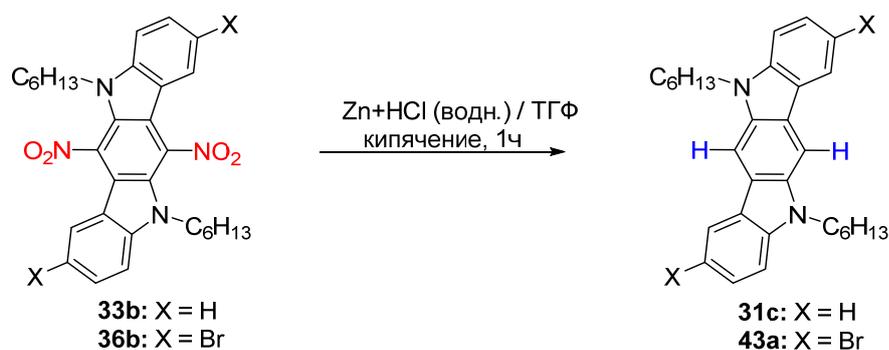
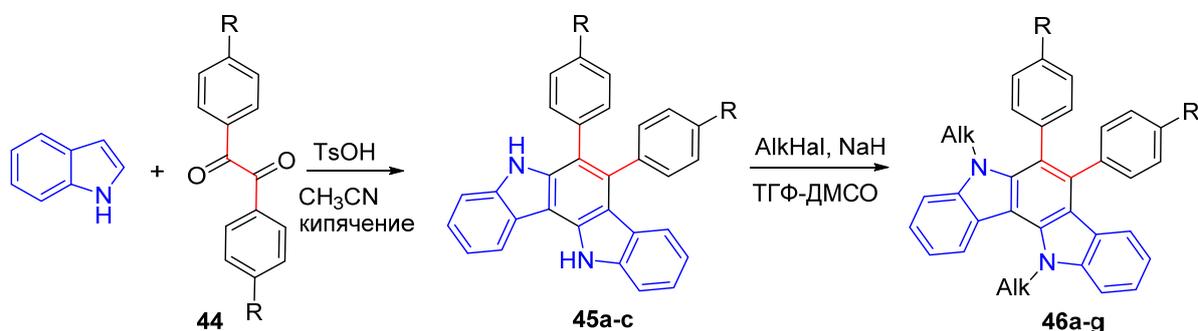


схема 25

2.6. Реакции электрофильного замещения в ряду производных 6,7-диарил-5,12-дигидроиндоло[3,2-*a*]карбазола.

Объектом нашего исследования также стали 5,12-диалкил-6,7-диарилиндоло[3,2-*a*]карбазолы. Синтез каркаса 5,12-дигидро-6,7-диарилиндоло[3,2-*a*]карбазола осуществлен согласно известной методике, но в несколько модифицированном виде. Вместо толуола для проведения циклоконденсации нами был применен ацетонитрил, что позволило существенно уменьшить количество продуктов осмоления реагентов и ощутимо увеличить выходы целевых соединений (Схема 26).

Описываемые далее реакции электрофильного замещения в каркасе И[3,2-*a*]КЗ носят демонстрационный характер, поскольку был изучен очень узкий ряд 6,7-диарилзамещенных И[3,2-*a*]КЗ. Поскольку между обоими рассматриваемыми в данной работе классами ИКЗ имеются значительные сходства в физических и, до некоторой степени, химических свойствах, нам удалось распространить уже разработанные для И[3,2-*b*]КЗ методологии функционализации гетероциклического каркаса на новый класс индолокарбазолов.



45a (74%), R = H; **45b** (81%), R = MeO; **45c** (76%), R = Br;

46a (88%), Alk = Me, R = H; **46b** (92%), Alk = Et, R = H; **46c** (89%), Alk = *n*-C₄H₉, R = H; **46d** (85%), Alk = *n*-C₆H₁₃, R = H; **46e** (81%), Alk = Bn, R = H; **46f** (96%), Alk = *n*-C₆H₁₃, R = MeO; **46g** (56%), Alk = *n*-C₆H₁₃, R = Br;

схема 26

Так, формилирование соединений **46** приводит к 2,9-диформил-ИКЗ **47** в случае фенил- и 4-бромфенилпроизводных. В то же время, 6,7-ди(4-метоксифенил)-2,9-диальдегиды **47** не были получены, поскольку реакция формилирования протекает неселективно с затрагиванием 4-метоксифенильных колец (данные ¹H ЯМР спектроскопии), чего не наблюдалось в случае И[3,2-*b*]КЗ. Для однозначного доказательства структуры соединения **47b** был проведен РСА монокристалла (Схема 27, Рисунок 9).

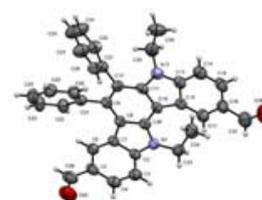
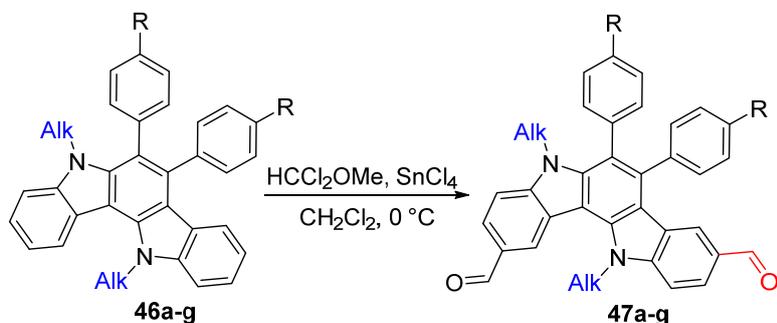


Рисунок 9 - Структура соединения **47b** в кристалле

R = H:

47a (61%), **Alk = Me**; **47b** (59%), **Alk = Et**; **47c** (68%), **Alk = n-Bu**; **47d** (71%), **Alk = n-C₆H₁₃**; **47e** (55%), **Alk = Bn**;

R = MeO: 47f (78%), **Alk = n-C₆H₁₃** **R = Br: 47g** (86%), **Alk = n-C₆H₁₃**

схема 27

Также в качестве примера было синтезировано 2,2-дициановинильные производные **48** с целью демонстрации активности альдегидных групп соединений **47** в реакциях конденсации по Кнёвенагелю (Схема 28).

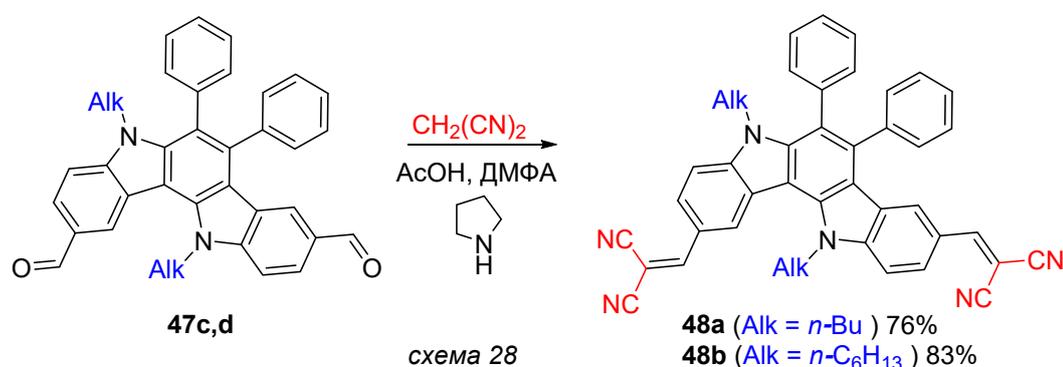


схема 28

48a (**Alk = n-Bu**) 76%

48b (**Alk = n-C₆H₁₃**) 83%

Обработка субстратов **46** ацетилхлоридом в присутствии AlCl_3 приводит к получению 2,9-диацетилпроизводных **49** (Схема 29). Методика ацетилирования с эфиром трифторида бора и уксусным ангидридом, успешно примененная к широкому ряду производных индоло[3,2-*b*]карбазола, для субстратов **46** оказалась неприменима, поскольку в результате реакции получается многокомпонентная смесь продуктов нерегиоселективного ацетилирования индолокарбазольного каркаса (и, вероятно, терминальных ароматических заместителей, находящихся в положениях С-6 и С-7).

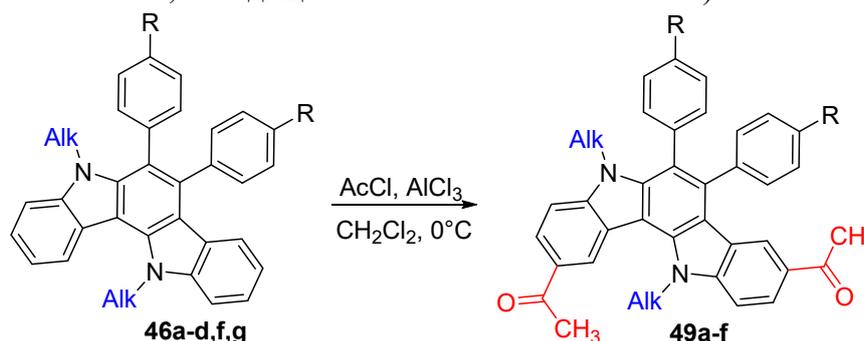


Рисунок 10 - Структура соединения **49a** в кристалле

R = H:

49a (71%), **Alk = Me**; **49b** (78%), **Alk = Et**; **49c** (72%), **Alk = n-Bu**; **49d** (76%), **Alk = n-C₆H₁₃**;

R = MeO: 49e (88%), **Alk = n-C₆H₁₃** **R = Br: 49f** (73%), **Alk = n-C₆H₁₃**

схема 29

Окисление ацетильного фрагмента соединений **49c,d** с помощью SeO_2 в условиях микроволнового облучения приводит к образованию арилглиокселей **50a,b**, конденсация которых с 1,2-фенилендиаминми дает хиноксалины **51** и бензо[*g*]хиноксалины **52** (Схема 30).

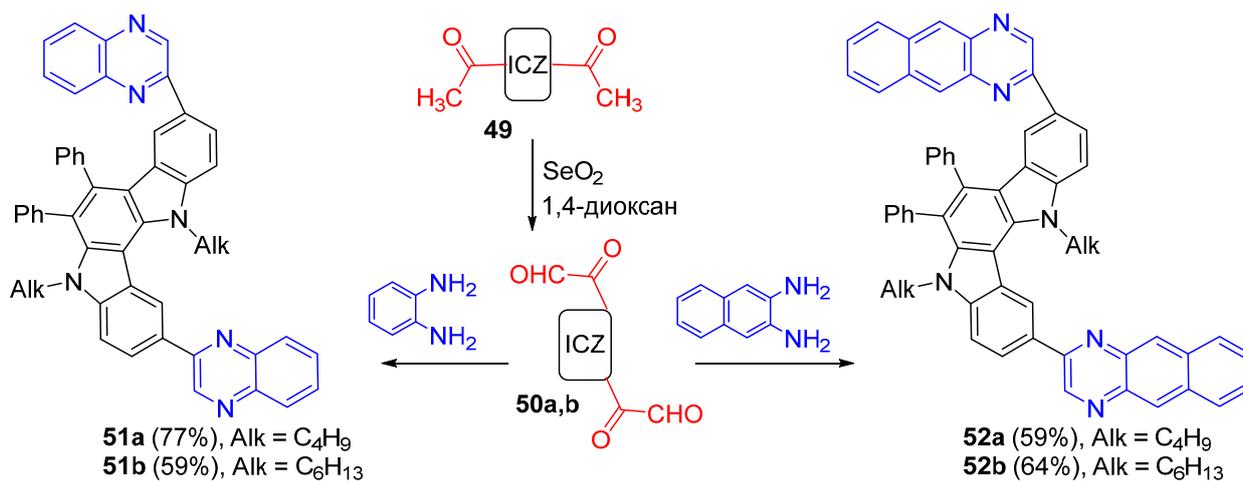


схема 30

2.7. Фотофизические свойства представителей полученных индокарбазолов

Определение базовых фотофизических характеристик является первым шагом при поиске подходящих соединений для создания различных устройств органической фотовольтаики. Поэтому далее рассматриваются фотофизические и электрохимические свойства полученных производных в рамках следующей условной классификации:

- 1). Системы акцептор-донор-акцептор. Акцепторные фрагменты соединены с донорным через ординарную связь (раздел 2.7.1.). Объектами исследования являются хиноксалин- и бензо[*g*]хиноксалиновые производные индо[3,2-*b*]карбазола.
- 2). Системы акцептор-донор-акцептор. Акцепторные фрагменты аннелированы к донорному (раздел 2.7.2.). Объектами исследования являются флуоренон- и флуореновые производные индо[3,2-*b*]карбазола.
- 3). Системы акцептор-донор-акцептор. Акцепторные фрагменты соединены с донорным через ординарную связь (раздел 2.7.3.). Объектами исследования являются незамещенные индо[3,2-*a*]карбазолы и полученные на их платформе 1,1-дициановинильное, хиноксалиновое и бензо[*g*]хиноксалиновое производные.

2.7.1. Фотофизические свойства хиноксалин- и бензо[*g*]хиноксалин содержащих производных индо[3,2-*b*]карбазола.

Для экспериментального исследования оптических свойств соединений **7a-d** и **8a-d** были записаны спектры поглощения электромагнитного излучения в УФ и видимой областях спектра, а также их спектры фотолюминесценции в растворах дихлорметана при комнатной температуре. Полученные значения даны в **таблице 1**.

Таблица 1. Оптические свойства соединений **7a-d** и **8a-d**.

ИКЗ-субстрат	погл. λ (нм)	E_{max} (нм)	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ (эВ)	Φ
7a	254, 325, 345, 415	582	2.75	0.062 ^a
7b	255, 325, 344, 415	583	2.74	0.043 ^a
7c	234, 320, 332, 353, 408	556	2.77	0.071 ^a
7d	252, 322, 345, 402	564	2.79	0.089 ^a
8a	266, 330, 423, 464	630	2.48	0.015 ^b
8b	267, 332, 418, 466	633	2.46	0.006 ^b
8c	266, 332, 351, 428, 456	610	2.54	0.048 ^b
8d	266, 330, 418, 461	619	2.50	0.026 ^b

E_{m} – длина волны в максимуме на фотолюминесцентном спектре. Квантовые выходы (Φ) были измерены: ^a раствор сульфата хинина в 0.1N H₂SO₄ в качестве стандарта, ^b раствор флуоресцеина в 0.1N KOH в качестве стандарта.

Положение наблюдаемых максимумов поглощения слабо зависит от строения ароматического заместителя в С-6 и С-12 положениях индолокарбазольной части молекулы. Максимумы поглощения в электронных спектрах соединений **8a-d** смещены bathochromно относительно соединений **7a-d** (что, предположительно, может быть связано с бензаннылированием хиноксалинового фрагмента и расширением цепи сопряжения). Значения ширины оптической запрещенной зоны (E_g^{opt}) систем **7a-d** и **8a-d** были вычислены из данных поглощения в длинноволновой области УФ-спектров. Известно, что для типичных органических полупроводниковых материалов значение $E_g^{opt} \sim 3$ эВ, а для диэлектриков больше 4 эВ. Экспериментально найденные значения E_g^{opt} находятся в пределах 2.46-2.79 эВ. При переходе от группы соединений **7a-d** ($E_g^{opt} = 2.74$ -2.79 эВ) к группе **8a-d** ($E_g^{opt} = 2.46$ -2.50 эВ), имеющих более расширенную цепь сопряжения, наблюдается тенденция к уменьшению значения E_g^{opt} . Полученные экспериментальные данные демонстрируют возможность наличия у обеих групп соединений полупроводниковых свойств, выраженность которых можно регулировать изменением длины цепи сопряжения. Квантовые выходы флуоресценции (Φ) соединений **7a-d** в 2-4 раза выше, чем у соответствующих соединений **8a-d**. Это может быть вызвано расширением π -электронной системы бензаннылированных соединений **8a-d**.

2.7.2. Фотофизические и электрохимические свойства поликонденсированных производных индо[3,2-*b*]карбазола.

Соединения **19a-d** имеют очень похожие спектры поглощения в УФ, с максимумом при 373-374 нм. Растворы соединений **19a-e** обладают слабой оранжевой люминесценцией и имеют максимумы испускания в области 562-578 нм, что может быть связано с внутримолекулярным переносом заряда от донорного фрагмента (индолокарбазольный каркас) к акцепторным (карбонильные функции флуореноновых фрагментов). Рассчитанные из этих данных квантовые выходы флуоресценции соединений **19a-e** находятся в диапазоне от 4.4% до 4.7%. С целью изучения влияния расширения индолокарбазольного каркаса электронодонорными π -сопряженными фрагментами, карбонильные функции соединений **19a** и **19e** были восстановлены в метиленовые и затем прометилены с целью защиты от возможного окисления кислородом воздуха. Растворы соединений **21a** и **21b** в дихлорметане имеют максимумы поглощения 388 нм и 395 нм, а на спектрах испускания наблюдаются два максимума при 464-467 нм и 493-497 нм (интенсивная голубая люминесценция). Относительные квантовые выходы (Φ) составляют 40.6% (**21a**) и 26.3% (**21b**). Значения ширины оптической запрещенной зоны (E_g^{opt}) нонациклических конденсированных систем **19a-e** и **21a,b** были вычислены из данных поглощения в длинноволновой области УФ-спектров и имеют значения $E_g^{opt} = 2.51$ -2.69, что демонстрирует возможность проявления полупроводниковых свойств соединениями **19a-e** и **21a,b**. Полученные данные сведены в **Таблицу 2**.

Таблица 2. Оптические, электрохимические и термические свойства соединений **19a-e** и **21a,b**.

ИКЗ-субстрат	погл. λ_{max} (нм)	исп. λ_{max} (нм)	E_{Ox}^{onset} (V)	$E_{ВЗМО}$ (эВ)	$E_{НСМО}$ (эВ)	E_g^{opt} (эВ)	Φ^a (%)	$T_{разл.}^b$ (°C)
19a	373	573	0.67	-5.55	-3.02	2.53	4.7	468
19b	374	578	0.64	-5.52	-3.01	2.51	4.6	467
19c	373	564	0.70	-5.58	-3.03	2.55	4.5	449
19d	373	575	0.63	-5.51	-3.00	2.51	4.4	468
19e	378	562	0.71	-5.59	-3.03	2.56	4.6	448
21a	388	464	0.33	-5.21	-2.52	2.69	40.6	441
21b	394	467	0.39	-5.27	-2.61	2.66	27.3	432

^a Квантовые выходы (Φ) были измерены с использованием в качестве стандарта раствора сульфата хинина в 0.1 N H₂SO₄, для которого $\Phi = 0.55$.

^b Температура начала разложения ($T_{разл.}$) определялась термогравиметрически.

Также для соединений **19a-e** и **21a,b** были изучены электрохимические свойства с помощью циклической вольтамперометрии (ЦВА). В силу высокой π -избыточности ИКЗ-системы и, соответственно, малого сродства к электрону, катодное поведение указанных соединений не может быть изучено посредством ЦВА. Потенциалы восстановления, соответствующие уровням ВЗМО, были рассчитаны косвенным путем из эмпирически полученного уравнения:

$$E_{ВЗМО} = - [E_{Ox}^{onset} - E_{1/2}(Fc/Fc^+) + 5.1],$$

Значения энергии уровней ВЗМО ($E_{ВЗМО}$) исследуемых соединений были получены из соотношения:

$$E_{\text{НСМО}} = E_{\text{ВЗМО}} + E_{\text{g}}^{\text{opt}}$$

2.7.3. Фотофизические свойства производных индоло[3,2-*b*]карбазола (м-ИКЗ).

С целью изучения электрохимических свойств соединений **46d,f,g**, **48b**, **51b** и **52b** были проведены ЦВА-исследования растворов этих соединений. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют в пользу того, что потенциалы окисления исследованных соединений весьма чувствительны к электронодонорным свойствам заместителей. Введение в индоло[3,2-*a*]карбазольное ядро сильно электрооакцепторного 2,2-дициановинильного фрагмента (соединение **48b**) значительно повысило потенциал окисления относительно не имеющего заместителей **46d** ($\Delta E_{\text{ox}}^{\text{onset}} = 370\text{мВ}$). Если же рассматривать влияние на $E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$ заместителей в фенильных ядрах (находящихся в положениях С-6 и С-7 индоло[3,2-*a*]карбазольного остова), заметно, что 4-бром (-I-эффект) повышает окислительный потенциал на 60мВ, а электронодонорная 4-метоксигруппа (+M-эффект) незначительно понижает. В соединениях **51b** и **52b** за протекание восстановительного процесса ответственно π -дефицитное пиразиновое ядро в обоих случаях.

Таблица 3. Оптические и электрохимические свойства **46d,f,g**, **48b**, **51b**, **52b**.

Соединение	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}$, эВ, ^a	$E_{[\text{onset, ox vs. Fe/Fe}^{+}]}$, В	$E_{\text{ВЗМО}}$, эВ	$E_{[\text{onset, red vs. Fe/Fe}^{+}]}$, В	$E_{\text{НСМО}}$, эВ
46d	3.24	0.28	-5.38	-	-2.14
46f	3.24	0.25	-5.35	-	-2.11
46g	3.23	0.34	-5.44	-	-2.21
48b	2.54	0.65	-5.75	-	-3.21
51b	2.79 (2.63) ^b	0.39	-5.49	-2.24	-2.70 (-2.86) ^c
52b	2.53 (2.33) ^b	0.39	-5.49	-1.94	-2.96 (-3.16) ^c

^a Рассчитаны из спектров поглощения ($E_{\text{g}}^{\text{opt}} = 1240/\lambda_{\text{edge}}$) [140].

^b Электрохимическая ширина запрещенной зоны получена из уравнения: $E_{\text{g}} = E_{\text{НСМО}} - E_{\text{ВЗМО}}$

^c Определены из данных ЦВА.

Спектры поглощения и фотолюминесценции соединений **46d,f,g**, **48b**, **51b** и **52b** были записаны при комнатной температуре в растворах дихлорметана с концентрацией исследуемых соединений $5 \cdot 10^{-5}$ М. Результаты измерений даны в **Таблицах 3** и **4**. Все шесть исследованных соединений являются полупроводниками с шириной оптической запрещенной зоны -3.24 эВ (для незамещенных исходных субстратов **46d,f,g**) и 2.50-2.80 эВ - для производных (**48b**, **51b**, **52b**). Сокращение ширины запрещенной зоны для соединений **48b**, **51b**, **52b** связано, вероятно, с увеличением длины цепи сопряжения в молекуле благодаря введению конденсированных гетероциклических фрагментов в индолокарбазольный остов.

Таблица 4. Спектральные свойства соединений **46d,f,g**, **48b**, **51b**, **52b**.

Соединение	Поглощение		Фотолюминесценция		Φ_{F} , (± 10) %
	λ_{max} , нм (ϵ , $10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Возбуждение λ_{max} , нм	Испускание λ_{max} , нм		
46d	370 (28.6),	370,		388	52 ^a
	354 (17.2),	354,			
	296 (89.9),	296,			
	252 (74.3)	252			
	370 (15.8),	370,			
46f	354 (9.7),	354,		387	24 ^a
	295 (50.2),	295,			
	280 (44.5),	280,			
	254 (39.1)	254			
	371 (17.3),	371,			
46g	355 (10.6),	355,		396	55 ^a
	296 (54.9),	296,			
	250 (48.6)	250			
	429 (63.9),	429,			
48b	345 (34.9),	345,		555	3 ^b
	294 (49.3)	294			
	397 (49.3),	397,			
51b	300 (81.4),	300,		528	33 ^b
	238 (60.4)	238			
	423 (38.3),	423,			
52b	309 (101.1),	309,		588	11 ^b
	267 (77.6),	267,			
	232 (57.9)	232			

^a В качестве стандарта-раствор сульфата хинина в 0.1 N H₂SO₄ (Ф_F = 52%, ϵ^{λ} = 300 нм)

^b В качестве стандарта-раствор 3-аминофталимиды в этаноле (Ф_F = 60%, ϵ^{λ} = 400 нм)

Варьирование ароматических заместителей в положениях С-6 и С-7 не повлекло за собой принципиального изменения положения максимумов поглощения в абсорбционных спектрах соединений **46d, f, g**. С другой стороны, батохромный сдвиг полос поглощения соединений **48b, 51b, 52b** вызван увеличением цепи сопряжения относительно исходного субстрата **46d**. Максимумы в спектрах флуоресценции для исходных индоло[3,2-*a*]карбазолов (**46d, f, g**) находятся в интервале значений 380-400 нм, в то время как для соединений с расширенной цепью сопряжения (**48b, 51b, 52b**) наблюдается существенный батохромный сдвиг (λ_{\max} = 520-590 нм) относительно соединения **46d** (λ_{\max} = 388 нм).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Синтезирован широкий ряд новых производных индоло[3,2-*a*]карбазола и индоло[3,2-*b*]карбазола.
2. Разработаны удобные и доступные методы получения формильных, ацильных, галоген- и нитропроизводных индоло[3,2-*b*]карбазолов.
3. Показано, что индоло[3,2-*b*]карбазолы, имеющие ароматические заместители в центральном бензольном ядре (положения С-6 и С-12), дают продукты электрофильного замещения по положениям С-2 и С-8 (формил-, ацетил- и нитропроизводные). Электрофильное замещение в ароматических заместителях при этом не наблюдается.
4. Впервые изучены реакции нитрования индоло[3,2-*b*]карбазолов. Показано, что индоло[3,2-*b*]карбазолы, не имеющие ароматических заместителей в С-6 и С-12 положениях, ступенчато и региоселективно нитруются, давая 6-нитро, затем 6,12-динитропроизводные. Дальнейшее нитрование происходит с потерей региоселективности вхождения нитрогрупп.
5. Впервые показана возможность прямого получения 2,9-диформил- и 2,9-диацетил-6,7-диарилиндола[3,2-*a*]карбазолов путем проведения реакций формилирования и ацетилирования.
6. Показаны возможности синтетических превращений полученных функциональных производных индолокарбазолов обоих классов с образованием новых гетероциклических ансамблей.
7. Изучены базовые фотофизические свойства широкого ряда не известных ранее производных индоло[3,2-*a*]карбазола и индоло[3,2-*b*]карбазола. Обнаружено, что среди них имеются соединения, потенциально обладающие полупроводниковыми свойствами с шириной оптической запрещенной зоны около трёх электрон-вольт.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

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

1. Irgashev R.A. Regioselective C2- and C8-Acylation of 5,11-Dihydroindolo[3,2-*b*]carbazoles and the Synthesis of Their 2,8-Bis(quinoxaliny) Derivatives / R.A. Irgashev, N.A. Kazin, G.A. Kim, G.L. Rusinov, V.N. Charushin // Synthesis. – 2015. – V. 47. – I. 22. – P. 3561-3572 (0.75 п.л / 0.15 п.л.) (WOS, Scopus).
2. Irgashev R.A. A new synthetic approach to fused nine-ring systems of the indolo[3,2-*b*]carbazole family through double Pd-catalyzed intramolecular C–H arylation / R. A. Irgashev, N. A. Kazin, G.A. Kim, G.L. Rusinov, V.N. Charushin // RSC Adv. – 2016. – V. 6. – P. 70106–70116 (0.69 п.л / 0.14 п.л.) (WOS, Scopus).
3. Dmitriev A.V. Electron-hole mobility in 6,12-di(2-thienyl)indolo[3,2-*b*]carbazoles / A.V. Dmitriev, A.R. Yusupov, R.A. Irgashev, N.A. Kazin, E.I. Mal'tsev, D.A. Lypenko, G.L. Rusinov, A.V. Vannikov, V.N. Charushin // Mendeleev Commun. – 2016. – V. 26. – P. 516-517 (0.12 п.л / 0.01 п.л.) (WOS, Scopus).

4. Dmitriev A.V. Electroluminescence and electron-hole mobility of 6,12-di(thien-2-yl)indolo[3,2-*b*]carbazoles / A.V. Dmitriev, A.R. Yusupov, R.A. Irgashev, **N.A. Kazin**, E.I. Mal'tsev, D.A. Lypenko, G.L. Rusinov, A.V. Vannikov, V.N. Charushin // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2017. – V. 8. – I. 1. – P. 172-175 (0.25 п.л / 0.03 п.л.) (WOS, Scopus).
5. Irgashev R.A. Nitration of 5,11-dihydroindolo[3,2-*b*]carbazoles and synthetic applications of their nitro-substituted derivatives / R.A. Irgashev, **N.A. Kazin**, G.L. Rusinov, V.N. Charushin // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. – 2017. – V. 13. – P. 1396-1406 (0.69 п.л / 0.17 п.л.) (WOS, Scopus).
6. Irgashev R.A. A convenient synthesis of new 5,11-dihydroindolo[3,2-*b*]carbazoles bearing thiophene, 2,2'-bithiophene or 2,2':5',2''-terthiophene units at C-2 and C-8 positions / R.A. Irgashev, **N.A. Kazin**, G.L. Rusinov, V.N. Charushin // *Tetrahedron Letters*. – 2017. – V. 58. – I. 32. – P. 3139-3142 (0.25 п.л / 0.06 п.л.) (WOS, Scopus).
7. Gryaznov A.O. Automated installation for organic coatings deposition by vacuum thermal evaporation method / A.O. Gryaznov, E.V. Lee, A.V. Ishchenko, A.S. Vokhmintsev, I.A. Weinstein, **N.A. Kazin**, R.A. Irgashev // *AIP Conference Proceedings*. – 2017. – V. 1886. – № 020089 (0.37 п.л / 0.05 п.л.) (WOS, Scopus).
8. Khan I.S. Synthesis, crystal structure and fluorescent properties of indolo[3,2-*b*]carbazole-based metal-organic coordination polymers / I.S. Khan, D.G. Samsonenko, R.A. Irgashev, **N.A. Kazin**, G.L. Rusinov, V.N. Charushin, M.S. Zavakhina and V.P. Fedin // *Polyhedron*. – 2018. – V. 141. – P. 337-342 (0.37 п.л / 0.05 п.л.) (WOS, Scopus).
9. Irgashev R.A. An improved protocol for the preparation of 5,11-dialkyl-6,12-di(hetero)aryl-5,11-dihydroindolo[3,2-*b*]carbazoles and synthesis of their new 2,8-dicyano- / 2,8-bis(benzo[*d*]thiazol-2-yl)-substituted derivatives / R.A. Irgashev, **N.A. Kazin**, G.L. Rusinov, V.N. Charushin // *Arkivoc*. – 2018. – V. 2018. – P. 203-220 (1.12 п.л / 0.28 п.л.) (WOS, Scopus).
10. **Kazin, N.A.** Modifications of 5,12-dihydroindolo[3,2-*a*]carbazole scaffold via its regioselective C2,9-formylation and C2,9-acetylation / **N.A. Kazin**, N.S. Demina, R.A. Irgashev, E.F. Zhilina, G.L. Rusinov // *Tetrahedron*. – 2019. – V. 75. – P. 4686-4696 (0.69 п.л / 0.14 п.л.) (WOS, Scopus).
11. Trofimova K.E. Optical and electrophysical properties of indolo[3,2-*b*]carbazole based thin-film structures / K.E. Trofimova, A.V. Ishchenko, R.A. Irgashev, **N.A. Kazin**, I.A. Weinstein // *AIP Conference Proceedings*. – 2020. – V. 2313. – № 030032 (0.37 п.л / 0.08 п.л.) (WOS, Scopus).

Другие публикации:

12. Иргашев Р.А. Синтез новых 2,6,8,12-тетра(гетеро)арилзамещенных 5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазолов / Р.А. Иргашев, **Н.А. Казин**, Г.Л. Русинов, В.Н. Чарушин // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 5 т. Т. 1: тез. докл. (Екатеринбург: Уральское отделение Российской академии наук, 26-30 сент. 2016). Екатеринбург, 2016. С. 212. (0.06 п.л / 0.02 п.л.).
13. Малов В.В. Производные индолокарбазола перспективные в устройствах органической электроники / В.В. Малов, А.Р. Тамеев, С.А. Козюхин, А.А. Садовников, Р.А. Иргашев, **Н.А. Казин**, Г.Л. Русинов, В.Н. Чарушин // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 5 т. Т. 2а: тез. докл. (Екатеринбург: Уральское отделение Российской академии наук, 26-30 сент. 2016). Екатеринбург, 2016. С. 430 (0.06 п.л / 0.01 п.л.).
14. Иргашев Р.А. Синтез новых аннелированных производных индоло[3,2-*b*]карбазола / Р.А. Иргашев, **Н.А. Казин**, Г.Л. Русинов, В.Н. Чарушин // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XXVII Рос. молодеж. науч. конф. с междунар. участием (Екатеринбург, 26-28 апр. 2017). Екатеринбург, 2017. С. 211 (0.06 п.л / 0.01 п.л.).