ҒТАМР 31.21.25 **https://doi.org/10.58805/kazutb.v.4.29-1251**

КӨРІНЕТІН СПЕКТРДЕ БЕЛСЕНДІ СІҢІРУ ЖӘНЕ ШЫҒАРУЫ БАР ДОНОРЛЫ АЛМАСТЫРҒАН АЗУЛЕН ҚОСЫЛАСТАРЫ

[1]А.Н. Искандеров, [1]Н. Мерхатұлы, [2]С.К. Жокижанова, [1]А.Н. Искандеров, [3]Х.Б. Омаров, [1]А.О. Булумбаева

[1]Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды Мемлекеттік университеті, Қарағанды, Қазақстан,
[2]С.Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық зерттеу университеті, Астана, Қазақстан,
[3]Қ.Құлажанов атындағы технология және бизнес университеті, Астана, Қазақстан

Корреспондент-автор: e-mail:aby93@yandex.kz

Бірегей құрылымы бар ароматты көмірсутек азулен жаңа органикалық функционалды материалдарды жасау үшін перспективалы модульдік компонент ретінде көбірек қарастырылуда. Оның қызығушылығы ерекше поляризацияланған құрылымымен, сондай-ақ ерекше электрондық және оптикалық қасиеттерімен байланысты. Азуленнің көгілдір түсі бар, ол тыйым салынған $\pi \rightarrow \pi^*$ электронды ауысудың салдары болып табылады, сонымен қатар аномальды анти-Каша флуоресценциясын көрсетеді. Осы зерттеуде донор-алмастырылған топтары бар жаңа азулен қосылыстары, 2,6-бис(9Н-карбазол)-азулен және 2,6-бис(N,N-дифениланилин)-азулен палладий катализаторын пайдаланып дибромоазуленді карбазолмен және бориланилинмен айқастыру арқылы алынды.

Негізгі синтетикалық әдістер ретінде ирридий және палладий катализаторлары қатысатын қазіргі кросс-қосу реакциялары қолданылды. Синтезделген қосылыстардың химиялық құрылымы мен тазалығы ядролық магниттік (^{1}Н және ^{13}С) және инфрақызыл спектрометрия және жоғары ажыратымдылықтағы масс-спектрометрия (HRMS) арқылы дәлелденді.

Алынған қосылыстар көрінетін жарықтың қарқынды жұтылуымен және шығарылуымен (толқын ұзындығы 400-ден 600 нм-ге дейін) сипатталатыны тәжірибе жүзінде анықталды. Зерттеулер көрсеткендей, фотолюминесценцияның көк-жасыл аймағында көрінетін жарықтың флуоресцентті сәулеленуін қоса алғанда, бірегей фотофизикалық сипаттамалар азуленнің 2 және 6 позицияларына электрон беретін карбазол мен дифениланилин топтарының қосылуы есебінен алынған. Зерттеулер көрсеткендей, алынған қосылыстардың электронды құрылғыларда қолданылатын олиготиофендермен салыстырғанда жоғары HOMO (ең жоғары орналасқан молекулалық орбиталь) орбитальдары бар және толқын ұзындығының кең спектрінде күшті сіңіру қабілетін көрсетеді.

Алынған мәліметтер оптоэлектронды және фотоникалық құрылғыларда қолдануға арналған азулен негізіндегі жаңа конъюгацияланған қосылыстарды ұтымды жобалауға негіз болады.

Түйін сөздер: азулендер, карбазол, фениланилин, бірігу, электрондардың жұтылуы және эмиссиясы.

ДОНОРНО-ЗАМЕЩЕННЫЕ АЗУЛЕНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С ИНТЕНСИВНЫМ ПОГЛОЩЕНИЕМ И ИЗЛУЧЕНИЕМ В ВИДИМОМ СПЕКТРЕ

[1]А.Н. Искандеров, [1]Н. Мерхатұлы, [2]С.К. Жокижанова, [1]А.Н. Искандеров, [3]Х.Б. Омаров, [1]А.О. Булумбаева

[1]Карагандинский университет им. Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан,
[2]Казахский агротехнический исследовательский университет им. С.Сейфуллина, Астана, Казахстан,
[3]Казахский университет технологии и бизнеса им. К.Кулажанова, Астана, Казахстан,
e-mail: aby93@yandex.kz

Азулен, неальтернантный ароматический углеводород с уникальной структурой, все чаще рассматривается как перспективный модульный компонент для создания новых органических функциональных материалов. Его интерес обусловлен специфическим поляризованным строением, а также исключительными электронными и оптическими характеристиками. Азулен имеет синий цвет,

являющейся следствием запрещенного π → π* электронного перехода, а также демонстрирует аномальную анти-Каша флуоресценцию. В ходе настоящего исследования путем кросс-сочетания дибромазулена с карбазолом и бориланилином при использовании палладиевого катализатора были получены новые азуленовые соединения с донорно-замещенными группами: 2,6-бис(9H-карбазолил)-азулен **5** и 2,6-бис(N,N-дифениланилинил)-азулен **7**.

Для синтеза ключевых соединений были применены современные реакции кросс-сочетания, опосредованные катализаторами на основе иридия и палладия. Структурная идентичность и чистота полученных соединений подтверждены посредством ЯМР-спектроскопии (^{1}H и ^{13}C) и ИК-спектроскопии, а также масс-спектрометрии высокого разрешения (HRMS).

Научные исследования подтвердили, что синтезированные соединения демонстрируют интенсивное поглощение и излучение света видимого спектра (в диапазоне волн от 400 до 600 нм). Анализ показал, что введение электронодонорных карбазольных и дифениланилиновых групп в 2 и 6 позиции азулена привело к уникальным фотофизическим свойствам, среди которых особое внимание заслуживает флуоресцентное излучение сине-зеленого спектра при фотолюминесценции. Анализы выявили, что созданные соединения характеризуются более высокими орбиталями HOMO по отношению к олиготиофенам, используемым в электронных приборах, и обладают выраженной способностью поглощать свет в широком диапазоне длин волн.

Полученные результаты предоставляют основу для разработки новых азуленовых сопряженных соединений, которые могут быть эффективно использованы в оптоэлектронных и фотонных устройствах.

Ключевые слова: азулены, карбазол, фениланилин, сочетание, электронное поглощение и эмиссия.

DONOR-SUBSTITUTED AZULENE COMPOUNDS WITH INTENSE ABSORPTION AND EMISSION IN THE VISIBLE SPECTRUM

[1]A.N. Iskanderov✉, [1]N. Merkhatuly, [2]S.K. Zhokizhanova, [1]A.N. Iskanderov, [3]Kh.B. Omarov, [1]A.O. Bulumbaeva

[1] Karaganda Buketov University, Karaganda, Kazakhstan,
[2]S.Seifullin Kazakh Agrotechnical Research University Astana, Kazakhstan,
[3]K.Kulazhanov Kazakh University of Technology and Business, Astana, Kazakhstan,
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 interest is due to its specific polarised structure, as well as its exceptional electronic and optical characteristics. In this study, new azulenes with donor-substituted groups were obtained by cross-coupling dibromazulenes with carbazole and borylaniline using a palladium catalyst: 2,6-bis(9H-carbazole)-azulene 5 and 2,6-bis(N,N-diphenylaniline)-azulene 7. Methods. Modern cross-coupling reactions involving iridium and palladium catalysts were used as key synthetic methods. The structure and purity of the synthesized compounds were confirmed by NMR (^{1}H and ^{13}C) and IR spectrometry and HRMS.

Experiments have shown that the compounds obtained are characterised by intense absorption and emission of visible light (in the wavelength range from 400 to 600 nm). Studies have shown that unique photophysical characteristics, including visible light fluorescence in the blue-green region of photoluminescence, were obtained due to the inclusion of electron-donating carbazole and diphenylaniline groups in the 2 and 6 positions of azulene. Studies have shown that the resulting compounds have higher HOMO orbitals compared to oligothiophenes used in electronic devices and demonstrate strong absorption capacity across a wide range of wavelengths.

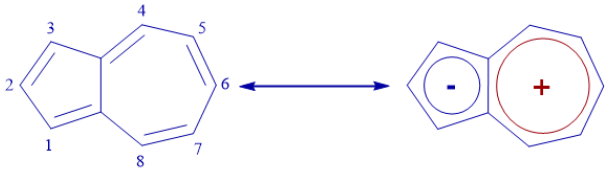
The data obtained provides a basis for the rational design of new azulen-based conjugated compounds intended for use in optoelectronic and photonic devices.

Keywords: azulenes, carbazol, phenylanilin, coupling, electronic absorption and emission.

Кіріспе. Кеңейтілген π-электрондық байланыс жүйелері бар ароматтық қосылыстардың кеңінен қолданылуы олардың органикалық оптоэлектроника саласындағы функционалды материалдар ретінде маңызды рөл атқаруымен негізделеді.

Соңғы уақытта ароматтық және гетероароматтық қосылыстарға қызығушылық артып келеді, әсіресе оларды электронды акцепторлық және/немесе донорлық қасиеттерге ие арил топтарымен түрлендіруге баса назар аударылуда. Мысалы, диариламино-замещенген нафталиндер мен антрацендер айтарлықтай электрон-донорлық қасиеттерімен белгілі және оларды әртүрлі салаларда қолдану мүмкіндігіне байланысты зерттеушілердің назарын өзіне аударуда, мысалы, органикалық жартылай өткізгіштерде, тотығу-тотықсыздану реакцияларына қатысатын материалдарда, металлорганикалық қаңқаларда (MOFs) және органикалық жарық шығаратын диодтарда (OLEDs) (Freudenberg, et.al., 2018; Roy, et.al., 2022; Zhang, et.al., 2016; Mayer, et.al., 2019; Wu, et.al., 2009; Taniguchi, et.al., 2021; Noto, et.al., 2019) [1-3].

Осы контексте нафталиннің құрылымдық изомері -азуленге (Tsuchiya, et.al., 2019; Xin, et.al., 2021) ерекше назар аудару қажет. Азулен өзінің бірегей ароматтық көмірсутектік құрылымының арқасында ерекше электрондық және спектралдық қасиеттерді көрсетеді. Оның қасиеттерінің ішінде дипольдік моменті 1,08 D болатын полярланған құрылым мен Каши заңына бағынбайтын, яғни $S2 \rightarrow S0$ ауысуын көрсететін ерекше флуоресценцияны атап өтуге болады (Dunlop, et.al., 2023) [4,5]. Азуленнің молекулалық құрылымын тропилий катионы мен циклопентадиенил анионының конденсация өнімі ретінде интерпретациялауға болады, бұл 1-суретте көрсетілген. Мұндай ерекше архитектура типтік ароматтық көмірсутектермен салыстырғанда HOMO деңгейінің жоғарылауына және LUMO деңгейінің төмендеуіне алып келеді (Tsuchiya, et.al., 2019; Xin, et.al., 2021). Азуленнің 1 және 3 позицияларында HOMO-де үлкен атомдық орбитальдық коэффициенттер байқалса, ал 2 және 6 позицияларында -HOMO-1 және LUMO-де жоғары коэффициенттер анықталады (Tsuchiya, et.al., 2019; Xin, et.al., 2021). Түссіз нафталиннен айырмашылығы, азулен қою көк реңкке ие, бұл шамамен 580 нм аймағындағы λmax мәнімен сипатталатын S0-S1 ауысуына байланысты жұтылу қасиетін көрсетеді, дегенмен π–π* электрондық ауысу үшін мольдік сіңіру коэффициенті аз ғана -бар болғаны 350 M ¹см ¹ (Shevyakov, et.al., 2003) [6,7].



1

1-сурет. Азуленнің полярланған резонанстық құрылымы 1

Осылайша, азулен ядросының белгілі бір позицияларына донорлық карбазолдық және дифениланилиндік топтарды енгізу азулен жүйесінің электрондық құрылымын айтарлықтай өзгерте алады, бұл оның оптикалық қасиеттерінің елеулі түзетулеріне алып келеді. Азулен ядросындағы орынбасарлардың орналасуын реттеу материалдардың оптикалық қасиеттерін жоғары дәлдікпен өзгертуге мүмкіндік береді [8]. Осы зерттеуде біз 2- және 6-позицияларында электрон-донорлық карбазолдық және дифениланилиндік топтармен модификацияланған 5 және 7 азуленді қосылыстарды сәтті алуды көрсетеміз. Сонымен қатар, олардың фотофизикалық қасиеттері жан-жақты қарастырылады [9]. Мұндай молекулалық архитектуралар азуленнің электрондық құрылымына айтарлықтай әсер етіп, HOMO және LUMO орбитальдарының энергия деңгейлері мен олардың арасындағы энергетикалық саңылауларды өзгертеді, бұл өз кезегінде көрі-

нетін спектр аймағында жарықтың жұтылуы мен сәулеленуінің күшеюіне әкеледі [10].

Материалдар мен әдістер. ^{1}H NMR және ^{13}C NMR спектрлері JNM-ECA 500 спектрометрінде (500 МГц және 126 МГц, DMSO-D_6 ерітіндісінде) тіркелді. ИҚ-спектрлер Avatar-360 ИҚ-спектрометрінде алынды. Жоғары ажыратымдылықтағы масс-спектрлер (HRMS) Thermo Electron Corporation DFS масс-спектрометрінде өлшенді. УФ-көрінетін спектрлер Shimadzu UV-1800 спектрофотометрінде өлшенді. Флуоресценция спектрлері Agilent Cary Eclipse флуориметрі арқылы тіркелді. Балқу нүктелері Buchi M-560 аспабында анықталды.

Жұмыста келесі реактивтер мен еріткіштер пайдаланылды: азулен 1 (99,5%), карбазол 4 (99,8%), N,N-дифенил-6-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)азулен-2-амин 6 (99,6%), $(Bpin)_2$ (99%), $[IrCl(cod)]_2$ (98%), $Pd(OAc)_2$ (98%), $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (98%), 2,2′-bpy (98,5%), CuBr (98,8%), t-BuOK (99,2%), t-Bu_3PHBF_4 (98,8%), K_2CO_3 (99,5%), диметилформамид (ДМФ, 99,8%), толуол (99,6%), ТГФ (99,7%), дихлорметан (ДСМ, 99,8%), сондай-ақ басқа да «Sigma-Aldrich» компаниясының реактивтері.

2,6-бис(9H-карбазол)-азулен(5). Дибромазулен 3 (286 мг, 1,00 ммоль), карбазол 4 (462 мг, 3,00 ммоль), палладий(II) ацетаты (12 мг, 0,05 ммоль), калийдің трет-бутоксиді (1,57 г, 14,0 ммоль) және три-трет-бутилфосфоний тетрафторбораты (3,0 мг, 0,01 ммоль) 30 мл толуолда ерітіліп, аргон атмосферасында 3 сағат бойы қайнатылды.

Содан кейін қоспа толуол және H_2O қосылып сұйылтылды және целит арқылы сүзілді. Толуол қабаты натрий сульфатымен кептіріліп, роторлы буландырғышта концентрленді. Алынған шикі өнім SiO_2 бағанасында колонкалық хроматография әдісімен (еріткіш қоспасы C_6H_{14}/DCM, қатынасы 9:1) және DCM-нен қайта кристалдану арқылы тазартылды.

Нәтижесінде 367 мг қою қоңыр түсті қатты зат алынды (шығым 80%).

Б.т (153–154°C). ИК-спектр (ν, см $^{-1}$): 2993, 2855, 1574, 1442, 1392, 1338, 1226, 1161, 748.

^{1}H ЯМР спектрі (δ, м.д.): 8.24 (д, J = 7.6 Гц, 2H), 8.06 (д, J = 7.6 Гц, 2H), 8.00 (д, J = 8.2 Гц, 2H), 7.76 (с, 2H), 7.50–7.32 (м, 14H). ^{13}C ЯМР спектрі (δ, м.д.): 140.21, 139.93, 139.85, 136.85, 127.17, 125.96, 124.18, 122.89, 118.95, 111.42.

Жоғары ажыратымдылықтағы масс-спектр (ESI) m/z: $C_{34}H_{23}N_2$ $[M+H]^+$: есептелген 459.0374, табылған 459.0349.

Элементтік талдау ($C_{34}H_{22}N_2$): есептелген -C 89.05, H 4.84, N 6.11; табылған -C 88.86, H 4.71, N 6.18.

2,6-бис(N,N-дифениланилин)-азулен (7). Дибромазулен 3 (286 мг, 1,00 ммоль) және бориланилин 6 (462 мг, 3,00 ммоль) 10 мл дегазацияланған ТГФ/H_2O (4:1) қоспасында ерітіліп, $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (16 мг, 0,02 ммоль) және K_2CO_3 (60 мг, 0,43 ммоль) аргон атмосферасында қосылды. Қоспа 75°C температурада 18 сағат бойы араластырылды, содан кейін бөлме температурасына дейін салқындатылып, ДСМ-мен (3 × 20 мл) экстракцияланды. Біріктірілген экстрактар $MgSO_4$ үстінде кептіріліп, вакуумда буландырылды. Алынған өнім SiO_2 үстінде колонкалық хроматография арқылы (еріткіш қоспасы C_6H_{14}/ДСМ, 9:1) және ДСМ-нен қайта кристалдану арқылы тазартылды.

Нәтижесінде 225 мг қоңыр түсті қатты зат алынды (шығым 83%).

Б.т.214–216°C. ИК-спектр (ν, см $^{-1}$): 2921, 2850, 1580, 1481, 1421, 1342, 1275, 1161, 1033.

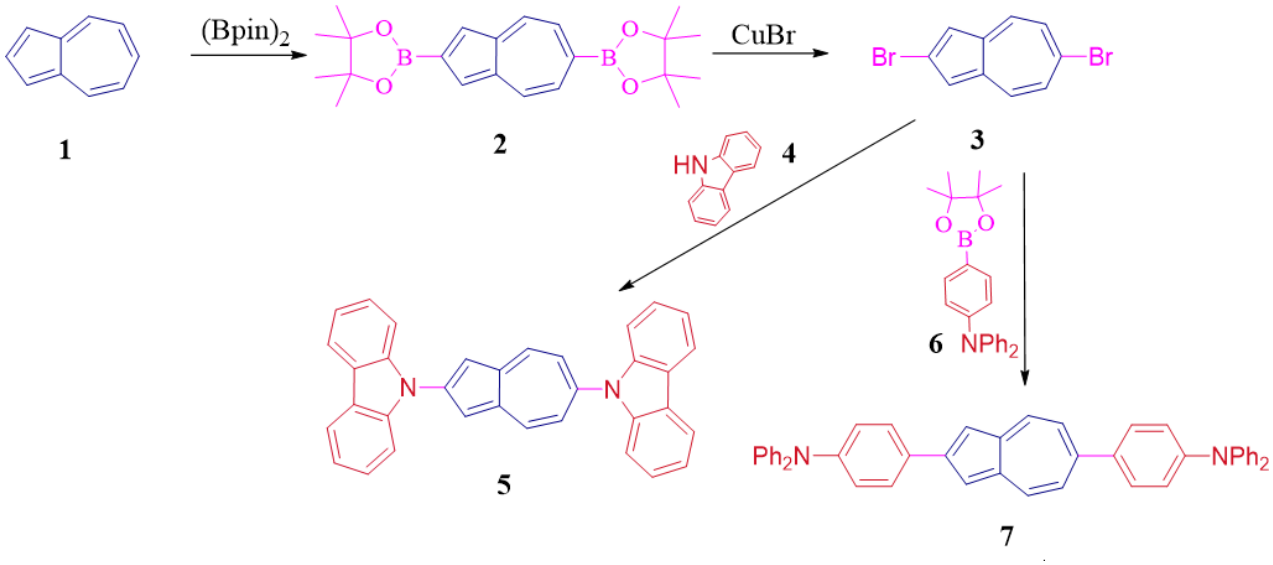
^{1}H ЯМР спектрі (δ, м.д.): 8.23 (д, J = 10.0 Гц, 2H), 7.82 (д, J = 8.5 Гц, 2H), 7.55 (с, 1H), 7.50 (с, 1H), 7.37 (дд, J = 9.8, 3.3 Гц, 4H), 7.37–7.35 (м, 4H), 7.30–7.25 (м, 8H), 7.15–7.12 (м, 16H). ^{13}C ЯМР спектрі (δ, м.д.): 149.60, 148.11, 147.90, 147.51, 147.44, 147.15, 141.51, 135.71, 137.25, 132.22, 130.23, 129.46, 129.30, 128.50, 125.82, 125.51, 125.22, 124.83, 124.24, 123.34, 123.24, 123.86, 123.42, 122.66, 114.05, 113.35.

Жоғары ажыратымдылықтағы масс-спектр (ESI) m/z: $C_{46}H_{35}N_2$ $[M+H]^+$: есептелген 614.0256, табылған 614.0231.

Элементтік талдау ($C_{46}H_{34}N_2$): есептелген -C 89.86, H 5.56, N 4.57; табылған -C 89.56, H 5.42, N 4.64.

Нәтижелер мен талқылау. 1-сызба азулен-

ді қосылыстар -2,6-бис(9H-карбазол)-азулен (5) және 2,6-бис(N,N-дифениланилин)-азулен (7) синтезінің жолдарын көрсетеді.1-сызбада көрсетілгендей, борилазулен 2 азулен 1 мен $(Bpin)_2$ қосылыстарының қатысуымен Ir-катализатордың көмегімен борилдену реакциясы арқылы алынды, бұл әдебиетте сипатталған әдістемелерге сәйкес жүргізілді (Kurotobi, et al., 2003; Fujinaga, et al., 2009) [11]. Кейіннен 2 қосылысының CuBr-пен әрекеттесуі нәтижесінде негізгі аралық өнім -дибромазулен 3 70% шығыммен алынды (Narita, et al., 2018). Одан әрі 3 және 4 қосылыстарының палладий ацетатының қатысуымен жүретін қосылу реакциясы соңғы өнім 5-ті 80% шығыммен алуға мүмкіндік берді (1-сызба). Дифениланилин-азулен 7 қосылысы да ұқсас жолмен, яғни 3 және 6 қосылыстарының ТГФ ерітіндісінде $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ катализаторының қатысуымен әрекеттесуі арқылы 83% жоғары шығыммен синтезделді (1-сызба). Донорлық орынбасарлары бар азулендердің 5 және 7 құрылымдары заманауи физика-химиялық әдістер арқылы анықталды (материалдар мен әдістер бөлімі) [12].



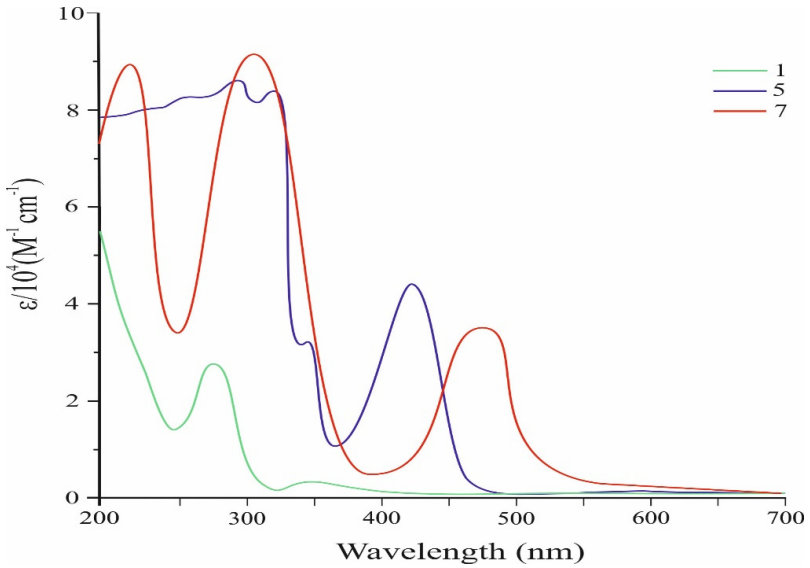
1-сызба. 5 және 7 қосылыстарын алу синтетикалық жолдары

2-сурет пен 1-кестеде 5 және 7 қосылыстарының УФ–көрінетін аймақтағы электрондық жұтылу спектрлері мен сипаттамалары келтірілген.5 қосылысының жұтылу спектрі 428 нм-де максимумға ие жаңа жұтылу жолағының пайда болуын көрсетеді, молярлық жұтылу коэффициенті 43 486 M^{-1} $см^{-1}$ (1-кесте).7 қосылысы да π–π* электрондық ауысуға сәйкес келетін 472 нм-дегі қарқынды жұтылу жолағын көрсетеді, молярлық жұтылу коэффициенті 36 253 M^{-1} $см^{-1}$ (1-кесте) [13]. Көрінетін аймақтағы жоғары молярлық жұтылу коэффициенттері донорлық фрагменттер мен азулен ядросы арасындағы күшті өзара әрекеттесуді көрсетеді, бұл өз кезегінде жарық энергиясын жұтудың тиімділігін арттырады.7 қосылысының көрінетін жұтылу максимумы 5 қосылысына қарағанда 44 нм-ге батохромды ығысқан.7-де π-конъюгациясының кеңеюі мен электрондардың делокализациясының артуы (5-сурет) оның HOMO–LUMO энергетикалық аралығының азаюына (4-сурет) әкеледі, бұл моноалмастырылған азулен 5-пен салыстырғанда жұтылу спектрлеріндегі батохромды ығысуды түсіндіреді[14]. Мұндай құрылымдық модификация электрондық қасиеттердің айқынырақ өзгеруіне себеп болып, нәтижесінде 2,6-бис-алмастырылған азулен жүйесінің фотофизикалық сипаттамаларын жақсартады.5 және 7 қосылыстарының электрондық жұтылуы бастапқы азулен 1-мен салыстырғанда әлдеқайда жоғары (ε = 350 M^{-1} $см^{-1}$) (Shevyakov және т.б., 2003) [8,9].

1-кесте. 5 және 7а қосылыстарының УФ–көрінетін және флуоресценция спектрлерінің деректері

Қосылыс	Еріткіш	Сіңіру		Флуоресценция [b]	
		λabs, нм	ε, $M^{-1}cm^{-1}$	λem,нм	Интенсив-тілік,у.е.
5	Диметил-формамид	296	86 665	468	1 101
		341	32 002		
		428	43 486		
7	Диметил-формамид	296	86 667	530	321
		315	87 886		
		472	36 253		

[a] *Диметилформамид, бөлме температурасы (с, 1 × 10^{-4} М);*
[b] λ_{ex} *(қозу толқынының ұзындығы) 370 нм* ***5*** *үшін и 450 нм* ***7*** *үшін*



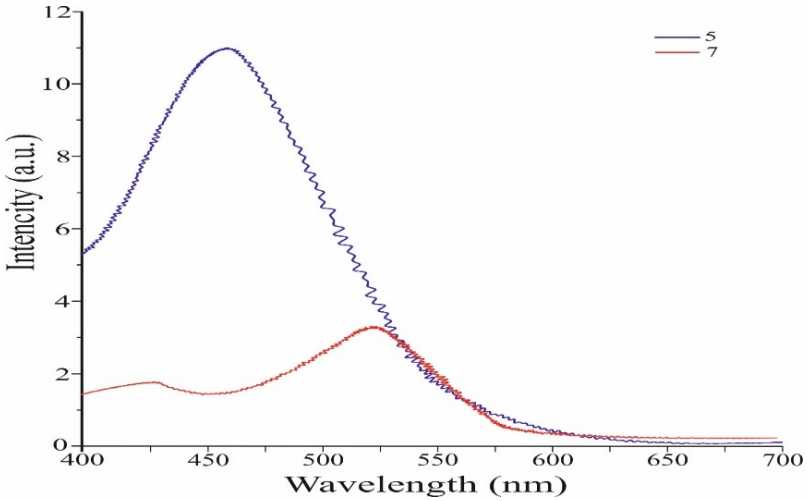
2-сурет. 5 және 7 қосылыстарының УФ - көрінетін спектрлері

Донорлық орынбасқан азулендердің 5 және 7 флуоресценция спектрлері 3-суретте көрсетілген.5 қосылысының спектрі (3-сурет) 370 нм толқын ұзындығымен қоздырғанда 468 нм-де максимумға ие жаңа, қарқынды көрінетін сәулеленуді көрсетеді (1-кесте). [12] 7 молекуласының спектрі де (3-сурет, 1-кесте) 450 нм-де қоздырғанда 530 нм максимумымен кең эмиссиялық жолағын байқатады. Көріп тұрғандай, 7 қосылысының эмиссия максимумы 62 нм-ге қызыл аймаққа қарай ығысқан (1-кесте) [14,15].

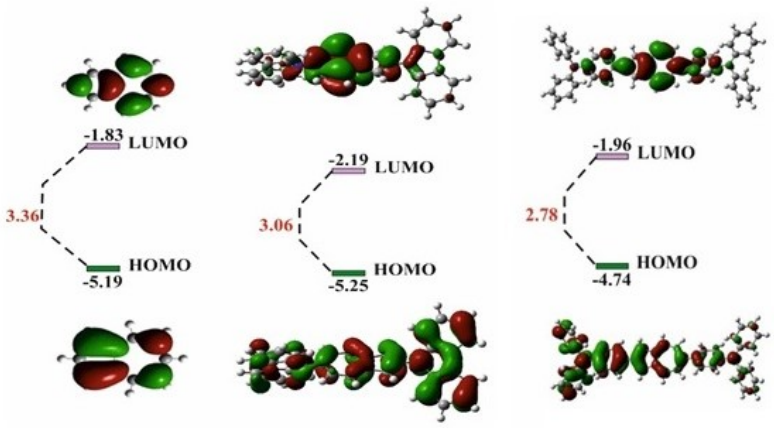
Осы қосылыстардың (стандартты әдістемеге сәйкес өлшенген; стандартты материал ретінде этанолдағы 1,4-бис-(5-фенилоксазол-2-ил) бензол ерітіндісі пайдаланылған [15]) флуоресценциялық кванттық шығымдары (PLQY) сәйкесінше 50% және 60% құрайды.

Маңыздысы - донорлық орынбасқан азулендердің 5 және 7 көк және жасыл аймақта қарқынды фотолю-минесценциялық сәулелену қабілеті бар, ал бастапқы 1 қосылысы мұндай қасиетке ие емес. Нәтижесінде, азуленнің С2 және С6 орындарында электрондонорлық карбазолды және дифениланилинді фрагменттерді енгі-

зу 1 қосылысының көрінетін аймақтағы ерекше қарқынды жұтылу (ε = 43 486 M ¹cm ¹ және ε = 36 253 M ¹cm ¹) және флуоресценциялық сипаттамаларына (интенсивтілік 1 100 б.ө. және 320 б.ө.) алып келеді.



3-сурет. 5 және 7 қосылыстарының флуоресценция спектрлері



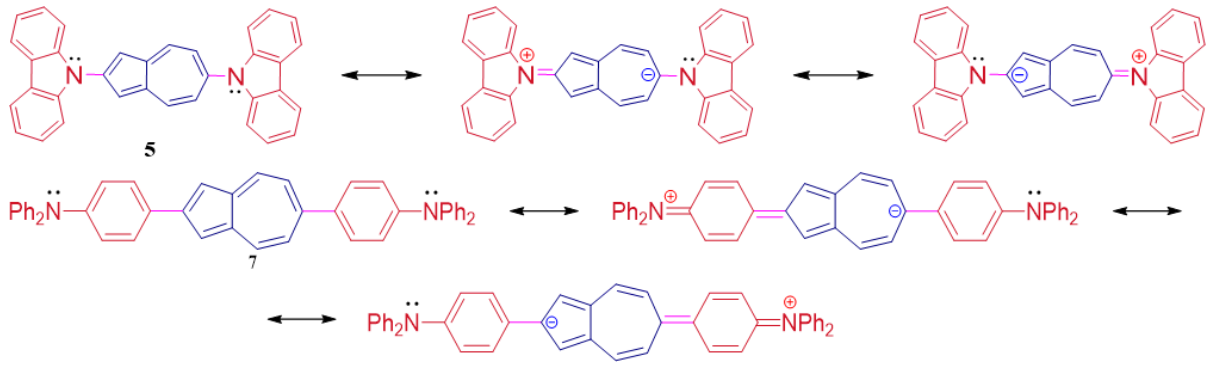
4-сурет. 1 азуленмен салыстырғандағы 5 және 7 қосылыстарының HOMO және LUMO молекулалық орбитальдарының таралуы

Донорлы-орынбасқан 5 және 7 азулендердің электрондық құрылымын және олардың құрылымдық дизайны мен оптикалық қасиеттері арасындағы байланысты түсіну үшін DFT (B3LYP/6-31G*) есептеулері жүргізілді (4-сурет) [14,15]. Есептеу нәтижелері 5 және 7 қосылыстарында ең жоғарғы толтырылған молекулалық орбитальдардың (HOMO) азулен құрылымында және карбазолды/дифениланилинді орынбасарларда біркелкі таралғанын көрсетті. HOMO орбитальдарының мұндай таралуы карбазол 4 (немесе дифениланилин 6) қосылыстарының ең жоғарғы толтырылған орбитальдары мен бастапқы азулен 1-дің HOMO-1 орбиталі арасындағы өзара әрекеттесуден туындауы мүмкін (Tsuchiya және т.б., 2023). Негізгі азуленнің HOMO орбитальдарында 2 және 6 көміртек атомдары түйіндік жазықтықта орналасқан, ал HOMO-1 орбитальдарында бұл атомдар түйіндік жазықтықта болмай,

айқын атомдық-орбитальдық коэффициенттерге ие (Dunlop және т.б., 2023) [10].

Сонымен қатар, DFT есептеулері көрсеткендей, 5 қосылысының HOMO деңгейі –5,25 eV, ал 7 қосылысының HOMO деңгейі -4,74 eV, бұл олардың бастапқы азулен 1-мен салыстырғанда сәйкесінше төмен және жоғары мәндер екенін білдіреді. Сонымен бірге, осы қосылыстардың фронтальды орбитальдары арасындағы энергия айырмашылықтары сәйкесінше 0,3 және 0,58 eV-ға дейін азаяды (4-сурет).

Бұл құбылыс, көрінгендей, бастапқы 1 қосылысы мен оның 5 және 7 туындылары арасындағы молекулалық орбитальдар энергия деңгейлерінің реттілігінің инверсиясымен түсіндіріледі. Нәтижесінде, азулендегі бұрын тыйым салынған π-π* электрондық ауысу рұқсат етіледі, бұл 5 және 7 қосылыстары үшін көрінетін аймақта байқалатын сипаттық жұтылу және эмиссия қасиеттеріне әкеледі (2 және 3-суреттер, 1-кесте) [10].



5-сурет. 5 және 7 π-конъюгацияланған азулендерінің резонанстық құрылымдарының сызбасы. π-электрондардың делокализациясы

Қорытынды. 5 және 7 жаңа азулен туындыларын синтездеу мен зерттеу олардың бірегей оптикалық қасиеттерін анықтады. Азуленнің C2 және C6 орындарындағы донорлық топтардың (карбазол және дифениланилин) қосылуы 400-600 нм диапазонында айқын жұтылу және сәулелену қасиеттерін қамтамасыз етеді. DFT есебі бұл деректерді растап, электрондық құрылымдағы өзгерістерді көрсетті, нәтижесінде бұрын тыйым салынған π→π* электрондық өтулер рұқсат етіледі. Эксперименттік анықталған HOMO энергия деңгейлері есептік мәндермен сәйкес келеді, бұл теориялық талдауды қосымша дәлелдейді. Алынған қосылыстар құрылымдық өзгерістер арқылы олардың қасиеттерін дәл баптау мүмкіндігіне байланысты органикалық электроника мен фотоникада қолдануға зор әлеуетке ие.

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

Әдебиеттер

1. Freudenberg J., Jänsch D., Hinkel F.Immobilization Strategies for Organic Semiconducting Conjugated Polymers//Chem. Rev.-2018.-Vol.118(11)-P.5598-5689. DOI 10.1021/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, TiBr4, or SnCl4 versus Carbon-Carbon Bond Formation with SbCl5// Chem. Eur. J. - 2022. - Vol.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. - Vol.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.- Vol.51(59). - P.11822-11825. DOI 10.1039/C5CC03573B.

5. Wu C., Djurovich P. I., Thompson M. E. Study of energy transfer and triplet exciton diffusion in hole-transporting host materials. // Adv. Funct. Mater. - 2009. - Vol.19(19). - P.3157-3164. DOI 10.1002/adfm.200900357.

6. Taniguchi R., Noto N., Tanaka S., Takahashi K., Sarkar S. K., Oyama R., Abe M., Koike T., Akita M. Simple generation of various α-monofluoroalkyl radicals by organic photoredox catalysis: modular synthesis of β-monofluoroketones. // Chem. Commun. - 2021. - Vol.57(21). - P.2609-2612. DOI 10.1039/D0CC08060H.

7. Noto N., Koike T., Akita M. Visible-Light-Triggered Monofluoromethylation of Alkenes by Strongly Reducing 1,4-Bis(diphenylamino)naphthalene Photoredox Catalysis. // ACS Catal. - 2019. -Vol.9(5). - P.4382–4387. DOI 10.1021/acscatal.9b00473.

8. Tsuchiya T., Katsuoka Y., Yoza K., Sato H., Mazaki Y. Stereochemistry, Stereodynamics, and Redox and Complexation Behaviors of 2,2′-Diaryl-1,1′-Biazulenes // Chem.Plus Chem. - 2019. - Vol.84(11). - P.1659-1667. DOI 10.1002/cplu.201900262.

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

10. 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. - Vol.145(39). - P.21569-21575. DOI 10.1021/jacs.3c07625.

11. 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. - Vol.107(18). - P.3295-3299. DOI 10.1021/jp021605f.

12. 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.- Vol.2003(18). - P.3663-3665. DOI 10.1002/ejoc.200300001.

13. Fujinaga M., Murafuji T., Kurotobi K., Sugihara Y. Polyborylation of azulenes. // Tetrahedron. - 2009. - Vol.65(34). - P.7115-7121. DOI 10.1016/j.tet.2009.06.053.

14. Narita M., Toshihiro Y., Saki F., Masayuki H. Synthesis of 2-Iodoazulenes by the Iododeboronation of Azulen-2-ylboronic Acid Pinacol Esters with Copper(I) Iodide // J. Org.Chem. - 2018.- Vol.83(3). - P.1298–1303. DOI 10.1021/acs.joc.7b02820.

15. Tsuchiya T., Hamano T., Inoue M., Nakamura T., Wakamiya A., Mazaki Y. Intense absorption of azulene realized by molecular orbital inversion. // Chem. Commun. - 2023. - Vol.59(71). - P.10604-10607. DOI 10.1039/D3CC02311G.

Авторлар туралы мәліметтер

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

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

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

Искандеров А. Н.- академик, Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды ұлттық зерттеу 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;

А.О. Булумбаева - академик, Е. А. Бөкетов атындағы Қарағанды ұлттық зерттеу университетінің магистранты, Қарағанды, Қазақстан, e-mail: bulumbaevaa02@mail.ru.

Information about the authors

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

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

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 National Research 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;

A.O. Bulumbaeva - master’s student of Karaganda National Research university named after academician E. A. Buketov, Karaganda, Kazakhstan, e-mail: bulumbaevaa02@mail.ru.