

С. А. Торосян (к.х.н., с.н.с.), З. Ф. Нуриахметова (м.н.с.), Ф. А. Гималова (д.х.н., проф., в.н.с.)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ 4Н-ТИЕНО[3,2-*b*]ПИРРОЛ-5-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук, лаборатория синтеза низкомолекулярных биорегуляторов
450054, Уфа, пр. Октября, 71; e-mail: fangim@anrb.ru

S. A. Torosyan, Z. F. Nuriakhmetova, F. A. Gimalova

ELECTROCHEMICAL AND PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF 4H-THIENO[3,2-*b*]PYRROLE-5-CARBOXYLIC ACID DERIVATIVES

Ufa Institute of Chemistry of Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences
69, Prospekt Oktyabrya Str., 450054, Ufa, Russia; e-mail: fangim@anrb.ru

Изучены электрохимические и фотофизические свойств 4-метил-, аллил-, пропаргил- и бензилпроизводных 4Н-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-карбоновой кислоты методами циклической вольтамперометрии, электронной спектроскопии. Показана возможность регулирования электронных свойств потенциальных органических фотоактивных материалов подбором электроноакцепторных или электронодонорных заместителей у атома азота 4Н-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-карбоновой кислоты. Полученные экспериментальные данные подтверждены квантово-химическими расчетами с помощью метода теории функционала плотности (DFT).

Ключевые слова: метод теории функционала плотности; метод циклической вольтамперометрии; 4Н-производные 4Н-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-карбоновой кислоты; электроноакцепторные и электронодонорные заместители, электрохимические и фотофизические свойства.

Работа выполнена по теме №122031400261-4 госзадания УФИХ УФИЦ РАН.

Производные метиловых и этиловых эфиров 4Н-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-карбоновой кислоты представляют интерес в поиске биоактивных структур с тиенопирроловым кором¹, а также как базисные матрицы в синтезе π -сопряженных конденсированных систем для оптоэлектроники^{2,3}.

Кроме того, при исследовании новых разрабатываемых функционально замещенных производ-

In this work the electrochemical and photophysical properties of 4-methyl-, allyl-, propargyl-, and benzyl derivatives of 4H-thieno[3,2-*b*]pyrrole-5-carboxylic acid were studied. The possibility of controlling the electronic properties of organic photoactive materials by selecting substituents in thieno[3,2-*b*]pyrroles with electron-withdrawing or electron-donating properties has been demonstrated. The experimental data by theoretical calculations using the density functional theory (DFT) method are confirmed.

Key words: cyclic voltammetry method; 4N-derivatives of 4H-thieno[3,2-*b*]pyrrole-5-carboxylic acid; electrochemical and photophysical properties; electron-withdrawing and electron-donating substituents oxidation potentials.

The work was done with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of Russia within the basic part of the state task in the field of scientific activity (reg. no.122031400261-4).

ных тиенопирролов особое внимание уделяется изучению электрохимических и электрофизических показателей. Основная задача, решаемая электрохимическими методами, сводится к определению потенциалов восстановления и окисления как меры энергии граничных орбиталей сольватированных молекул, и оценке устойчивости продуктов электронного переноса. Большинство публикаций в обсуждаемой области посвящено вольтамперометрическому изучению про-

Дата поступления 30.03.23

цессов окисления (например, в ^{4, 5}). Потенциалы окисления являются своеобразной «дактилоскопической» особенностью производных тиенопирролов. В связи с этим, закономерный интерес к подобным характеристикам обусловлен их широким практическим применением.

Ранее нами были синтезированы разнообразные N-алкилированные производные метилового эфира 4N-тиено[3,2-b]пиррол-5-карбоновой кислоты **1**, гидролиз которых действием LiOH в ТГФ приводит к кислотам **2a-d** (схема 1) ^{6,7}.

Влияние электронодонорных или электроноакцепторных функциональных групп на свойства синтезированных кислот **2a-d** тиенопирролового ряда оценивали исходя из полученных методом циклической вольтамперометрии величин потенциалов окисления. Приведенные на рис. 1 циклические вольтамперограммы для производных 4N-тиено[3,2-b]пиррол-5-карбоновой кислоты проявляют общность электрохимического хода.

Несимметричные аддукты (**2a-d**) показали одноэлектронную стадию восстановления с прак-

тически необратимыми волнами (их восстановление затрудняется эффективным сопряжением с сильными донорами тиенопиррола). Максимум окисления на вольтамперограммах отвечает окислению пиррольного атома азота. Пик окисления для N-метилпроизводного **2a** показал более низкое значение потенциала, чем для включающих ненасыщенную >C=C< связь соединений **2b, 2d**.

Величина начала окисления (E_{ox}^{onset}) смещается в сторону уменьшения значения потенциала в ряду **2c**→**2d**→**2b**→**2a**, четко отражая различия в донорной или акцепторной способностях заместителей у атома азота 4N-тиено[3,2-b]пиррол-5-карбоновой кислоты **1**. Например, для электронодонорной CH₃ группы в соединении **2a** (–0.71 В), начало окисления катодно смещено по сравнению с электроноакцепторными аллильным и пропаргильным заместителями **2b** (–0.75 В), **2c** (–0.78 В) и бензильным заместителем **2d** (–0.76 В) (табл. 1).

Введение в структуру тиенопиррола электронодонорных заместителей, обуславливающих катодные отклонения показателей E_{ox}^{onset} , в свою

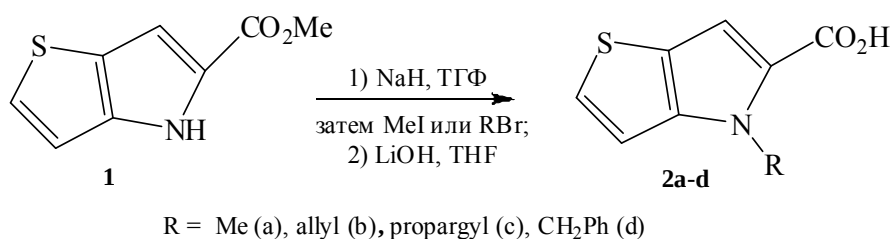


Схема 1

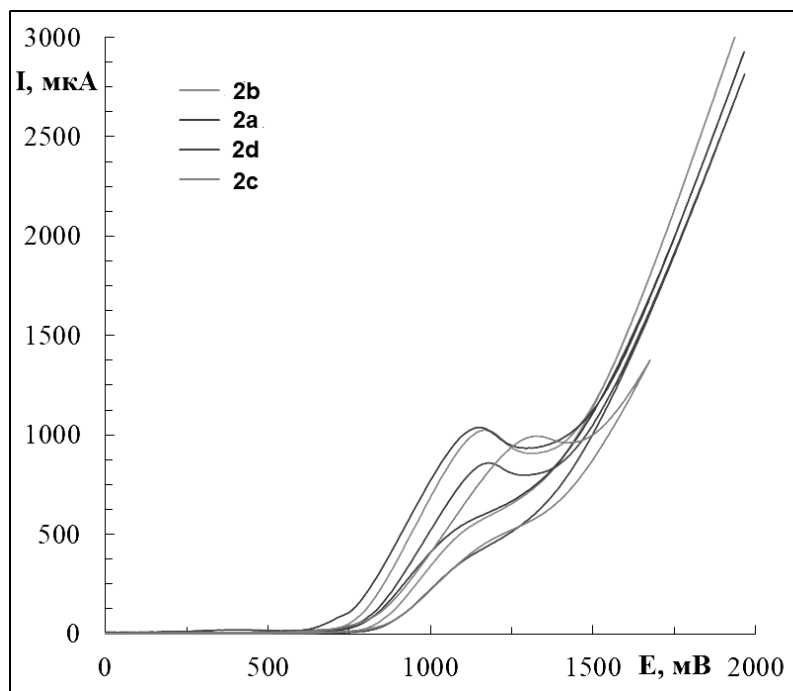


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы производных 4N-тиено[3,2-b]пиррол-5-карбоновой кислоты (**2a-d**) (o-DCB, 0.1 М Bu₄NPF₆, отн. Fc/Fc⁺)

очередь, приводит к повышению верхнего заполненного состояния НОМО, который рассчитывается из следующего уравнения:

$$E_{\text{НОМО}} = -(E_{\text{ox}}^{\text{onset}} + 4.8)^8.$$

В свою очередь, нижнее свободное состояние *LUMO* соединений определяют по краю полосы поглощения в электронных спектрах ${}^dE_{\text{LUMO}} = (E_{\text{НОМО}} - E_{\text{gap}}^{\text{Opt}})$, где оптическую щель $E_{\text{gap}}^{\text{Opt}}$ находят из минимальной энергии ($h\nu$) фотонов, которые поглощаются материалами.

Рассмотрение УФ-видимых спектров поглощения производных 4N-тиено[3,2-b]пиррол-5-карбоновой кислоты **2a-d** в растворе ацетонитрила показало, что во всех случаях имеет место сходство спектров поглощения с максимумами длин волн при 287–288 нм, следовательно, и величины

оптической щели $E_{\text{gap}}^{\text{Opt}}$, оцененной по пику поглощения УФ-видимой области (рис. 2, табл. 1).

Необходимо отметить, что все рассматриваемые производные 4N-тиено[3,2-b]пиррол-5-карбоновой кислоты (**2a-d**) имеют низколежащее энергетическое состояние *HOMO* и относительно большую ширину запрещенной щели $E_{\text{gap}}^{\text{Opt}}$, что придает стабильность и устойчивость к окружающей среде и делает эти молекулы жизнеспособными претендентами на роль компонентов в электронных системах.

С целью подтверждения экспериментально изученных электронных свойств производных тиенопирролов нами проведены теоретические (квантово-химические) расчеты с помощью метода теории функционала плотности (DFT).

Таблица 1

Электрохимические и фотофизические параметры для производных 4N-тиено[3,2-b]пиррол-5-карбоновой кислоты (2a-d) (потенциалы приведены относительно стандартного потенциала редокс-системы Fc/Fc⁺)

Соединение	Экспериментальные данные					Расчетные данные ^f , эВ			
	$E_{\text{ox}}^{\text{onset a}}$, В	E_{pa}^b , В	$E_{\text{НОМО}}^c$, эВ	E_{LUMO}^d , эВ	$E_{\text{gap}}^{\text{Opt e}}$, эВ	$E_{\text{НОМО}}$	E_{LUMO}	СЭ	$E_{\text{gap}}^{\text{DFT g}}$
2a	0.71	1.13	-5.51	-1.20	4.31	-5.70	-1.14	2.07	4.56
2b	0.75	1.16	-5.55	-1.24	4.31	-5.72	-1.17	2.10	4.55
2c	0.78	1.32	-5.58	-1.26	4.32	-5.79	-1.23	2.17	4.56
2d	0.76	1.17	-5.56	-1.25	4.31	-5.74	-1.15	2.11	4.59

^a $E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$ – начальный потенциал окисления, В; ^b E_{pa} – пиковый потенциал окисления, В; ^c $E_{\text{НОМО}} = -(E_{\text{ox}}^{\text{onset}} + 4.8)$, эВ; ^d $E_{\text{LUMO}} = (E_{\text{НОМО}} - E_{\text{gap}}^{\text{Opt}})$, эВ; ^e $E_{\text{gap}}^{\text{Opt}}$ – оптическая щель, рассчитывается на основании электронного спектра поглощения; ^f – базисный набор B3LYP/6-31G(d); ^g $E_{\text{gap}}^{\text{DFT}}$ – энергетическая щель

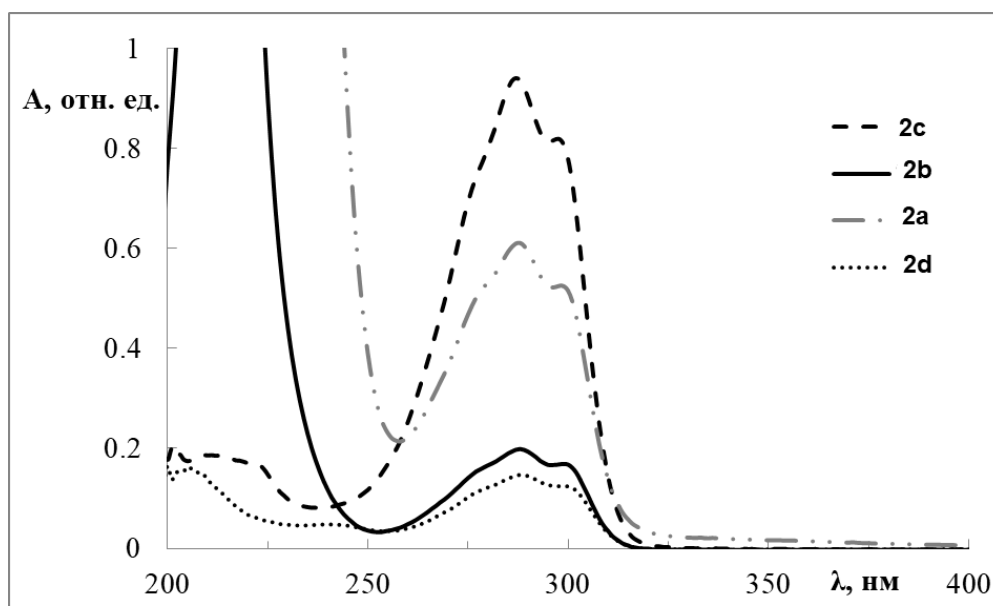


Рис. 2. Электронные спектры поглощения производных 4N-тиено[3,2-b]пиррол-5-карбоновой кислоты (2a-d), зарегистрированные в ацетонитриле

Материалы и методы исследования

Опубликован целый ряд научных работ, в которых метод DFT привлекали с целью прогноза численных показателей сродства к электрону (СЭ) или потенциала ионизации для широкого набора молекул, используемых в органической фотоэлектронике^{9,10}. Корректное описание величины СЭ, геометрических характеристик, воспроизводимости межатомных расстояний изученных нами соединений удалось установить, применяя валентно-расщепленный базис V3LYP/6-31G(d). Смысл расчетов состоял в установлении оптимального электронного строения в нейтральном и анионном состояниях, энергетических уровней и границы молекулярных орбиталей. Согласно теореме Купманса, величину E_{LUMO} , использующуюся в качестве количественной меры акцепторных характеристик, приравнивают к численному значению СЭ.

Обсуждение результатов

Рассчитанные теоретически значения СЭ для производных 4Н-тиено[3,2-б]пиррол-5-карбоновой кислоты **2a-d** выявляют возрастание акцепторных свойств в ряду **2a** (2.07 эВ)→**2b** (2.10 эВ)→**2d** (2.11 эВ)→**2c** (2.17 эВ), что в нашем случае согласуется с эмпирическими показателями, полученными из данных циклической вольтамперометрии (табл. 1). Так, введение электроноакцепторных заместителей при атоме азота в тиенопирроловом фрагменте (например, введение бензильной, алкенильной групп) приводит к увеличению сродства к электрону молекул, в то время, как электронодонорные заместители (метильная в **2a**) проявляют обратный эффект.

Вычисленные значения энергетической щели E_{gap}^{DFT} подобны соответствующим величинам оптических щелей E_{gap}^{DFT} . Однако известно, что рассчитанная ширина запрещенной зоны E_{gap}^{DFT} , как правило, всегда больше, чем полученная эмпирически¹¹, что имело место и в наших исследованиях при использовании валентно-рас-

щепленного базиса V3LYP/6-31G(d). Так, на рис. 3 продемонстрирована энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей $LUMO$ и $HOMO$ для соединений **2a-d**. Несмотря на то, что абсолютные значения граничных молекулярных орбиталей и величина энергетической щели E_{gap}^{DFT} , рассчитанные теоретически и найденные экспериментально, незначительно разнятся, тем не менее, их относительные величины остаются постоянными.

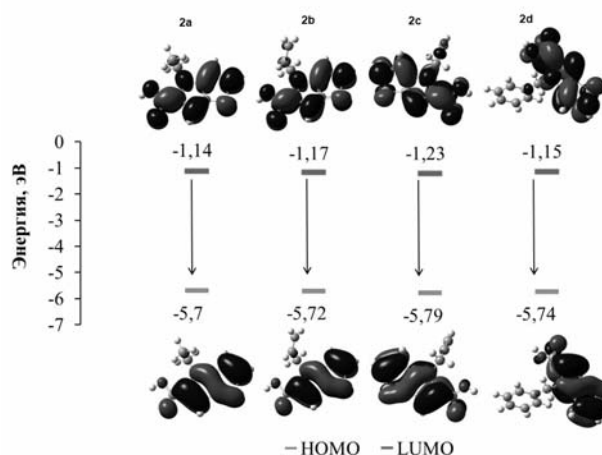


Рис. 3. Проекция распределения плотности граничных молекулярных орбиталей и величин энергетических для производных 4Н-тиено[3,2-б]пиррол-5-карбоновой кислоты **2a-d** (приближение V3LYP/6-31G(d))

Таким образом, произведенные комплексные исследования электрохимических и фотофизических свойств производных 4Н-тиено[3,2-б]пиррол-5-карбоновой кислоты **2a-d** позволяют расположить соединения согласно их уменьшающейся акцепторной способности в приведенный ряд: **2c**→**2d**→**2b**→**2a**. Продемонстрированные примеры указывают на возможность регулирования электронных параметров органических фотоактивных материалов с использованием методов структурного дизайна и органического синтеза. Подбор заместителей в тиенопирролах с электроноакцепторными или электронодонорными свойствами дает возможность настраивать параметры полученных соединений.

Литература

1. Ching K.-Ch., Kam Y.-W., Merits A., Ng L. F. P., Chai C. L. L. Trisubstituted Thieno[3,2-b]pyrrole 5-Carboxamides as Potent Inhibitors of Alphaviruses // J. Med. Chem. – 2015. – V.58. – Pp.9196-9213.
2. Patil A.O., Heeger A.J., Wudl F. Optical properties of conducting polymers // Chem. Rev. – 1988. – V.88. – Pp.183 - 200.
3. Jones C., Boudinet D., Xia Y., Denti M., Das A., Facchetti A. Driver T.G. Synthesis and Properties of Semiconducting Bispyrrolothiophenes for Organic Field-Effect Transistors // Chem. Eur. J. – 2014. – V.20, №20. – Pp.5938-5945.

References

1. Ching K.-Ch., Kam Y.-W., Merits A., Ng L. F. P., Chai C. L. L. [Trisubstituted Thieno[3,2-b]pyrrole 5-Carboxamides as Potent Inhibitors of Alphaviruses]. J. Med. Chem., 2015, vol.58, pp.9196-9213.
2. Patil A.O., Heeger A.J., Wudl F. [Optical properties of conducting polymers]. Chem. Rev., 1988, vol.88, pp.183-200.
3. Jones C., Boudinet D., Xia Y., Denti M., Das A., Facchetti A. Driver T.G. [Synthesis and Properties of Semiconducting Bispyrrolothiophenes for Organic Field-Effect Transistors]. Chem. Eur. J., 2014, vol.20, no.20, pp.5938-5945.

4. Ghosh S., Bedi A., Zade S.S. Thienopyrrole and selenophenopyrrole donor fused with benzotriazole acceptor: Microwave assisted synthesis and electrochemical polymerization // *RSC Advances*.– 2015.– V.5.– Pp.5312-5320.
5. Kato S.-I., Furuya T., Kobayash, A., Nitani M., Ie Y., Aso Y., Yoshihara T., Tobita S., Nakamura Y. π -Extended thiadiazoles fused with thienopyrrole or indole moieties: Synthesis, structures, and properties // *Journal of Organic Chemistry*.– 2012.– V.77.– Pp.7595-7606.
6. Torosyan S.A., Nuriakhmetova Z.F., Gimalova F.A., Miftakhov M.S., Zagitov V.V. New 4H-thieno[3,2-b]pyrrole-5-carboxamides // *Chemistry of heterocyclic compounds*.– 2018.– V.54, №8.– Pp.819-822.
7. Торосян С.А., Загитов В.В., Гималова Ф.А., Ерастов А.С., Мифтахов М.С. Синтез N-замещенных производных метил 4H-тиено[3,2-b]пиррол-5-карбоксилата // *ЖОрХ*.– 2018.– Т.54, №6.– С.909-913.
8. Pommerehne J., Vestweber H., Guss W., Mahrt R.F., Porsch M., Daub J. Efficient two layer leds on a polymer blend basis // *Advanced Materials*.– 1995.– V.7.– Pp.551-554.
9. Djurovich P.I., Mayo E.I., Forrest S.R., Thompson M.E. Measurement of the lowest unoccupied molecular orbital energies of molecular organic semiconductors // *Organic Electronics*.– 2009.– V.10.– Pp.515-520.
10. Nayak P.K., Periasamy N. Calculation of electron affinity, ionization potential, transport gap, optical band gap and exciton binding energy of organic solids using 'solvation' model and DFT // *Organic Electronics*.– 2009.– V.10.– Pp.1396-1400.
11. Darvish Ganji M., Tajbakhsh M., Kariminasab M., Alinezhad H. Tuning the LUMO level of organic photovoltaic solar cells by conjugately fusing graphene flake: a DFT-B3LYP study // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*.– 2016.– V.81.– Pp.108-115.
4. Ghosh S., Bedi A., Zade S.S. [Thienopyrrole and selenophenopyrrole donor fused with benzotriazole acceptor: Microwave assisted synthesis and electrochemical polymerization]. *RSC Advances*, 2015, vol.5, pp.5312-5320.
5. Kato S.-I., Furuya T., Kobayash, A., Nitani M., Ie Y., Aso Y., Yoshihara T., Tobita S., Nakamura Y. [π -Extended thiadiazoles fused with thienopyrrole or indole moieties: Synthesis, structures, and properties]. *Journal of Organic Chemistry*, 2012, vol.77, pp.7595-7606.
6. Torosyan S.A., Nuriakhmetova Z.F., Zagitov V.V., Gimalova F.A., Miftakhov M.S. [New 4H-thieno[3,2-b]pyrrole-5-carboxamides]. *Chemistry of heterocyclic compounds*, 2018, vol.54, no.8, pp.819-822.
7. Torosyan S.A., Gimalova F.A., Zagitov V.V., Erastov A.S., Miftakhov M.S. [Synthesis of N-Substituted Methyl 4H-Thieno[3,2-b]pyrrole-5-carboxylates]. *Russ. J. Org. Chem.*, 2018, vol.53, no.6, pp.912-917.
8. Pommerehne J., Vestweber H., Guss W., Mahrt R.F., Porsch M., Daub J. [Efficient two layer leds on a polymer blend basis]. *Advanced Materials*, 1995, vol.7, pp.551-554.
9. Djurovich P.I., Mayo E.I., Forrest S.R., Thompson M.E. [Measurement of the lowest unoccupied molecular orbital energies of molecular organic semiconductors]. *Organic Electronics*, 2009, vol.10, pp.515-520.
10. Nayak P.K., Periasamy N. [Calculation of electron affinity, ionization potential, transport gap, optical band gap and exciton binding energy of organic solids using 'solvation' model and DFT]. *Organic Electronics*, 2009, vol.10, pp.1396-1400.
11. Darvish Ganji M., Tajbakhsh M., Kariminasab M., Alinezhad H. [Tuning the LUMO level of organic photovoltaic solar cells by conjugately fusing graphene flake: a DFT-B3LYP study]. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2016, vol.81, pp.108-115.