ҒТАМР 31.21.25 **https://doi.org/10.58805/kazutb.v.3.28-1187**

АЗОТТАН ТҰРАТЫН ҚОСАРЛАНҒАН АЗУЛЕН ҚОСЫЛЫСТАРЫНЫҢ ФОТОФИЗИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

[1]Н. Мерхатұлы, [1]А.Н. Искандеров✉, [2]С.К. Жокижанова, [1]А.Н. Искандеров, [3]Х.Б. Омаров, [4]П. Войтишек

[1]Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды университеті, Қарағанды, Қазақстан,
[2]С.Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық зерттеу университеті, Астана, Қазақстан,
[3]Қ.Құлажанов атындағы технология және бизнес университеті, Астана, Қазақстан,
[4]Карлов университеті, Прага, Чех Республикасы
✉*Корреспондент-автор: aby93@yandex.kz*

Ерекше құрылымға ие ароматты көмірсутек азулен, жаңа органикалық функционалды материалдар құру бойынша перспективті модульді компонент ретінде өте жиі қарастырылып жатыр. Оның тартымдылығы арнайы полярланған құрылымы және ерекше электронды, оптикалық қасиеттеріне негізделген.

Осы жасалынған жұмыста жоғары шығыммен жаңа қосарланған азулендер синтезделді: 2,6-бис(9*H*-карбазолил)-азулен **5** және 1,3-дикарбонитрил-2,6-бис(9*H*-карбазолил)-азулен **7.** Бұл қосылыстар 380 - 600 нанометр аймағында көрінетін жарықты әрі сіңіретін, әрі шығаратын маңызды қасиетті көрсете алады. Зерттеулер көрсеткендей бастапқы азуленде байқалмайтын осындай фотофизикалық ерекше қасиеттер, көбінесе фотолюминесценцияның көк және күлгін аймақтарында қарқынды сәулеленуі, азулендегі C_1, C_2, C_3 и C_6 орындарда карбазолильді және карбонитрильді орынбасушылардың донорлы-акцепторлық әсеріне негізделген. Осы әсер азуленнің электронды құрылысын қатты өзгертеді, яғни HOMO → LUMO рұқсат етілген электрондық ауысуға мүмкіндік береді. DFT есептеулер эксперименттік натижелерді дәлелдейді, азуленнің электронды құрылысындағы өзгерістерді көрсете отырып, бұрын тыйым салынған санатқа жататын π→π* рұқсат етілген электронды ауысуға әкелгенін көрсетті.

Алынған нәтижелер оптоэлектронды және фотонды құрылғыларда азулен негізінде алынған жаңа қосарланған қосылыстарды жобалаудың ұтымды тәсілін қамтамасыз етеді.

Түйін сөздер: азулендер, карбазолилазулендер, карбонитрилазулендер, қосарланған азулендер, сіңіру спектрлері, флуоресценция спектрлері.

ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОПРЯЖЕННЫХ АЗУЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

[1]Н. Мерхатұлы, [1]А.Н. Искандеров✉, [2]С.К. Жокижанова, [1]А.Н. Искандеров, [3]Х.Б. Омаров, [4]П. Войтишек

[1]Карагандинский университет имени Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан,
[2]Казахский агротехнический исследовательский университет имени С.Сейфулина, Астана, Казахстан,
[3]Казахский университет технологии и бизнеса имени К.Кулажанова, Астана, Казахстан,
[4]Карлов университет, Прага, Чешская Республика,
e-mail: aby93@yandex.kz

Ароматический углеводород азулен, с уникальной структурой, все чаще рассматривается как перспективный модульный компонент для создания новых органических функциональных материалов. Его привлекательность обусловлена специфической поляризованной структурой и уникальными электронными и оптическими свойствами. В данной работе с высокими выходами синтезированы новые сопряженные азулены: 2,6-бис(9*H*-карбазолил)-азулен **5** и 1,3-дикарбонитрил-2,6-бис(9*H*-карбазолил)-азулен **7.** Эти соединения демонстрируют значительную способность как поглощать, так и излучать видимый свет в области от 380 до 600 нанометров. Исследования показали, что такие уникальные фотофизические свойства, в частности интенсивное излучение в

синей и фиолетовой области фотолюминесценции (λем при 460 и 410 нм), отсутствующее у исходного азулена, обусловлены донорно-акцепторным влиянием карбазолильных и карбонитрильных заместителей в положениях C_1, C_2, C_3 и C_6 азулена. Это влияние сильно меняет электронное строение азулена, что приводит к возможности разрешенного электронного перехода HOMO → LUMO. DFT расчеты подтверждают экспериментальные результаты, показывая изменения в электронной структуре азулена, которые приводят к разрешенному электронному переходу π→π*, ранее квалифицированных как запрещенные.

Полученные результаты обеспечивают рациональный подход к конструированию новых сопряженных соединений на основе азулена для применения в оптоэлектронных и фотонных устройствах.

Ключевые слова: азулены, карбазолилазулены, карбонитрилазулены, сопряженные азулены, спектры поглощения, спектры флуоресценции

PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF NITROGEN-CONTAINING CONJUGATED AZULENES

[1]N. Merkhatuly, [1]A.N. Iskanderov✉, [2]S.K. Zhokizhanova, [1]A.N. Iskanderov, [3]Kh.B. Omarov, [4]P. Vojtishek

[1]Karaganda Buketov University, Karaganda, Kazakhstan,
[2]Kazakh Agrotechnical Research University named after S.Seifulin, Astana, Kazakhstan,
[3]Kazakh University of Technology and Business named after K.Kulazhanov, Astana, Kazakhstan,
[4]Charles University, Prague, Czech Republic,
e-mail: aby93@yandex.kz

Azulene, an aromatic hydrocarbon with a unique structure, is increasingly being considered as a promising modular component for the creation of new organic functional materials. Its appeal stems from its specific polarised structure and unique electronic and optical properties. In this work, new conjugated azulene derivatives were synthesised with high yields: 2,6-bis(9H-carbazolyl)-azulene **5** and 1,3-dicarbonitrile-2,6-bis(9H-carbazolyl)-azulene **7**. These compounds have a pronounced ability to absorb and emit visible light in the range from 380 to 600 nanometres. Research has revealed that their unusual photophysical characteristics, including intense blue and violet light emission during photoluminescence (at wavelengths of 460 and 410 nm), which is absent in the original azulene, are associated with the donor-acceptor interaction of the carbazolyl and carbonitrile groups located at positions C_1, C_2, C_3 and C_6 of the azulene molecule. This influence significantly alters the electronic structure of azulene, leading to the possibility of a permitted HOMO → LUMO electronic transition. DFT calculations confirm the experimental results, showing changes in the electronic structure of azulene that lead to an allowed π→π* electronic transition, previously classified as forbidden. The obtained results provide a rational approach to the development of new azulene-based conjugated compounds for use in optoelectronic and photonic devices.

Key words: azulenes, carbazolylazulenes, carbonitrilazulenes, conjugated azulenes, absorption spectra, fluorescence spectra

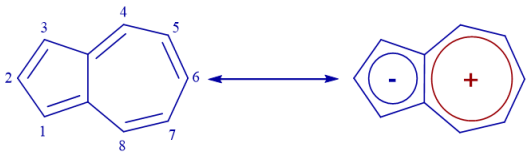
Кіріспе. Кеңейтілген π-электронды қосарланған жүйелі ароматты молекулалардың кең қолданыс табуы, олардың оптоэлектроникада функционалды материал ретінде маңызды роль атқаруына негізделген. Кейінгі уақытта ароматты және гетероароматты қосылыстарға, әсіресе өзгеріске ұшыраған арилды топтарға және акцепторлы және/немесе донорлы қасиеттері бар топтарға көп қызығушылық білдіріп жатыр. Мысалы, өздерінің маңызды электрдонорлы қасиеттерімен белгілі дифениламинонафталиндер және дифениламиноантрацендер әртүрлі салаларда органикалық жартылай өткізгіштер, тотығу - тотықсыздану реакцияларына қатысатын және органикалық сәуле шығаратын диодтар (OLEDs) мен металлорганиклық қаңқалар (MOFs) құратын материалдар ретінде зерттеушілредің назарын өздеріне аударып отыр [1-5].

Ароматты жүйелердің басты артықшылығы - материалдардың электронды құрылымын дәл реттеу қабілеті, олардың морфологиясын оптимизациялап тиімділігін арттыру болып табылады. Осы мақсатта нафталиннің құрылымдық изомеры – азуленге ерекше назар аудару керек [6,7].

Азулен ерекше ароматты көмірсутек, ол өзіне тән құрылымына байланысты ерекше электрондық және спектрлік қасиеттерге ие. Олардың қатарына дипольдік құрылымы (μ 1,08 D) [8] және Каши ережесіне сай келмейтін флуоресценция жатады, мұнда $S_2 \rightarrow S_0$ ауысуы байқалады [9]. Азуленнің құрылысын тропилий катионы мен циклопентадиенил анионы конденсациясының нәтижесінде пайда болған жүйе ретінде сипаттауға болады (1а – суретте көрсетілгендей). Бұл ерекше құрылымдық архитектура жиі кездесетін ароматты көмірсутекпен салыстырып қарағанда HOMO деңгейінің биіктеуіне және LUMO –нің төмендеуіне алып келеді [6]. Оның 1 және 3 орындары HOMO деңгейіндегі үлкен атомдық орбиталь коэффициенттер көрсетеді, ал 2 мен 6 орындары HOMO-1 және LUMO үлкен коэфициенттеріне ие [6]. Түссіз нафталиннен айырмашылығы, азулен қою көк түске ие, ол S_0 - S_1 көшумен байланысты сіңіруді көрсетеді (λmax шамамен 580 нм тең). Бұл рұқсат етілген π- π* электронды ауысу үшін молярлық коэфициентті өте аз (350 $M^{-1}см^{-1}$) [10].

Осыған сәйкес, оны донорлық және акцепторлық топтар қосу арқылы модификациялау азуленнің электрондық қасиеттерін түпкілікті өзгертеді, нәтижесінде ерекше оптикалық-электрондық қасиеттері бар жаңа функционалдық материалдарды дайындап шығаруға мүмкіндік береді.

Осы жұмыста карбазолил және карбонитрил топтары бар, жаңа қосарланған азуленнің сәтті синтезі жүзеге асырылғаны жайлы баяндалады. Жоғары пайызбен 2,6-бис(9Н-карбазолил)-азулен **5** және 1,3-дикарбонитрил-2,6-бис(9Н-карбазолил)-азулен **7** синтезделіп алынды. Жұмыста **5** және **7** қосылыстардың фотофизикалық қасиеттерінің талдаулары берілген, нәтижелерге сәйкес, аталған құрылымдар HOMO мен LUMO деңгейлері арасында рұқсат етілген электрондық өтуге мүмкіндік береді, нәтижесінде көрінетін спектр диапазонында күшті сіңіру мен сәуле шығару сызықтарының пайда болуын қамтамасыз етеді.



1

1 - сурет. Азуленнің 1 поляризацияланған резонанстық құрылымы

Материалдар мен әдістер. ^{1}H және ^{13}C ЯМР спетрлері JNM-ECA 500 (Jeol, Tokyo, Japan) спектрометрінде (еріткіш DMSO-D_6, жұмыс жиілігі ^{1}H үшін 500 МГц және ^{13}C үшін 126 МГц) алынды. ИҚ-спектрлер (KBr таблетка) Avatar-360 (Thermo Nicolet, USA) спектрометр көмегімен түсірілді. Thermo Electron Corporation (Thermo Fisher Scientific Inc, USA) компаниясының DFS масс-спектрометр көмегімен жоғары айырымдылықтағы масс-спектрлер (HRMS) түсірілді. Shimadzu UV-1800 (Shimadzu, Japan) спектрофотометрінде УК-көрінетін спектрлері алынды. Флуоресценция спектрлері Agilent Cary Eclipse (Agilent Technologies, USA) флуориметр құрылғысында жүргізілді. Buchi M-560 (Buchi, Switzerland) құрылғысында қосылыстардың балқу температурасын анықталды. **5** және **7** қосылыстың жұқа қабықшасы spin-coating (Spin-Coater SPIN150i, Germany) әдісімен (10 мг/мл хлорбензолда, 1000 айналым/минутында 60 секунд бойы жүргізілді) дайындалды.

2,6-Бис(9*H*-карбазолил)-азулен (5). Құрғақ толуолда (30 мл) дибромазуленді **3** (286 мг, 1,00 ммоль) және карбазолды **4** (462 мг, 3,00 ммоль) еріттік. Сосын, бөлме температурасындағы аргон ағынында ерітіндіге ацетат палладия (II) (12 мг, 0,05 ммоль), *t*-BuOK (1,57 г, 14,0 ммоль) және *t*-Bu_3PHBF_4 (3,0 мг, 0,01 ммоль) қостық.3 сағат ерітіндіні қайнатып, целит көмегімен фильтрледік. Органикалық еріткішті Na_2SO_4 көмегіен сусыздандырып, еріткішті вакуумда буландырдық. Силикагель негізінде колонкалық хроматография көмегімен өнім-

ді тазаладық. Элюенттік жүйе ретінде DCM және гексанның 1:9 қатынасы қолданылды. Тазаланған өнім DCM еріткішінде қайта кристалдануға ұшырады. Нәтижесінде 80% шығыммен 367 мг қою қоңыр түсті қатты өнім алынды. Балқу температурасы. 153-154°C. УК-спектрі (ν, $см^{-1}$): 2990, 2850, 1571, 1448, 1395, 1340, 1230, 1201. ЯМР^{1}Н спектрі: δ 8.25 (д, J = 7.6 Гц, $4H^{1,8}_{Cz}$), 8.06 (д, J = 7.6 Гц, $4H^{4,5}_{Cz}$), 8.00 (д, J = 8.2 Гц, $2H^{4,8}_{Az}$), 7.76 (с, $2H^{1,3}_{Az}$), 7.50 – 7.43 (м, $2H^{5,7}_{Az}$), 7.39-7.33 (м, $8H^{2,3,6,7}_{Cz}$). ЯМР^{13}С спектрі: δ 144.78, 140.22, 139.93, 136.85, 136.33, 127.17, 125.97, 125.31, 124.18, 122.89, 121.70, 121.08, 120.62, 118.95, 111.42, 111.01. Жоғары айырымдылықтағы масс-спектр (HRMS, ESI): *m/z* анал. есеп үшін $C_{34}H_{22}N_2$ $[M]^+$: 458.2451, табылды 458.2452.

1,3-Дибром-2,6-бис(9*H*-карбазолил)-азулен (6). **5** (230 мг, 0,5 ммоль) қосылысты CH_2Cl_2 (5 мл) еріткіште еріттік. Ерітіндіге -78^{0}C температурада аргон атмосферасында NBS (195 мг, 1,1 ммоль) CH_2Cl_2 (20 мл) ерітілген ерітіндіні жайлап қостық.2 сағат бойы ерітіндіні араластырдық. Сосын ерітіндіні қаныққан $NaHCO_3$ сулы ерітіндісімен бейтараптандырдық. Органикалық фазаны бөліп алып, бейтарап ортаға жеткенше сумен жудық. Сосын органикалық қабатты Na_2SO_4 қолдана кептірдік және алюминий оксиді көмегімен фильтрледік. Роторлық буландырғыш көмегімен еріткішті концентрлеп және қайта кристалдандыру CH_2Cl_2 еріткішінде жүргізіп қою жасыл қатты 553 мг (90 %) өнім алдық. Балқу температурасы 220-222^{0}C. УК-спектрі (ν, $см^{-1}$): 2920, 2851, 1581, 1462, 1385, 1269, 725. ЯМР^{1}Н спектрі: δ 8.27 (д, J = 7.7 Гц, $4H^{1,8}_{Cz}$), 8.10 (д, J = 7.8 Гц, $4H^{4,5}_{Cz}$), 7.99 (д, J = 8.6 Гц, $2H^{4,8}_{Az}$), 7.52 – 7.41 (м, $2H^{5,7}_{Az}$), 7.40-7.30 (м, $8H^{2,3,6,7}_{Cz}$). ЯМР^{13}С спектрі: δ 144.78, 140.22, 138.87, 137.35, 136.85, 135.85, 128.77, 125.67, 123.90, 122.82, 121.70, 121.08, 120.66, 113.57, 111.27. Жоғары айырымдылықтағы масс-спектр (HRMS, ESI): *m/z* анал. есеп $C_{34}H_{20}{}^{79}Br_2N_2$ $[M]^+$ үшін: 614.0686, found: 614.0678.

1,3-Дикарбонитрил-2,6-бис(9*H*-карбазолил)-азулен (7). 1,3-Дибром-2,6-карбазолилазуленді **6** (307 мг, 0,5 ммоль) диметилформамидте (10 мл) араластырлып жатқан ерітіндіге CuCN (178 мг, 2,2 ммоль) қостық. Ары қарай қоспаны 6 сағат бойы қайнаттық. Сосын ерітіндіні суытып аммиактың сулы ерітіндісін (40 мл) қосып, тағыда 5 сағат араластырдық. Түзілген тұнбаны фильтрлеп, гексан/DCM ерітіндісінің 9:1 қатынасында силикагель негізінде колонкалық хроматография жүргіздік. DCM ерітіндісінде қайта кристалдандырып, қою қоңыр түсті 406 мг (80%) өнім алдық. Балқу температурасы 303-305^{0}C. УК-спектрі (ν, $см^{-1}$): 2925, 2853, 2202, 1504, 1412, 1385, 1280, 740; ЯМР^{1}Н спектрі: δ 8.73 (д, J = 9.7 Гц, $4H^{1,8}_{Cz}$), 8.48 (д, J = 9.8 Гц, $4H^{4,5}_{Cz}$), 8,14 (д, J = 8.0 Гц, $2H^{4,8}_{Az}$), 7.75 – 7.68 (м, $2H^{5,7}_{Az}$), 7.61-7.38 (м, $8H^{2,3,6,7}_{Cz}$). ЯМР^{13}С спектрі: δ 144.78, 140.22, 138.87, 137.35, 136.85, 135.85, 128.77, 125.67, 123.90, 122.82, 121.70, 121.08, 120.66, 113.57, 111.27. Жоғары айырымдылықтағы масс-спектр (HRMS, ESI): *m/z* анал. есеп $C_{36}H_{20}N_4$ $[M]^+$ үшін: 508.3951, табылды: 508.3953

Нәтижелер мен талқылау. 1 және 2 схемадағы қосарланған азуленді қосылыстардың 2,6-бис(9Н-карбазолил)-азулен **5** және 1,3-дикарбонитрил-2,6-бис(9Н-карбазолил)-азулен 7 түзілуіне әкелетін әртүрлі синтетикалық жолдарды бейнелейді.

1-ші схема ([11] жұмыста сипаттағандай) $(Bpin)_2$ мен Ir- катализаторын қолдана отырып **1**-ді C_2-Н-борилдеу арқылы негізгі диборилазуленнің **2** алынуын көрсетеді. Әрі қарай диборил **2** мыс бромидымен сәтті әрекеттесіп, нәтижесінде 2,6-дибромазулен **3** түзіледі. Бұл өнімнің шығымы 70% [12].

Соңғы **5** өнімнің алынуы, **3** және карбазол **4** кросс-бірігу арқылы палладий катализаторының қатысында жоғары шығыммен (80%) жүзеге асырылды. Дикарбазолилазуленнің **5** NBS әрекеттесуі региоселективті бромдау жағдайында (2 схема) жоғары шығыммен (90 %) дибромидке **6** әкеледі [13]. Кейін **6** DMF-да мыс цианидімен реакциясы мақсатты 7 дикарбонитрилге 80% шығыммен алуға мүмкіндік береді.

Зерттелген **5** және **7** азулендер қою қоңыр түсті тұрақты қатты заттар болып табылады. Бөлме температурасында CH_2Cl_2, $CHCl_3$, C_6

H_5CH_3 и C_6H_5Cl еріткіштерінде ерігіштіктері жақсы екендігін көрсетті.

5, 6 және **7** құрылыстары мен тазалығы физика-химиялық әдістерімен (1H ЯМР, 13C ЯМР, ИҚ және МС) дәлелденді (материалдар мен әдістер бөлімі).

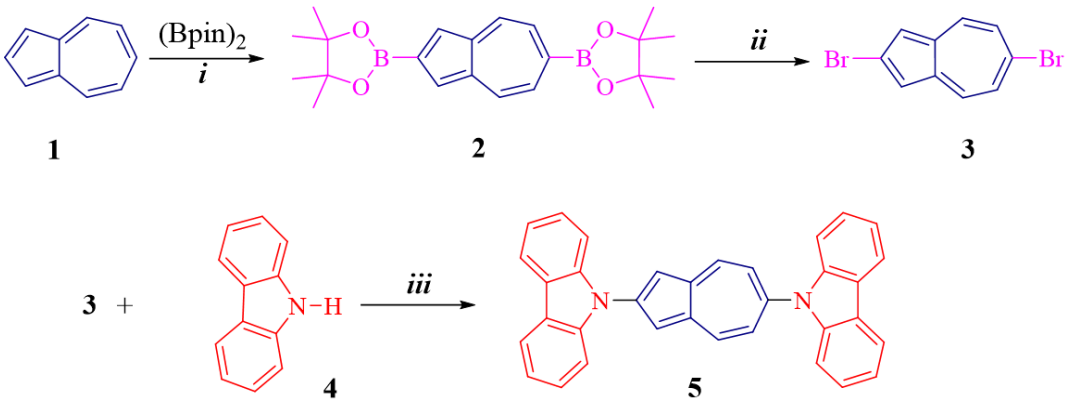


Схема 1 – 5 қосылысының синтезі: (i) $(Bpin)_2$, $[IrCl(cod)]_2$, 2,2'-bpy, циклогексан, қайнату, 70%; (ii) CuBr, DMF, 90°C, 70%; (iii) $Pd(OAc)_2$, t-BuOK, t-Bu_3PHBF_4, толуол, қайнату, 80%.

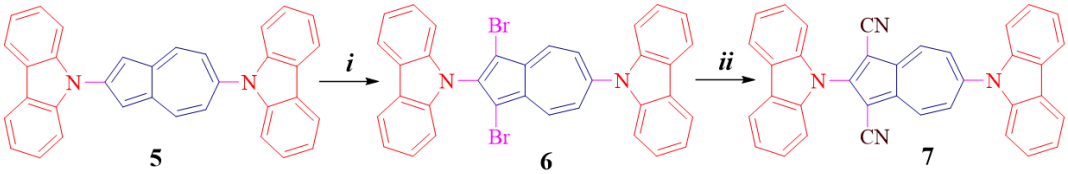


Схема 2 – 7 қосылысының синтезі: (i) NBS, DCM, қайнату, 78°C, 90%. (ii) CuCN, DMF, қайнату, 80%.

Қосылыстардың (**5** және **7)** UV-Vis спектрлері 2 суретте көрсетілген және 1 кестеде олардың мәліметтері берілген. **5** қосылыс сіңіру спектрлерінде (ДСМ) λmax 440 нм кезінде (ε = 34 145 $M^{-1}см^{-1}$) (кесте 1) жаңа сіңіру жолақтары байқалады. Сол сияқты, **7** қосылыс HOMO-LUMO электронды ауысуы 452 нм (ε = 54 117 $M^{-1}см^{-1}$) кезінде күшті сіңіру жолағын көрсетеді. Көрінетін жұтылудың жоғары молярлық коэффициенттері орынбасушылар мен азуленді фрагменттің күшті өзара әрекеттесуі бар екенін дәлелдейді, яғни сіңірудің тиімділігін жоғарылатады.

7 қосылыста көрінетін максимум жұтылуы қызыл аймаққа 12 нм ығысады және **5** максимум жұтылуымен салыстырғанда жоғары тиімділігін көрсетеді. **7** қосылыста π-қосарланудың ұлғаюы және электрондардың делокализациясы оның HOMO-LUMO (сурет.5) энергетикалық айырмасының азаюына әкеледі, яғни **5** салыстырғанда спектрлердегі байқалған батохромдық ауысуға ықпал етеді.

Айрықша атап өтсек, **5** және **7** көрінетін жұтылуы бастапқы азулен **1** қарағанда әлдеқайда жоғары қарқындылыққа иеленеді. Бастапқы азуленнің молярлық сіңіру коэффиценті бар жоғы 350 $M^{-1}см^{-1}$ [10].

Сонымен қатар, **5** және **7** электронды жұтылуы жұқа қабатта (тәжірибелік бөлім, сурет 3) зерттелді.3а суретте берілген спектрлік талдаулар көрсеткендей, **5** және **7** қосылыстарының жұқа қабатта сіңіру қасиеті олардың ерітіндіде жұтылуымен тұтастай алғанда жақын екенін көрсетеді (сурет 3b немесе сурет 2). Алайда, **5** және **7** көрінетін жұтылу максимумдары (сәйкесінше, λmax 440 және 452 нмде) ерітіндімен салыстырғанда 14 және 16 нанометрге ұзын толқындық аймаққа ығысады. Мұндай қызыл ығысулар молекулалар арасындағы өзара әре-

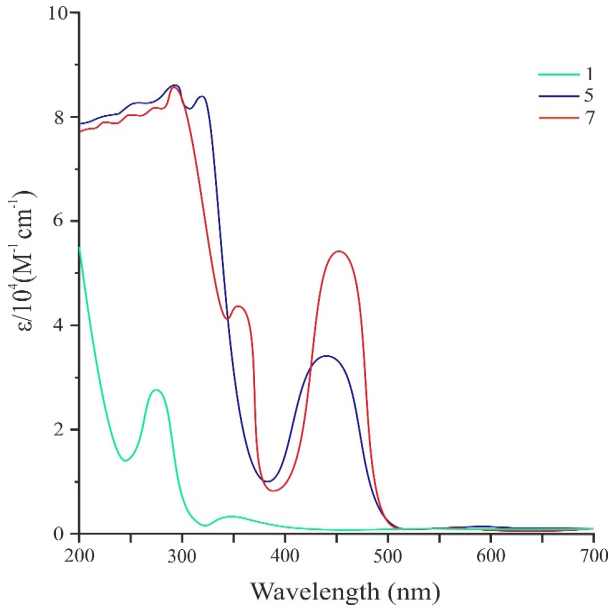
кеттесу нәтижесінде орын алуы мүмкін [13].

Тәжірибеде функционалды материалдар ретінде жиі қолданылатын заттардың сіңіру жолағы 380-500 нм аралықта екенін маңызды атап өту керек [14,15]. Алынған **5** және **7** қосылыстарының сіңіру жолақтары ұзын толқындық диапазонда орналасқан.

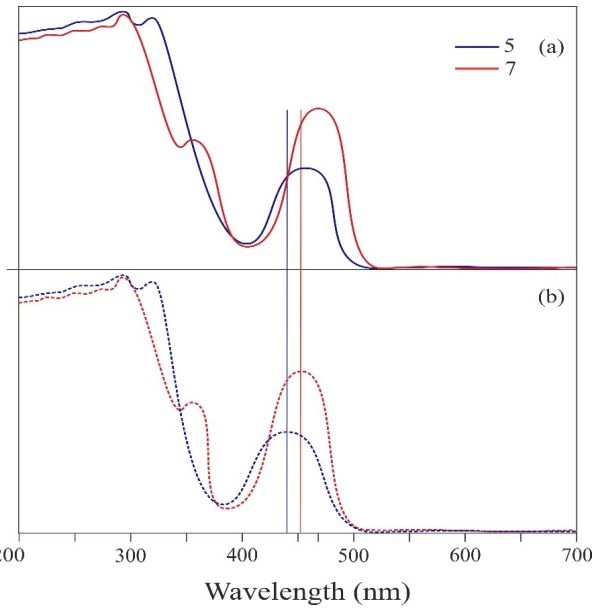
1 - кесте. 5 және 7 UV-Vis және флуоресценция спектрлері мәліметтері

Қосылыстар	Еріткіш	Жұтылу		Флуоресценция b	
		λabs, нм	ε, М-1см-1	λem,нм	Қарқындылығы,у.е.
5	Дихлор-метан	293	86 118	460	566
		320	84 118		
		440	34 145		
7	Дихлор-метан	292	85 652	410	871
		354	43 640		
		452	54 117		

[a] CH_2Cl_2, қоршаған ортаның температурасы, C = 1 × 10^{-4} M;
[b] λ ex (қоздыру толқынының ұзындығы) **5** үшін 360 нм және **7** үшін 320 нм



2 - сурет.5, 7 және 1 қосылыстарының UV-Vis спектрлері



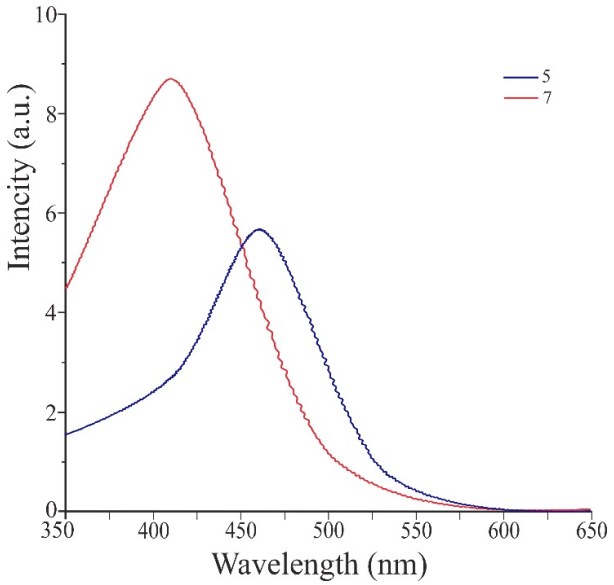
3 - сурет.5 және 7 қосылыстарының UV-Vis сіңіру спектрлері: (a) пленкада; (b) дихлорметанда

4 суретте **5** және **7** қосылыстарының флуоресценция спектрлерін көрсетеді, ал олардың басты сипаттамалары 1-кестеде берілген. **5** қосылысының спектрі максимумы 460 нм (λex = 360 нм) болатын жаңа көрінетін эмиссия жолағын көрсетсе, молекула **7** максимумы 410 нм (λex = 320 нм) болатын күшті эмиссия жолағын көрсетеді.

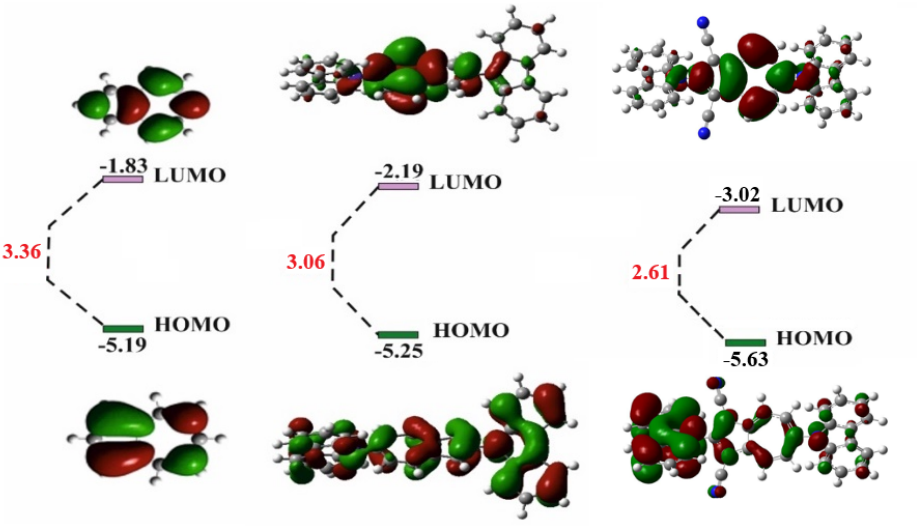
4 суретте көрсеткендей **7**-нің көрінетін эмиссия шыңы гипсохромды 50 нанометрге жылжығанын және **5** эмиссиясымен салыстырғанда жоғары интенсивтілік көрсетіп тұр. Атап айтсақ,

донор-акцепторлы **5** және **7** азулендер күлгін және көк фотолюминесценция аймағында белсенді сәулеленуге қабілетті, өйткені бастапқы қосылыс **1** ондай қабілеттерге ие емес [9,10].

Осылайша, азуленнің 2,6 және 1,3 орындарына донорлы және акцепторлы орынбасушыларды еңгізу ерекше күшті электрондық жұтылуы (ε = 34 145 М- 1см-1және ε = 54 117 М-1см-1) мен көрінетін аймақтағы флуоресцентті эмиссияларға (566 a.u мен 871 a.u) әкеледі.



4 - сурет.5 және 7 қосылыстарының флуоресценция спектрлері



5 - сурет. Азуленмен 1 салыстырғанда 5 және 7 фронтальды МО таралуы

5 және **7** қосылыстарының электрондық құрылысын талдау және құрылысы мен оптикалық қассиеттерінің арасындағы байланысты орнату үшін DFT (B3LYP/6-31G*) есептеулері жүргізілді (сурет 5).

Есептік талдау жоғары толтырылған молекулалық орбитальдің (HOMO) азулен қаңқасы, карбазолил және карбонитрил орынбасушы-

лары бойынша таралуын көрсетеді (сурет 5). HOMO орбитальдарының таралуы карбазол **4** жоғары толтырылған МО және бастапқы азулен **1** HOMO-1 арасындағы өзара әрекеттесуінің арқасында жүзеге асады [13]. Себебі, бастапқы азуленнің HOMO-сындағы 2 және 6 көміртек атомдары түйіндік жазықтықта, ал HOMO-1 де осы атомдар түйіндік жазықтықта орналаспаған және үлкен атомдық-орбитальдық коэффициенттерге ие [10].

Сонымен қатар, **5** және **7** қосылыстарының HOMO (-5,25 эВ және -5,63 эВ) мен LUMO (-1,98 эВ және -3,02 эВ) деңгейлеріндегі энергиялары бастапқы **1** молекулаға қарағанда төмен. Нәтижесінде, осы қосылыстардың шекаралық орбитальдар арасындағы энергетикалық алшақтықтың 0,24 және 0,75 эВ-ға төмендеуі 5-суретте көрсетілген.

Шекаралық МО деңгейлерінің осындай өзгерістері $\pi \rightarrow \pi^*$ электрондық ауысуына әкеледі [9,10]. Осы жағдай спектрдің көрінетін бөлігінде күшті жұтылу мен сәулеленудің пайда болуымен байланысты, ол **5** және **7** спектрлік сипаттамаларымен расталады (сурет 2 және 4, кесте 1).

Қорытынды. Синтез және жаңа қосарланған **5** пен **7** азулендерді зерттеу олардың ерекше оптикалық сипаттамаларын көрсетті. Карбазолил орынбасушыны 2 жән)е 6 орындарына, сондай-ақ азулен қаңқасына карбонитрил топтарын 1 және 3 орындарына қосу көрінетін спектрлік диапазонында (380-600 нм) сіңіру және шығару қасиеттерін айқындады. DFT әдісімен шығарылған есептеулер эксперименттік деректерді растайды. Азуленнің электрондық құрылымындағы өзгерістер бұрын тыйым салынған $\pi \rightarrow \pi^*$ электронды ауысуға әкеледі. Синтезделген қосарланған **5** және **7** азулендер органикалық оптоэлектроникада қолдануға үлкен қабілетке ие.

Қаржыландыру: *Зерттеу жұмысы Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігі Ғылым комитетінің бағдарламалық-мақсатты қаржыландыру (BR21882309) аясында жүзеге асырылды.*

References

1. Freudenberg J., Jänsch D., Hinkel F. Immobilization Strategies for Organic Semiconducting Conjugated Polymers // Chem. Rev.-2018.- V.118(11):5598. DOI10.1021/acs.chemrev.8b00063.

2. Roy M., Walton J.H., Fettinger J.C., Balch A.L. Direct Crystallization of Diamine Radical Cations: Carbon-Nitrogen Bond Formation from the Reaction of Triphenylamine with TiCl4 $TiBr_4$, or $SnCl_4$ versus Carbon-Carbon Bond Formation with $SbCl_5$// Chem. Eur. J -2022.-V. 28(17): e202104631. DOI: 10.1002/chem.202104631.

3. Zhang J., Chen Z., Yang L., Pan F.F., Yu G.A., Yin, J., Liu S.H. Elaborately Tuning Intramolecular Electron Transfer Through Varying Oligoacene Linkers in the Bis(diarylamino) Systems// Sci. Rep. - 2016. - V.6: 36310. DOI 10.1038/srep36310.

4. Wang X., Zhang Z., Song Y., Su Y., Wang X. Bis(phenothiazine)arene diradicaloids: Isolation, characterization and crystal structures // Chem. Commun.- 2015.- V.51.-P.11822-11825. DOI 10.1039/C5CC03573B.

5. Mayer D.C., Manzi A., Medishetty R., Winkler B., Schneider C., Kieslich G., Pothig A., Feldmann J., Fischer R.A. Controlling Multiphoton Absorption Efficiency by Chromophore Packing in Metal-Organic Frameworks// J. Am. Chem. Soc. - 2019.- V.141(29). - P. 11594-11602. DOI 10.1021/jacs.9b04213.

6. Xin H., Hou B., Gao X. Azulene-Based π-Functional Materials: Design, Synthesis, and Applications//Acc. Chem. Res.- 2021.-V.54(7)- P.1737-1753. DOI 10.1021/acs.accounts.0c00893.

7. Shoji T., Ito S., Yasunami M. Synthesis of Azulene Derivatives from 2H-Cyclohepta[b]furan-2-ones as Starting Materials: Their Reactivity and Properties. Int. // J. Mol. Sci.- 2021.- V.22(19): 10686. DOI: 10.3390/ijms221910686.

8. Anderson A.G., Steckler B.M. Azulene. VIII. A Study of the Visible Absorption Spectra and Dipole Moments of Some 1- and 1,3-Substituted Azulenes // J. Am. Chem. Soc. – 1959.-V.81.-P.4941−4946. DOI 10.1021/ja01527a046

9. Dunlop D., Ludvikova L., Banerjee A., Ottosson H., Slanina T. Excited-State (Anti)Aromaticity Explains Why Azulene Disobeys Kasha's Rule // J. Am. Chem. Soc.- 2023.-V.145(39).- P.21569–21575. DOI 10.1021/jacs.3c07625.

10. Shevyakov S.V., Li H., Muthyala R., Asato A.E., Croney J.C., Jameson D.M., Liu, R.S. Orbital control of the color and excited state properties of formylated and fluorinated derivatives of azulene // J. Phys. Chem. A.- 2003.-V.107(18): 3295. DOI 10.1021/jp021605f.

11. Kurotobi K., Miyauchi M., Takakura K., Murafuji T., Sugihara Y. Direct Introduction of a Boryl Substituent into the 2-Position of Azulene: Application of the Miyaura and Smith Methods to Azulene//Eur.J.Org. Chem. -2003(18). - V.2003.- P.3663-3665. DOI 10.1002/ejoc.200300001.

12. Narita M., Murafuji T., Yamashita S., Fujinaga M., Hiyama K., Oka Y., Tani F., Kamijo S., Ishiguro K. Synthesis of 2-Iodoazulenes by the Iododeboronation of Azulen-2-ylboronic Acid Pinacol Esters with Copper(I) lodide// J. Org. Chem.- 2018. - V.83(3).- P.1298-1303. DOI 10.1021/acs.joc.7b02820.

13. Tsuchiya T., Hamano T., Inoue M., Nakamura T., Wakamiya A., Mazaki Y. Intense absorption of azulene realized by molecular orbital inversion // Chem. Commun.- 2023. - V.59. P.10604–10607. DOI 10.1039/D3CC02311G.

14. Wang Z.S., Koumura N., Cui Y., Takahashi M., Sekiguchi H., Mori A., Kubo T., Furube A., Hara K. Hexylthiophene-Functionalized Carbazole Dyes for Efficient Molecular Photovoltaics: Tuning of Solar-Cell Performance by Structural Modification // Chem. Mater. - 2008. V.20(12). P.3993-4003. DOI: 10.1021/cm8003276.

15. Shirota Y., Kageyama H. Charge Carrier Transporting Molecular Materials and Their Applications in Devices // Chem. Rev.- 2007.- V.107(4).- P.953-1010. DOI 10.1021/cr050143

Авторлар туралы мәліметтер

Мерхатұлы Н. - химия ғылымдарының докторы, академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университетінің профессоры, Қарағанды, Қазақстан, e-mail: merhatuly@ya.ru;

Искандеров А. Н. - академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университетінің аға оқытушысы, Қарағанды, Қазақстан, e-mail: aby93@yandex.kz;

Жокижанова С.К. - С.Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық зерттеу университетінің қауымдастырылған профессоры, химия ғылымдарының кандидаты, Астана, Қазақстан, e-mail: saltanat_zh75@mail.ru;

Искандеров А. Н. - академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университетінің ғылыми қызметкері, Қарағанды, Қазақстан, e-mail: dr-amantay@ya.ru;

Омаров Х.Б. - ҚР ҰҒА академигі, техника ғылымдарының докторы, Қ.Құлажанов атындағы Қазақ технология және бизнес университетінің профессоры, Астана, Қазақстан, e-mail: homarov@mail.ru;

Войтишек П. - химия ғылымдарының докторы, профессор Карлов университеті, Прага, Чех Республикасы, e-mail: pavel.vojtisek@natur.cuni.cz.

Information about the authors

Merkhatuly N. - doctor of chemical sciences, professor at Karaganda university named after academician E.A. Buketov, Karaganda, Kazakhstan e-mail:merhatuly@ya.ru;

Iskanderov A. N. - senior lecturer, Karaganda university named after academician E. A. Buketov, Karaganda, Kazakhstan, e-mail: aby93@yandex.kz;

Zhokizhanova S. K. - candidate of chemical sciences, associate professor, S. Seifullin Kazakh agrotechnical research university, Astana, Kazakhstan, e-mail: saltanat_zh75@mail.ru;

Iskanderov A. N. - research associate, Karaganda university named after academician E. A. Buketov, Karaganda, Kazakhstan,

e-mail: dr-amantay@ya.ru;

Omarov Kh.B. - academician of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, doctor of technical sciences, professor at the Kazakh University of Technology and Business named after K. Kulazhanov, Astana, Kazakhstan, e-mail: homarov@mail.ru;

Vojtishek P. - doctor of chemical sciences, professor at Charles University, Prague, Czech Republic, e-mail: pavel.vojtisek@natur.cuni.cz.