

На правах рукописи



Чешкина Дарья Сергеевна

**ПРОИЗВОДНЫЕ 1,8- И 4,5-ДИАЗАФЛУОРЕНОВ: СИНТЕЗ, ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИЕ, ОПТОЭЛЕКТРОННЫЕ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

1.4.3 – Органическая химия

Новосибирск – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН).

Научный руководитель: **Мельникова-Беккер Кристина Сергеевна**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории органической электроники Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Официальные оппоненты: **Потапов Андрей Сергеевич**, доктор химических наук, доцент, главный научный сотрудник Лаборатории металл-органических координационных полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Баранов Денис Сергеевич, кандидат химических наук, научный сотрудник Лаборатории химии и физики свободных радикалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук», г. Иркутск

Защита состоится «18» декабря 2026 г. в 11:30 на заседании диссертационного совета 24.1.192.02, созданного на базе НИОХ СО РАН по адресу: Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 9.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИОХ СО РАН или на сайте по адресу: <http://web.nioch.nsc.ru/>. Текст автореферата размещен на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации по адресу: <https://vak.gisnauka.ru/>.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах, заверенные печатью, просим отправлять по адресу: Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 9, Новосибирский институт органической химии, ученому секретарю диссертационного совета 24.1.192.02; e-mail: dissovet@nioch.nsc.ru.

Автореферат разослан «2» ноября 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук



Патрушев С.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Органические светоизлучающие полупроводниковые материалы широко применяются в качестве активных слоев светоизлучающих диодов (OLED) и транзисторов (OLET), а также дисплеев на их основе. Такие материалы могут быть использованы в качестве люминесцентных меток, сенсоров, сцинтилляторов, лазеров и компонентов для биовизуализации. Как правило, органические сопряженные системы обладают хорошими светоизлучающими характеристиками в растворе. Получению люминесцирующих материалов в твердом виде препятствуют такие явления, как тушение люминесценции, обусловленное образованием эксиплексов и дефектами кристалла, а также активация различных безызлучательных каналов рассеивания энергии. В результате только часть материалов в твердом виде обладает высокой эффективностью излучения.

Одним из феноменов улучшения люминесцентных свойств в твердой фазе является эффект агрегационно-индуцируемой люминесценции (AIE), основной механизм которого предполагает ограничение вращения вдоль одинарных связей при переходе из раствора в твердую фазу, что приводит к уменьшению безызлучательных потерь и, как следствие, к усилению излучения. При этом в растворе такие молекулы обычно обладают низким или нулевым квантовым выходом люминесценции по причине свободного вращения групп. Органические низкодефектные кристаллические пленки, как правило, имеют большую длину диффузии экситонов и высокую эффективность излучения. Другим феноменом, позволяющим достигать высоких квантовых выходов люминесценции, является полиморфизм – различная упаковка молекул в кристалле позволяет управлять оптическими параметрами получаемых материалов, что может оказаться перспективным для использования в различных оптоэлектронных устройствах, таких как светодиоды, сенсоры и лазеры.

Производные 4,5- и 1,8-диазафлуоренов представляют большой интерес, как с фундаментальной, так и с практической точки зрения. Их «углеродные» аналоги – производные флуорена – уже продемонстрировали свою перспективность как материалы, сумевшие объединить в себе высокую подвижность носителей заряда и эффективность люминесценции. Введение атомов азота во флуореновые фрагменты способно привести к улучшению акцепторных свойств, снижению энергии граничных орбиталей, а в случае 1,8-диазафлуоренилиденов – к дополнительному улучшению планарности и внутримолекулярному конформационному блокированию за счет нековалентных взаимодействий. Производные 4,5-диазафлуоренов уже зарекомендовали себя как лиганды для координационной химии, некоторые их комплексы с тяжелыми металлами обладают люминесценцией. Все эти явления востребованы для материаловедения; для их детального исследования и формирования понимания закономерностей «структура-свойства», в свою очередь, необходим синтез новых малых молекул: производных 2,7-диарил-диазафлуоренов и диазафлуоренилиденов.

Степень разработанности темы исследования. В литературе представлен синтез незамещенных 4,5- и 1,8-диазафлуоренов посредством окисления соответствующих фенантролинов до диазафлуорен-9-онов с последующим восстановлением карбонильной группы по реакции Кижнера-Вольфа. Химические свойства описаны почти исключительно для 4,5-диазафлуорен-9-она, как для наиболее доступного субстрата, и в основном ограничиваются

свойствами карбонильной группы, входящей в состав остова. В частности, представлено взаимодействие с различными *N*-нуклеофилами (с гидроксиламином, арилгидразинами, ароматическими аминами, гидразином, α -аминокислотами), с аренами (в качестве ацилирующего агента), с металлоорганическими соединениями, а также с метиленовыми компонентами в реакциях конденсации. Химия диазафлуоренов преимущественно представлена реакциями по 9-му положению: реакции конденсации, взаимодействие с алкилгалогенидами и окисление до диазафлуорен-9-онов. Модификация по пиридиновым фрагментам представлена реакциями *N*-алкилирования диазафлуоренов и диазафлуорен-9-онов, а также окислением диазафлуорен-9-онов до *N*-оксидов и галогенированием в жестких условиях. При этом примеры, иллюстрирующие химические свойства 1,8-диазафлуорена, практически отсутствуют.

Цель работы - разработка методов синтеза и функционализации производных 1,8- и 4,5-диазафлуоренов, а также исследование их физико-химических свойств и кристаллической структуры для оценки перспективности использования в органической оптоэлектронике и сенсорике.

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

1. Разработать лабораторный метод синтеза 1,8-диазафлуорена из коммерчески доступного 2-метокси-4-нитроанилина;
2. Исследовать реакционную способность 1,8- и 4,5-диазафлуоренов в реакциях конденсации с ароматическими карбонильными соединениями;
3. Разработать подходы к синтезу 2,7-диарилзамещенных производных 4,5-диазафлуорена и 4,5-диазафлуорен-9-илидена;
4. Синтезировать ряды различных новых производных 1,8- и 4,5-диазафлуоренов для изучения их физико-химических свойств;
5. Изучить оптические, электрохимические, сенсорные свойства и кристаллическую структуру синтезированных производных диазафлуоренов.

Научная новизна. Впервые синтезированы производные 1,8-диазафлуорен-9-илиденов из 1,8-диазафлуоренов конденсацией Кнёвенагеля с ароматическими карбонильными соединениями. Определены условия проведения такого типа реакций в основных и кислотных условиях. Продemonстрировано, что в основных условиях (*t*-BuONa) в качестве растворителя предпочтительнее использовать протонный *трет*-бутанол. Показано, что производные 1,8-диазафлуорен-9-илиденов разлагаются в кислой среде, поэтому для проведения конденсации в кислотных условиях (NH₄OAc/AcOH) необходимо использование этилового спирта или толуола в качестве растворителя и допустимо использование лишь эквимольных количеств уксусной кислоты.

На примере (1,4-бис((9*H*-(1,8-диазафлуорен)-9-илиден)метил)бензола впервые продемонстрировано, что для планарных молекул может наблюдаться увеличение интенсивности люминесценции при агрегации.

Синтезирована серия новых 2,7-диарилзамещенных производных 4,5-диазафлуорена с помощью реакций кросс-сочетания Сузуки-Мияуры/Стилле и конденсации Кнёвенагеля. На основе (2,7-дифенил-4,5-диазафлуорен-9-илиден)малононитрила впервые для производных диазафлуорена продемонстрирован транспорт носителей зарядов и созданы работоспособные на воздухе тонкопленочные органические полевые транзисторы *n*-типа. Продemonстрирована

возможность использования этих устройств в качестве высокочувствительных сенсоров на сероводород.

Теоретическая и практическая значимость работы. В результате данной работы была определена оптимальная последовательность синтеза 2,7-диарилзамещенных производных 4,5-диазафлуорена и 4,5-диазафлуорен-9-илидена, получен ряд известных и новых производных 1,8- и 4,5-диазафлуорен-9-илиденов и исследованы их физико-химические и оптоэлектронные характеристики.

Определены условия, позволяющие получать 1,8- и 4,5-диазафлуоренилиденовые производные с выходами от умеренных до хороших, не используя при этом неустойчивые на воздухе агрессивные реактивы и трудоемкие процессы обработки реакционной смеси. Это позволит в дальнейшем экономить как время научного исследователя, так и материалы.

В работе продемонстрирован потенциал прикладного использования результатов: показано, что планарные структуры, такие как 1,4-бис((9*H*-(1,8-диазафлуорен)-9-илиден)метил)бензол, также способны обладать АІЕ; на основе цинка (ІІ) с 1,4-бис((9*H*-(4,5-диазафлуорен)-9-илиден)метил)бензолом создан фотолюминесцентный материал, чувствительный к влажности и температуре; на основе (2,7-дифенил-4,5-диазафлуорен-9-илиден)малононитрила изготовлен *n*-канальный тонкопленочный органический полевой транзистор, продемонстрировавший работоспособность на воздухе и высокую чувствительность к сероводороду.

Полученные в рамках работы взаимосвязи типа «структура-свойства» уже позволяют в определенной степени проектировать новые молекулы – производные диазафлуоренов – со свойствами, близкими к целевым, т.е. с большей уверенностью прогнозировать растворимость, уровни энергии граничных орбиталей, возможность появления АІЕ, транспорта зарядов и, как следствие, возможность прикладного использования. Все это в совокупности приближает нас к созданию нового класса светоизлучающих, полупроводниковых, сенсорных и других устройств на основе диазафлуоренов.

Методология и методы исследования. Методология исследования основана на классических синтетических подходах органической химии, включающих как литературные, так и оригинальные методики синтеза производных 1,8- и 4,5-диазафлуоренов. Выделение и очистка соединений осуществлялись методами экстракции, осаждения, колоночной хроматографии, вакуумной сублимации и физического парового транспорта. В работе использовались физико-химические методы установления структуры и чистоты соединений: ЯМР, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения, элементный и рентгеноструктурный анализы. Физико-химические и оптоэлектронные свойства синтезированных соединений исследованы методами циклической вольтамперометрии, УФ- и флуоресцентной спектроскопии, а также при помощи изготовления и исследования органических полевых транзисторов.

Положения, выносимые на защиту:

1. 1,8- и 4,5-Диазафлуорены в конденсации Кнёвенагеля, инициируемой основаниями, имеют схожую реакционную способность.
2. Производные 1,8-диазафлуоренилидена неустойчивы в кислой среде, в отличие от производных 4,5-диазафлуоренилидена. Поэтому при проведении конденсации Кнёвенагеля с

участием 1,8-диазафлуорена, инициируемой NH_4OAc и уксусной кислотой, необходимо использовать некислые растворители, например, этиловый спирт или толуол.

3. 1,8-Диазафлуорен может быть получен из коммерчески доступного 2-метокси-4-нитроанилина в 5 стадий с общим выходом 3%. Последовательность включает реакцию Скраупа с участием аминогруппы исходного соединения, восстановление нитрогруппы водородом над $\text{Pd}(0)/\text{C}$, вторую реакцию Скраупа, окисление образующегося 5-метокси-4,7-фенантролина до 1,8-диазафлуорен-9-она смесью концентрированных азотной и серной кислот и восстановление кетогруппы по Кижнеру-Вольфу.

4. Оптимальным путем синтеза 2,7-диарилзамещенных производных 4,5-диазафлуорена является следующий: использование 2,7-дибром-4,5-диазафлуорен-9-она в качестве исходного соединения; замещение атомов брома посредством реакций кросс-сочетания; модификация по 9-му положению (восстановление / конденсация).

5. Производные как 4,5-, так и 1,8-диазафлуоренилиденов способны обладать агрегационно-индуцируемой люминесценцией.

6. Комплекс цинка (II) с 1,4-бис((9*H*-(4,5-диазафлуорен)-9-илиден)метил)бензолом представляет собой люминесцентное координационное соединение пористой структуры, который может быть использован для создания материалов, чувствительных к влажности и температуре.

7. Тонкопленочные органические полевые транзисторы на основе (2,7-дифенил-4,5-диазафлуорен-9-илиден)малононитрила демонстрируют электронный транспорт носителей зарядов и работоспособность на воздухе, а также могут быть использованы в качестве сенсоров на сероводород.

Степень достоверности полученных результатов обеспечена тщательностью проведения экспериментов, воспроизводимостью результатов и применением современных физико-химических методов анализа структур. Строение впервые синтезированных соединений подтверждено данными ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения, ИК-, УФ- и флуоресцентной спектроскопии, а также (в большинстве случаев) рентгеноструктурным анализом. Для известных соединений физико-химические характеристики совпадают с литературными. Достоверность результатов подтверждается независимой экспертизой опубликованных материалов в рецензируемых научных изданиях и апробацией на российских и международных конференциях.

Апробация результатов. По теме диссертационной работы опубликовано 6 статей в рецензируемых научных журналах, и 7 сообщений в виде тезисов докладов. Результаты настоящей диссертационной работы были представлены на следующих международных и всероссийских конференциях: 9th International Fall School on Organic Electronics (IFSOE-2023; Москва, 2023); Всероссийская молодежная научная школа-конференция «Актуальные проблемы органической химии» (АПОХ-2024, Шерегеш, 2024); III Международный симпозиум «Нековалентные взаимодействия в синтезе, катализе и кристаллохимическом дизайне» (NCI-2024, Новосибирск, 2024); XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Сочи, 2024); 10th International Fall School on Organic Electronics (IFSOE-2024; Москва, 2024); Всероссийская научная конференция с международным участием «Современные проблемы органической химии» (СПОХ-2025, Новосибирск, 2025); 11th International Fall

School on Organic Electronics (IFSOE-2025; Москва, 2025).

Работа была поддержана грантом Российского научного Фонда № 23-73-10015 «Диазафлуорены для органической оптоэлектроники и сенсорики».

Личный вклад соискателя состоит в поиске, анализе и систематизации литературных данных по теме диссертационной работы. Соискатель принимал непосредственное участие в планировании и проведении всех химических и некоторых физико-химических экспериментов, а также в обработке, анализе и интерпретации физико-химических исследований. Автор принимал участие при подготовке научных статей и тезисов докладов к публикации.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы и трёх приложений. Во **введении** обоснована актуальность темы и степень ее разработанности, изложены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы исследования, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, а также приведены положения, выносимые на защиту. **Первая глава** представляет собой литературный обзор, в котором систематизированы данные о методах синтеза, химических свойствах и областях применения диазафлуорен(он)ов и их производных. Во **второй главе** описаны разработанные подходы к получению исходных 1,8- и 4,5-диазафлуоренов, представлены результаты исследования реакционной способности диазафлуоренов в конденсации Кнёвенагеля с ароматическими карбонильными соединениями в основных и кислотных условиях, а также синтез 2,7-диарилзамещенных производных 4,5-диазафлуорен(он)а. **Третья глава** посвящена исследованию физико-химических, оптоэлектронных и сенсорных свойств полученных соединений: приведены данные рентгеноструктурного анализа, оптической и электрохимической спектроскопии, рассмотрены эффект агрегационно-индуцируемой люминесценции, координационные свойства и практические приложения (люминесцентные метки, органические полевые транзисторы, газовые сенсоры). В **четвертой главе** изложены экспериментальные методики и физико-химические данные полученных соединений. Рукопись завершается **выводами**, списком сокращений и условных обозначений, списком цитируемой литературы и тремя приложениями, содержащими спектры ЯМР и сводную таблицу кристаллографических параметров соединений.

1. Синтез производных 1,8- и 4,5-диазафлуоренов

1.1. Синтез исходных 1,8- и 4,5-диазафлуоренов и 1,8- и 4,5-диазафлуоренонов

4,5-Диазафлуорен (**4,5-daf**) получен из коммерчески доступного 1,10-фенантролина моногидрата (**1,10-phen**) окислением перманганатом калия в щелочной среде с последующим восстановлением по Кижнеру-Вольфу (схема 1). 1,8-Диазафлуорен (**1,8-daf**) получен по аналогичной последовательности из синтезированного 5-метокси-4,7-фенантролина (**4,7-phen**) окислением смесью концентрированных серной и азотной кислот с последующей обработкой раствором карбоната натрия (схема 1).

Поскольку необходимый 5-метокси-4,7-фенантролин (**4,7-phen**) не является коммерчески доступным, были разработаны два подхода его получения из 2-метокси-4-нитроанилина **107** (схема 1). Первый (четырёхстадийный) подход включал ацилирование соединения **107** уксусным ангидридом, восстановление нитрогруппы **108**, повторное ацилирование образовавшейся аминогруппы и реакцию Скраупа с одновременным участием двух аминогрупп соединения **109**. Целевой **4,7-phen** выделяли в виде дигидросульфата с общим выходом 20%. Второй (трехстадийный) подход состоял из реакции Скраупа исходного **107**, восстановления нитрогруппы хинолинового интермедиата **110** и второй реакции Скраупа по аминогруппе соединения **111**. Продукт **4,7-phen** также был выделен в виде дигидросульфата с общим выходом 10% на три стадии (схема 1).

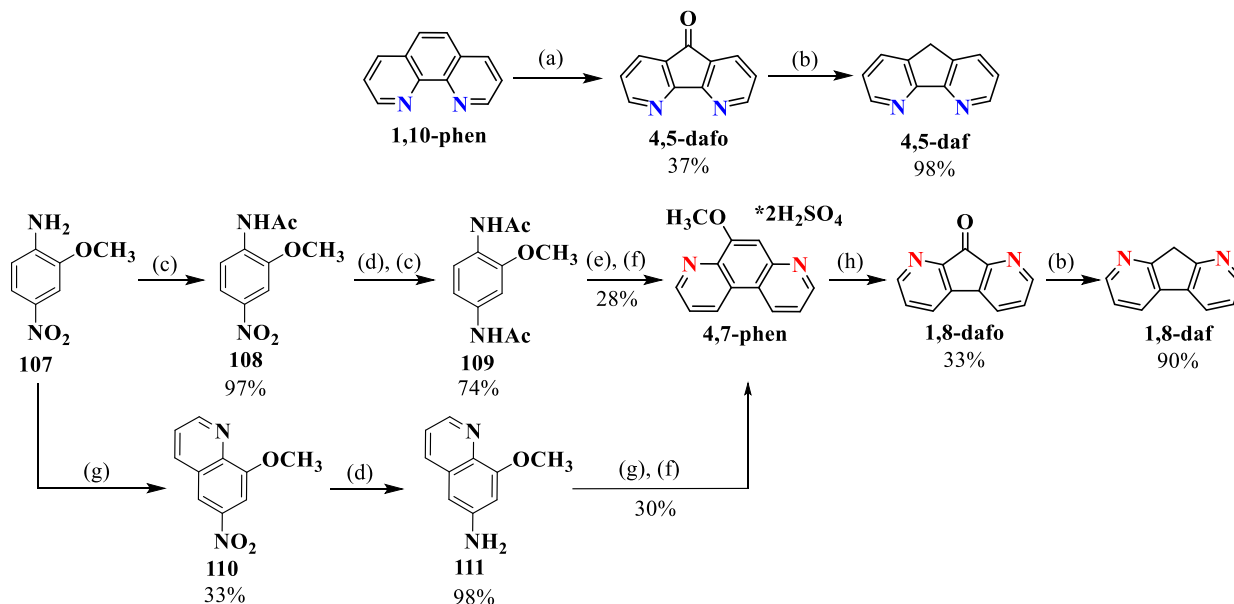


Схема 1. (a) KMnO_4 , KOH , 100°C , 3 ч; (b) $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, KOH , этиленгликоль, 175°C , 4 ч; (c) Ac_2O , AcOH , 80°C , 1 ч; (d) H_2 , Pd/C , EtOAc , к.т.; (e) глицерин, H_2SO_4 , $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, PhNO_2 , 145°C , 6 ч; (f) H_2SO_4 , MeOH , 0°C ; (g) глицерин, H_2SO_4 , I_2 , 165°C , 3 ч; (h) H_2SO_4 , HNO_3 , KBr , 96°C , 6 ч, затем $\text{Na}_2\text{CO}_3(p-p)$, 80°C , 2 ч.

Сравнение двух подходов к синтезу 5-метокси-4,7-фенантролина показало, что, несмотря на более низкий общий выход (10% против 20%), трёхстадийный подход с двумя последовательными реакциями Скраупа является более технологичным, так как не требует использования уксусного ангидрида для защиты аминогрупп, а также позволяет получать стабильные на воздухе промежуточные соединения. Для синтеза 1,8-диазафлуорена (**1,8-daf**) был выбран метод через образование хинолиновых производных **110** и **111**, общий выход которого за пять стадий составил 3%.

1.2. Синтез 1,8- и 4,5-диазафлуоренилиденовых производных. Конденсация Кнёвенагеля

Конденсация Кнёвенагеля с участием диазафлуоренов в качестве метиленовой компоненты является одним из способов синтеза диазафлуоренилиденовых производных. Однако литературные данные о таких взаимодействиях ограничены: для 4,5-диазафлуорена описаны лишь единичные примеры с альдегидами без систематического изучения реакционной способности, а реакции с кетонами представлены исключительно в системе TiCl_4/Py .

Аналогичные превращения для 1,8-диазафлуорена в литературе отсутствуют. В связи с этим в настоящей работе исследована реакционная способность 1,8- и 4,5-диазафлуоренов в конденсации Кнёвенагеля с ароматическими альдегидами и кетонами в основных и кислотных условиях для разработки оптимальных методов синтеза и последующего изучения физико-химических свойств образующихся диазафлуоренилиденов.

1.2.1. Реакции конденсации в основных условиях

При проведении конденсации Кнёвенагеля **4,5-daf** и **1,8-daf** с бензальдегидами **112–115** в присутствии основания (*t*-BuONa) установлено, что оба диазафлуорена обладают схожей реакционной способностью, при этом решающим фактором для протекания реакции является природа растворителя (схема 2). В апротонном ДМФА во взаимодействие с обоими диазафлуоренами вступают только акцепторнозамещенные альдегиды (3-нитробензальдегид (**112**) и 4-бромбензальдегид (**113**)), тогда как в протонном *трет*-бутаноле – как акцепторно-, так и донорнозамещенные карбонильные соединения (схема 2). Наблюдаемое различие объясняется влиянием растворителя на состояние ионной пары $[\text{Na}^+\text{-диазафлуоренил}]$ и, соответственно, на нуклеофильность карбаниона, а также электронными эффектами заместителей в альдегидах, определяющими электрофильность карбонильной группы.

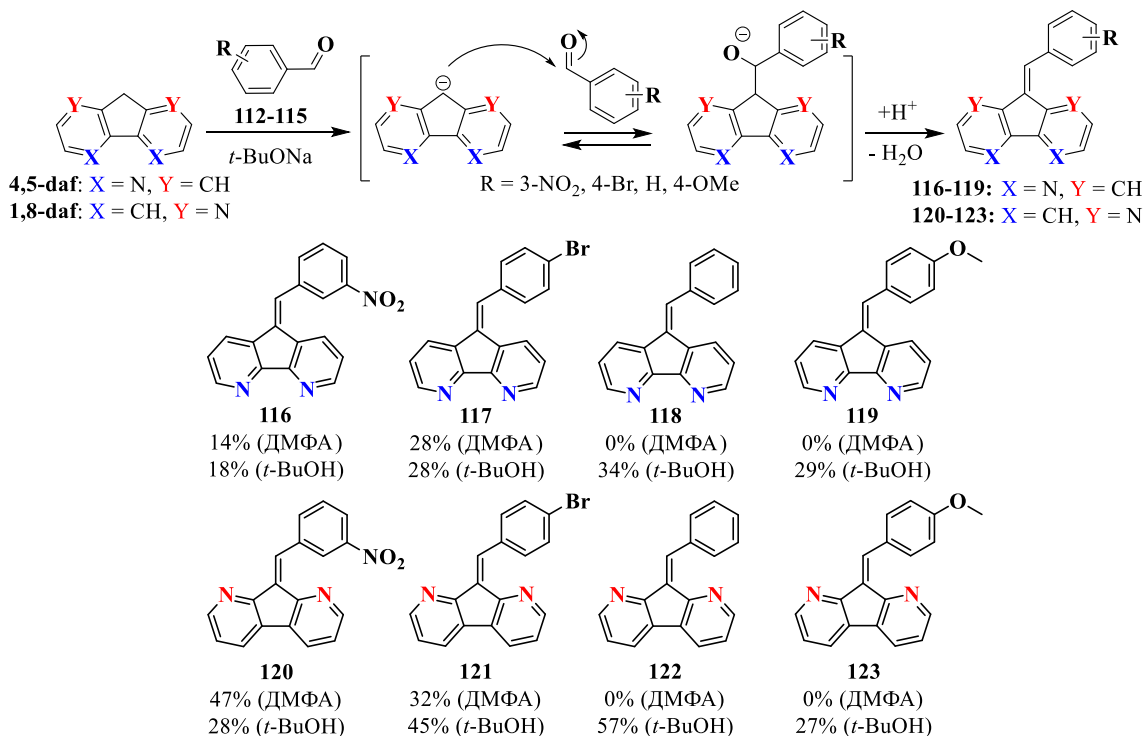


Схема 2. Конденсация в присутствии *t*-BuONa в ДМФА и *t*-BuOH. Выходы продуктов реакции 1,8- и 4,5-диазафлуоренов с альдегидами **112–115**.

Таким образом, основные условия позволяют получать целевые диазафлуоренилиденовые производные, однако умеренные выходы продуктов конденсации (18–34% для 4,5-диазафлуоренилиденов и 27–57% для 1,8-диазафлуоренилиденов) обусловили поиск альтернативных подходов.

1.2.2. Реакции конденсации в кислотных условиях

Для повышения реакционной способности альдегидов на следующем этапе были изучены условия кислотного катализа, позволяющие активировать карбонильную группу через образование более реакционноспособных иминиевых катионов. С этой целью конденсацию диазафлуоренов с альдегидами **112**–**115** проводили в системе $\text{NH}_4\text{OAc}/\text{AcOH}$ (схема 3), где было обнаружено, что реакционная способность **4,5-daf** существенно различается. **4,5-Диазафлуорен** успешно вступает в реакцию со всеми используемыми альдегидами **112**–**115** в чистой уксусной кислоте, приводя к продуктам **116**–**119** с выходами 38–84% (схема 3). Напротив, **1,8-daf** в этих условиях не реагирует ни с одним из карбонильных соединений. На примере соединения **121** показано, что образующиеся 1,8-диазафлуоренилиден неустойчивы в кислой среде и разлагаются до исходного **1,8-daf** и карбонильного соединения (**113**) (рис. 1).

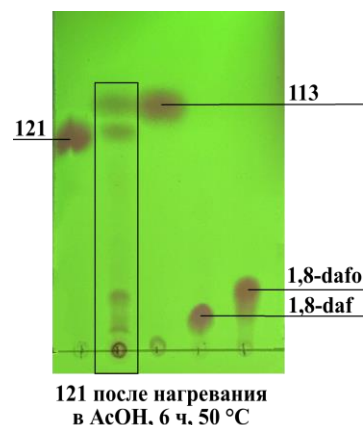


Рисунок 1. Данные ТСХ соединения **121** после нагревания при 50 °C в AcOH .

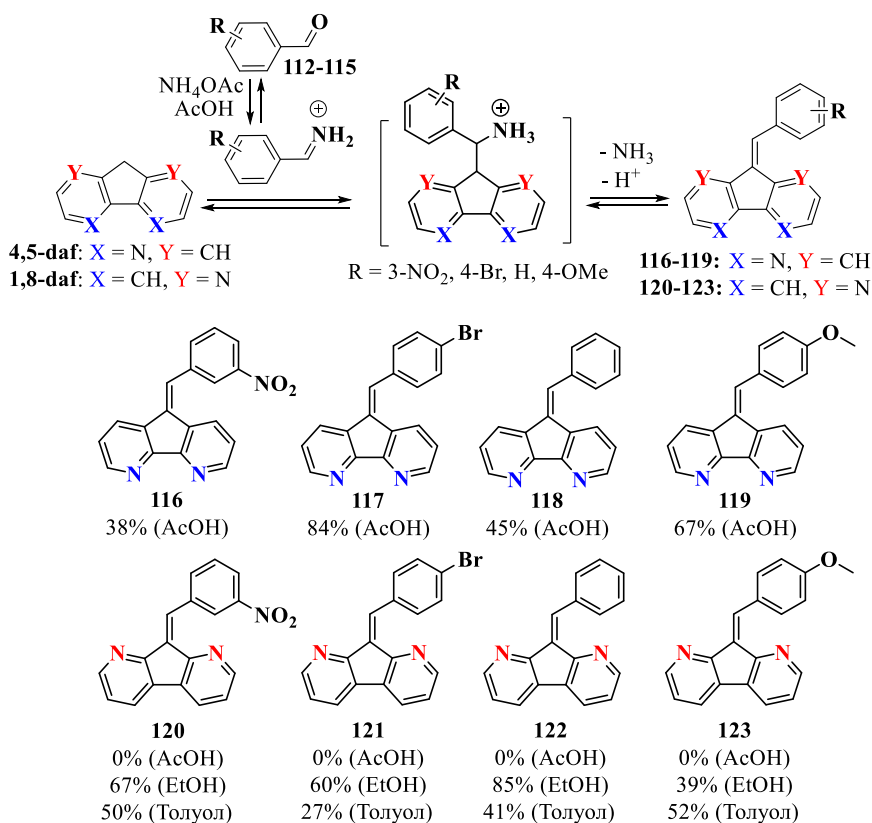


Схема 3. Конденсация в системе NH_4OAc , AcOH , растворитель (указан в скобках). Выходы продуктов реакции 1,8- и 4,5-диазафлуоренов с альдегидами **112**–**115**.

Предполагаемый механизм разложения включает протонирование атома азота диазафлуоренового остова, нуклеофильную атаку водой и последующую внутримолекулярную перегруппировку, облегчённую близостью атомов азота к реакционному центру. Завершающей

стадией является элиминирование альдегида с образованием исходного **1,8-daf** (схема 4).

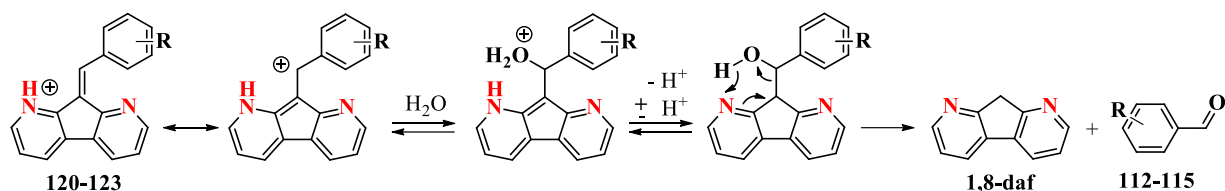


Схема 4. Предполагаемый механизм разложения соединений **120–123** в **AcOH** после протонирования.

Для успешного синтеза производных 1,8-диазафлуоренилидена реакции конденсации проводили в некислых растворителях: этаноле или толуоле, в присутствии ацетата аммония и эквимолярных количеств уксусной кислоты, что позволило получить продукты **120–123** с выходами до 85% (схема 3). При этом существенной зависимости выходов продуктов реакций от природы растворителя (протонный этанол или апротонный толуол) не обнаружено.

Таким образом, установлено, что реакционная способность 1,8- и 4,5-диазафлуоренов в кислотнo-катализируемой конденсации Кнёвенагеля определяется положением атомов азота в гетероциклическом осто́ве: для 4,5-диазафлуорена продукты конденсации стабильны в кислой среде, тогда как для 1,8-диазафлуорена требуется использование некислых растворителей для предотвращения разложения 1,8-диазафлуоренилиденов.

1.2.3. Синтез бис-производных 1,8- и 4,5-диазафлуоренилидена, конденсация с кетонами

Разработанные условия конденсации ($\text{NH}_4\text{OAc}/\text{AcOH}/\text{растворитель}$) были успешно применены для синтеза целевых диазафлуоренилиденовых производных (схема 5). В частности, синтезированы бис-соединения (**1,8-BDFMP**, **4,5-BDFMP**) и производные с гетероароматическими заместителями (**BDFMT**, **DPTP**, **DPTT**). Кроме того, предложенный подход впервые использован для взаимодействия **4,5-** и **1,8-daf** с менее реакционноспособным ди(пирид-2-ил)кетонem, что привело к получению продуктов **4,5-DPDAF** и **1,8-DPDAF**. Используемые в данной работе условия конденсации Кнёвенагеля – уксусная кислота, ацетат аммония и растворитель – позволяют получать 1,8- и 4,5-диазафлуоренилиденy с выходами до 80%, не требуют влажочувствительных реагентов и отличаются простотой выделения и очистки продуктов, что является преимуществом перед литературными методиками.

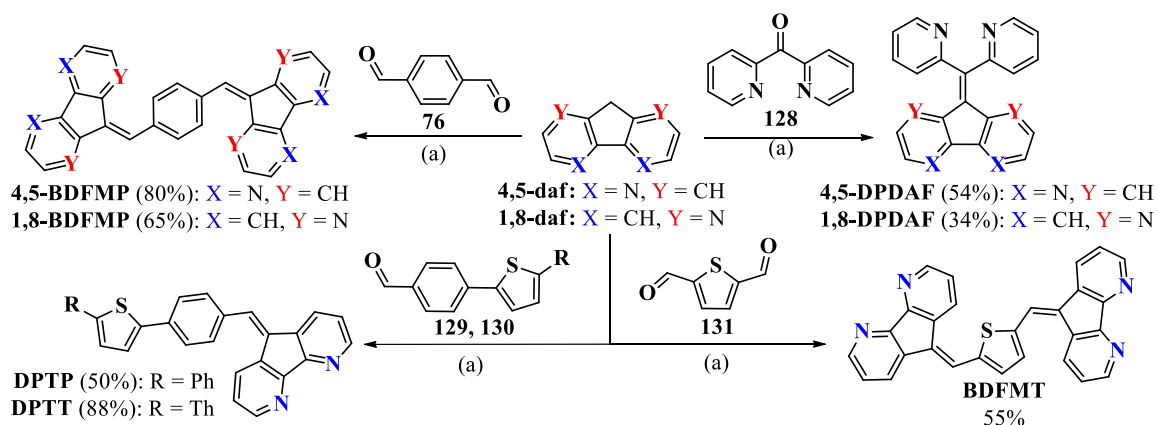


Схема 5. (a) NH_4OAc , AcOH , (толуол), 85 °C, 12 ч.

1.3. Синтез 2,7-диарилзамещенных производных 4,5-диазафлуорена

Введение ароматических или гетероароматических заместителей в 2,7-положения 4,5-диазафлуоренового остова позволяет удлинять π -сопряжённую систему и целенаправленно изменять оптические, электронные и другие физико-химические характеристики, что представляет интерес для создания новых полупроводниковых и люминесцентных материалов.

Одними из распространенных методов введения арильных заместителей являются реакции кросс-сочетания (например, Сузуки-Мияуры, Стилле, Ульмана) с использованием 2,7-дибром-4,5-диазафлуорен-9-она (**101**). Помимо функционализации пиридиновых фрагментов, дополнительную возможность целенаправленного изменения физико-химических свойств дает модификация карбонильной группы производных 4,5-диазафлуорен-9-она. Однако выбор порядка стадий – сначала модификация карбонила, затем кросс-сочетание, или наоборот – не очевиден, поскольку каждая реакция может накладывать ограничения на совместимость заместителей и условий. По этой причине в данной работе исследованы обе последовательности получения целевых продуктов.

Для синтеза 2,7-диарилзамещенных производных 4,5-диазафлуорен-9-она в качестве исходного соединения использован 2,7-дибром-4,5-диазафлуорен-9-он (**101**), полученный окислением 3,8-дибром-1,10-фенантролина (**134**) с выходом 40% (схема 6а).

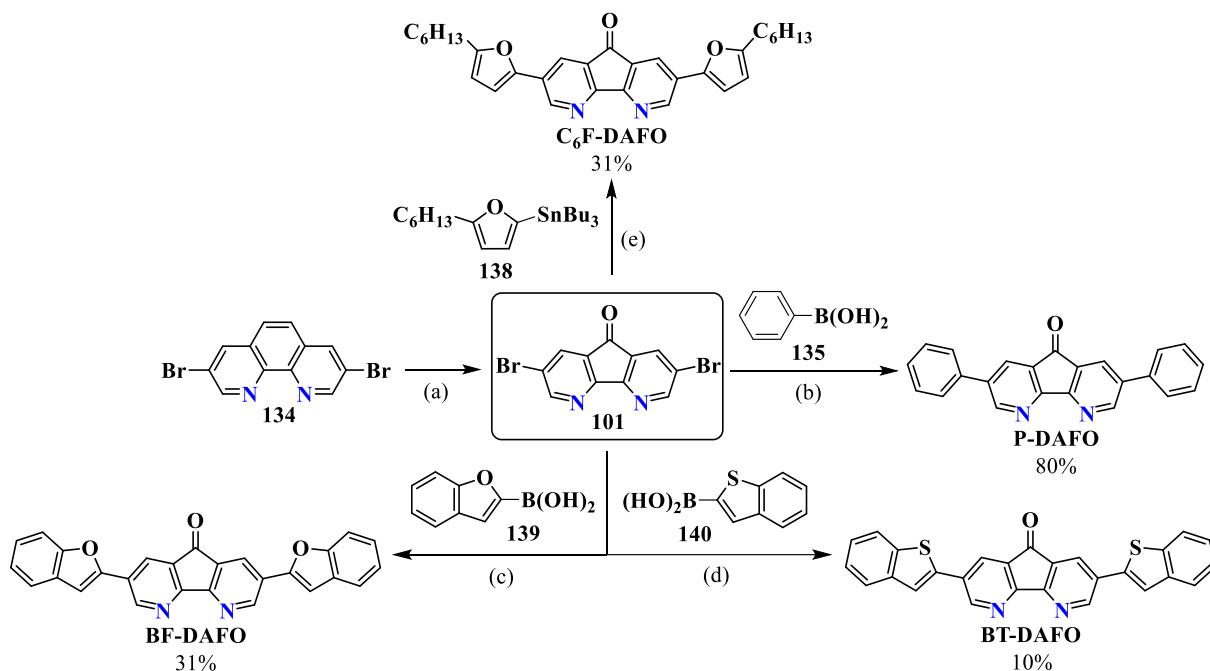


Схема 6. (a) $\text{H}_2\text{SO}_4(\kappa)$, $\text{HNO}_3(\kappa)$, KBr , 96°C , 6 ч., затем NaOH (тв.); (b) **135**, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, толуол, MeOH , Na_2CO_3 , H_2O , 110°C , 48 ч; (c) **139**, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, K_2CO_3 , ДМФА, 110°C , 48 ч; (d) **140**, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, толуол, MeOH , Na_2CO_3 , H_2O , 110°C , 48 ч; (e) **138**, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, толуол, 110°C , 48 ч.

Реакцией Сузуки-Мияуры дибромид **101** с фенилборной кислотой получен 2,7-дифенил-4,5-диазафлуорен-9-он (**P-DAFO**) с выходом 80% (схема 6). Аналогично синтезированы производные с бензофуранильными (**BF-DAFO**) и бензотиофенильными (**BT-DAFO**) заместителями с выходами 31 и 10% соответственно. Низкие выходы продуктов в этих

случаях связаны с низкой растворимостью соединений и трудностями на стадиях выделения и очистки. Введение гексилфуранильного заместителя через реакцию Стилле с целью улучшения растворимости привело к продукту **C₆F-DAFO**, однако его выход составил лишь 31% из-за разложения фуранового фрагмента при хроматографической очистке.

Для получения целевых продуктов с модифицированной карбонильной группой была предпринята попытка сначала восстановить **101** в условиях реакции Кижнера-Вольфа, однако в ходе реакции смесь претерпела осмоление, а образования продукта **141** в данных условиях не наблюдалось. Альтернативный путь через тозилгидразон **143** также оказался малоэффективным: восстановление **143** с использованием NaBH₄ или NaBH₃CN в различных системах не приводило к продукту **141**, а применение ДИБАЛ-Н позволило получить 2,7-дибром-4,5-диазафлуорен (**141**) с выходом, не превышающим 18% (схема 7a,b). На основании полученных результатов был сделан вывод, что последовательность «восстановление карбонильной группы – реакция кросс-сочетания» неэффективна для синтеза целевых структур. В связи с этим модификацию кетогруппы проводили после введения арильных заместителей (схема 7c). Восстановление **P-DAFO** по Кижнеру-Вольфу позволило получить 2,7-дифенил-4,5-диазафлуорен (**P-DAF**) с выходом 70%, а конденсация с малононитрилом – (2,7-дифенил-4,5-диазафлуорен-9-илиден)малононитрил (**P-DAF-CN**) с выходом 68% (схема 7d, e).

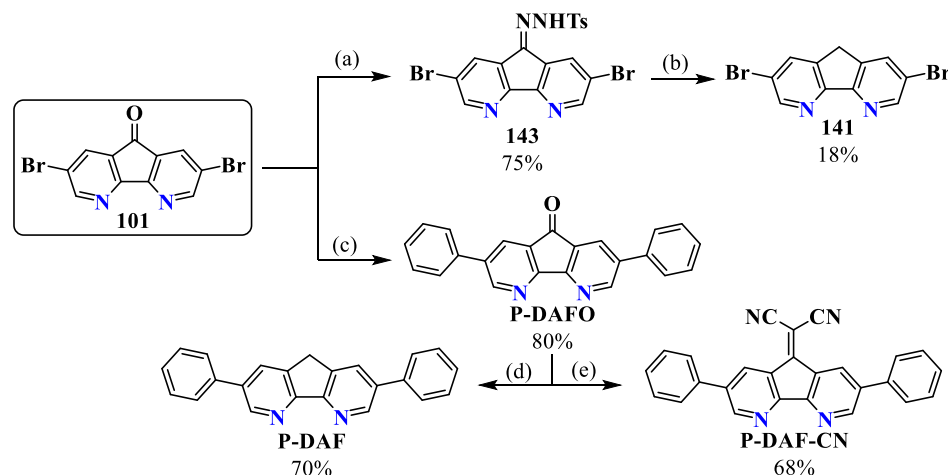


Схема 7. (a) TsNHNH₂, MeOH (абс.), 60 °C, 2 ч; (b) ДИБАЛ-Н, CHCl₃, к.т., 12 ч; (c) фенолборная кислота (**135**), [Pd(PPh₃)₄], толуол, MeOH, Na₂CO₃, H₂O, 110 °C, 48 ч; (d) N₂H₄·H₂O, KOH, этиленгликоль, 175 °C, 5 ч; (e) CH₂(CN)₂, ДМСО, 110 °C, 4 ч.

Таким образом, сравнение двух подходов к получению 2,7-диарилзамещенных производных 4,5-диазафлуорена на примере синтеза **P-DAF** и **P-DAF-CN** показало, что последовательность «кросс-сочетание – модификация карбонильной группы» предпочтительнее обратного порядка стадий.

2. Физико-химические, оптоэлектронные и сенсорные свойства 4,5- и 1,8-диазафлуореновых производных

2.1. Данные рентгеноструктурного анализа

Для всех целевых соединений, за исключением **DPTP** и **C₆F-DAFO**, выращены

монокристаллы и расшифрованы кристаллические структуры методом РСА.

Для производных 4,5-диазафлуоренилидена характерна непланарная конформация, обусловленная стерическим отталкиванием между диазафлуореновым фрагментом и арильными заместителями. В отличие от них, 1,8-диазафлуоренилиден способны образовывать планарные структуры, стабилизированные внутримолекулярными С-Н $\cdots$ N взаимодействиями (рис. 2). Для **4,5-BDFMP** обнаружен полиморфизм: две формы различаются кристаллической упаковкой и люминесцентными свойствами.

В ряду 2,7-диарильных производных 4,5-диазафлуорена также обнаружен полиморфизм (для **P-DAFO** и **BF-DAFO**). Кристаллические упаковки большинства соединений образованы множественными π -стекинг взаимодействиями, благоприятными для переноса заряда. Исключение составляет **P-DAF-CN**, в структуре которого преобладают $C\equiv N\cdots\pi$ взаимодействия.

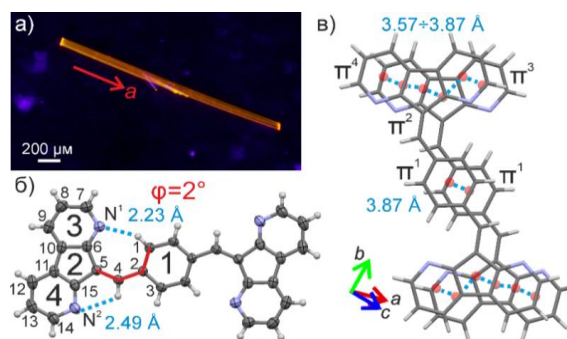


Рисунок 2. (а) Оптическое микроизображение кристалла **1,8-BDFMP** при облучении 405 нм; (б) структурная формула с нумерацией атомов, внутримолекулярными взаимодействиями и торсионным углом; (в) π -стекинг-взаимодействия вдоль оси *a*.

2.2. Оптические и оптоэлектронные свойства

2.2.1. 1,8- и 4,5-Диазафлуоренилиденовые производные

Оптические свойства диазафлуоренилиденовых производных изучены в разбавленных растворах (10^{-5} М), в твердых растворах полиметилметакрилата (ПММА) и в кристаллическом состоянии (рис. 3).

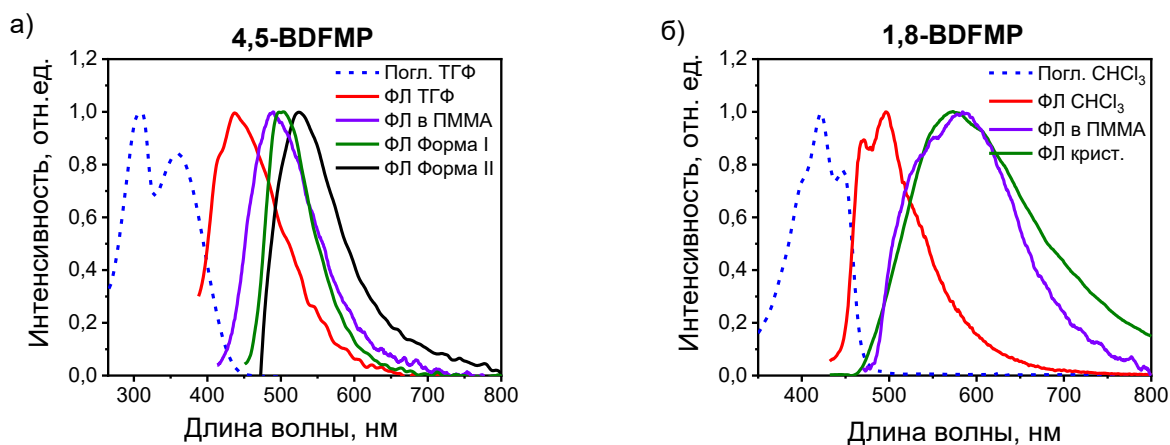


Рисунок 3. Данные оптической спектроскопии **4,5-BDFMP** (а) и **1,8-BDFMP** (б) в 10^{-5} М растворе ТГФ и $CHCl_3$, в полимерной матрице ПММА и в кристаллическом состоянии. Пунктирными линиями представлены спектры поглощения, сплошными – фотолюминесценции; длина волны возбуждения - 365 нм.

Для производных 4,5-диазафлуоренилидена, имеющих непланарную конформацию, характерны широкие неструктурированные полосы поглощения и фотолюминесценции (ФЛ), а также большие сдвиги Стокса (~ 0.4 – 0.8 эВ), что указывает на значительную конформационную

подвижность. В качестве примера на рисунке 3а приведены спектры поглощения и ФЛ для **4,5-BDFMP**. Квантовые выходы фотолюминесценции (КВ ФЛ) в растворе для данных соединений крайне низки (менее 0.1%). В отличие от них, для **1,8-BDFMP**, обладающего планарной конформацией, спектр излучения в растворе имеет тонкую структуру и зеркальную симметрию со спектром поглощения, а также малый сдвиг Стокса (0.14 эВ), что указывает на высокую жесткость молекулы (рис. 3б). Несмотря на это, КВ ФЛ **1,8-BDFMP** в растворе также не превышает 0.1%.

Блокирование конформационной подвижности диазафлуоренилиденовых производных в полимерной матрице ПММА приводит к увеличению КВ ФЛ: до 1% для **4,5-BDFMP** и до 4% для **1,8-BDFMP**. В кристаллическом состоянии КВ ФЛ исследуемых соединений возрастает еще значительно: до 25% для полиморфа I **4,5-BDFMP** и до 10% для **1,8-BDFMP**. Все производные имеют спектры ФЛ с батохромным сдвигом относительно растворов (рис. 3), что объясняется увеличением поляризуемости среды, перепоглощением и, возможно, конформационными изменениями.

Таким образом, для всех изученных диазафлуоренилиденовых производных наблюдается значительное увеличение квантового выхода фотолюминесценции при переходе из раствора в твердое состояние, что указывает на наличие агрегационно-индуцируемой люминесценции (AIE). Классический механизм AIE связывают с ограничением внутримолекулярных вращений: в растворе конформационно-подвижные фрагменты активно вращаются, вызывая безызлучательную потерю энергии, тогда как в агрегированном состоянии эти вращения блокируются, что приводит к возрастанию интенсивности люминесценции.

Для демонстрации данного эффекта проведены качественные эксперименты с помощью флуоресцентной спектроскопии бинарных смесей тетрагидрофурана (ТГФ) с водой в различных соотношениях при постоянной концентрации исследуемого соединения (рис. 4).

Для производных 4,5-диазафлуоренилидена (например, для **4,5-BDFMP**) наблюдается возрастание интенсивности ФЛ до 4 раз в смеси ТГФ-Н₂O (1:9) по сравнению с раствором в чистом ТГФ (рис. 4а). Для непланарных структур наличие данного эффекта является вполне ожидаемым и согласуется с классическим механизмом AIE. Однако **1,8-BDFMP**, обладающий планарной молекулярной структурой в основном состоянии, также проявляет AIE, что противоречит классическим представлениям. Тем не менее, для него также наблюдается 18-кратное увеличение интенсивности излучения при агрегации (рис. 4б). Этот эффект, по-видимому, связан с наличием конического пересечения возбужденного и основного состояний, а также снижением жесткости молекулы в возбужденном состоянии. Таким образом, **1,8-BDFMP** является редким примером AIE-активной молекулы с планарной структурой.

Методом циклической вольтамперометрии в растворе дихлорметана изучены окислительно-восстановительные характеристики полученных производных. Все исследуемые соединения обладают обратимыми и квазиобратимыми волнами восстановления и относительно низкими уровнями НСМО (от -2.96 до -3.39 эВ), что указывает на их электроноакцепторный характер и потенциальную пригодность в качестве электрон-транспортных материалов.

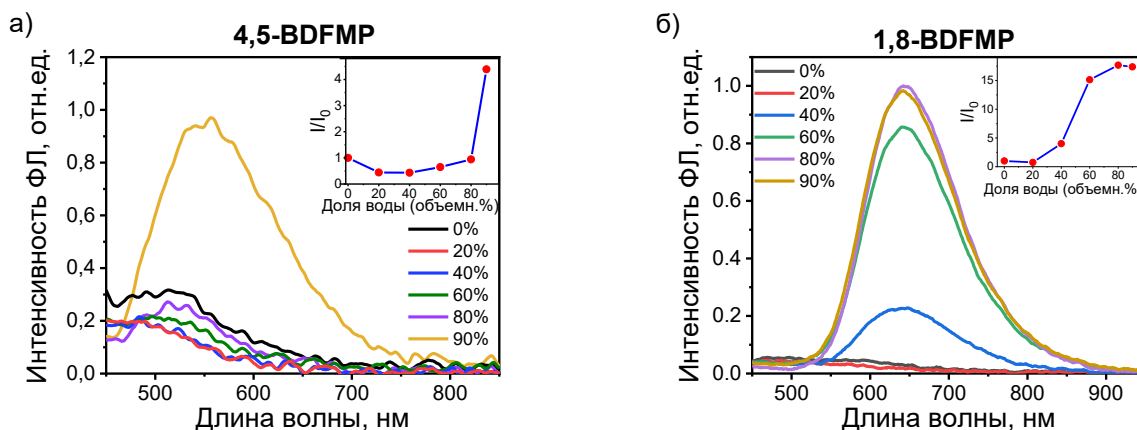


Рисунок 4. Спектры ФЛ в ТГФ **4,5-BDFMP** (а) и **1,8-BDFMP** (б) в зависимости от доли воды при постоянной концентрации соединений (10^{-5} М). Соответствующие молярные доли воды представлены на рисунке; на вставках показана зависимость интенсивности ФЛ от доли воды.

2.2.2. 2,7-Диарилзамещенные производные 4,5-диазафлуорена

Оптические свойства соединений **P-DAFO**, **C₆F-DAFO**, **BF-DAFO**, **BT-DAFO**, **P-DAF** и **P-DAF-CN** изучены в разбавленных растворах (10^{-5} М) и кристаллическом состоянии (за исключением **C₆F-DAFO**).

Спектры поглощения всех соединений расположены в синей области (300–400 нм). Для всех соединений, кроме **P-DAF**, наблюдается низкоинтенсивная длинноволновая полоса переноса заряда (рис. 5а). Введение гетероароматических заместителей приводит к батохромному сдвигу по сравнению с фенилзамещенными производными (рис. 5а, **BT-DAFO**).

Фотолюминесценция в растворе обнаружена для всех соединений, за исключением **P-DAF-CN** (за счет сильной донорно-акцепторной природы материала). Наибольший КВ ФЛ в растворе демонстрирует производное **P-DAF** (60%), которое также является единственным люминесцирующим в синей области. Карбонилсодержащие соединения люминесцируют в зеленой области с умеренными квантовыми выходами (21–50%). В кристаллическом состоянии спектры излучения сдвинуты в более красную область (на 40–60 нм), а квантовые выходы ФЛ составляют 9–21%.

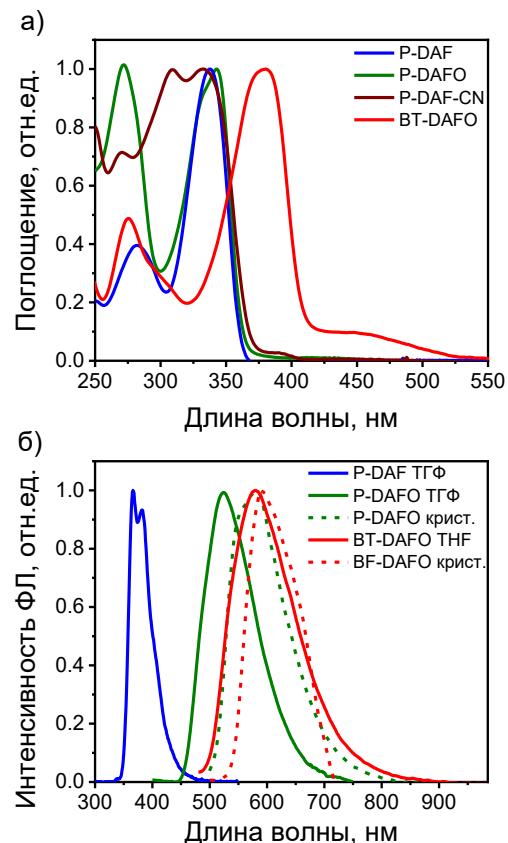


Рисунок 5. Данные оптической спектроскопии: (а) спектры поглощения в растворе ТГФ, (б) спектры излучения в растворе ТГФ (сплошной линией) и кристалле (пунктирной линией).

Методом циклической вольтамперометрии для карбонилсодержащих соединений показано наличие обратимого восстановления с потенциалами полуволны от -1.30 до -1.48 В (отн. Fc/Fc⁺), что указывает на их электроноакцепторный характер. Окисление для всех материалов наблюдается в области ~1 В и является необратимым, причем замена фенильного заместителя на гетероароматический незначительно влияет на уровень ВЗМО. Для соединения **P-DAF** не обнаружено восстановительной электрохимической волны, а при окислении на поверхности рабочего электрода наблюдается образование пленки. Наиболее сильным электроноакцепторным характером обладает **P-DAF-CN**, для которого обнаружено обратимое восстановление с $E_{1/2} = -0.95$ В, а уровень НСМО оценивается как -3.93 эВ, что является хорошей предпосылкой для достижения электронного транспорта.

2.3. Координационные свойства

Наличие пиридиновых фрагментов в структуре 4,5-диазафлуореновых производных обеспечивает возможность координации с ионами металлов. Сенсорный отклик соединений **4,5-BDFMP** и **BDFMT** на катионы металлов был оценен в растворе ТГФ и в агрегированном состоянии в смеси ТГФ-вода (1:9). В растворе наблюдалось существенное увеличение интенсивности фотолуминесценции (до 50 раз) в присутствии ряда двухзарядных катионов (Co²⁺, Ni²⁺, Pd²⁺, Zn²⁺ и др.), однако селективность отсутствовал. В агрегированном состоянии выраженный отклик для **4,5-BDFMP** наблюдался на катионы Zn²⁺ (рис. 6), что послужило основой для направленного синтеза координационных соединений с хлоридом цинка.

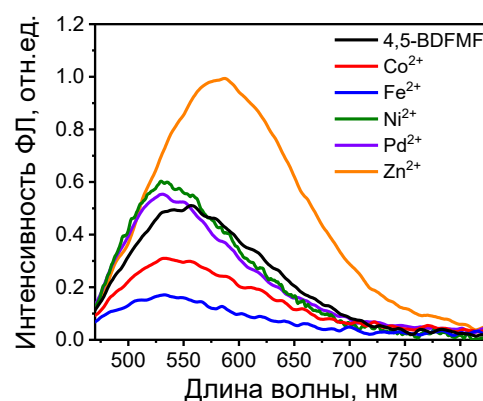


Рисунок 6. Спектры ФЛ **4,5-BDFMP** в смеси ТГФ-Н₂O (1:9) после добавления капли насыщенных растворов солей металлов в воде.

В настоящей работе получены новые комплексные соединения на основе **4,5-BDFMP**, **BDFMT** и **4,5-DPDAF** с ZnCl₂, структуры которых подтверждены методом РСА. Для комплекса **Zn-4,5-BDFMP** обнаружены два полиморфа: люминесцентная гидратированная пористая форма I (рис. 7а) и слабоизлучающая форма II. Согласно данным РСА, структура **Zn-4,5-BDFMP-I** содержит бесконечные каналы объемом ~ 365 Å³ на элементарную ячейку, что соответствует 13% объема и позволяет абсорбировать до 36% воды по массе. Спектр фотолуминесценции поликристаллического образца **Zn-4,5-BDFMP** имеет батохромный сдвиг (~85 нм) относительно свободного лиганда, квантовый выход ФЛ составляет 5% (рис. 7б). При нагревании до 200°C вследствие дегидратации наблюдается гипсохромный сдвиг спектра ФЛ и снижение квантового выхода ФЛ до 1%. Однако, несмотря на относительно небольшие квантовые выходы ФЛ образца, большой батохромный/гипсохромный сдвиг спектров излучения при дегидратации/регидратации достаточен для того, чтобы наблюдать изменения в люминесценции невооруженным глазом (рис. 7б). Аналогичные, хотя и менее выраженные, изменения наблюдаются для образца **Zn-BDFMT**.

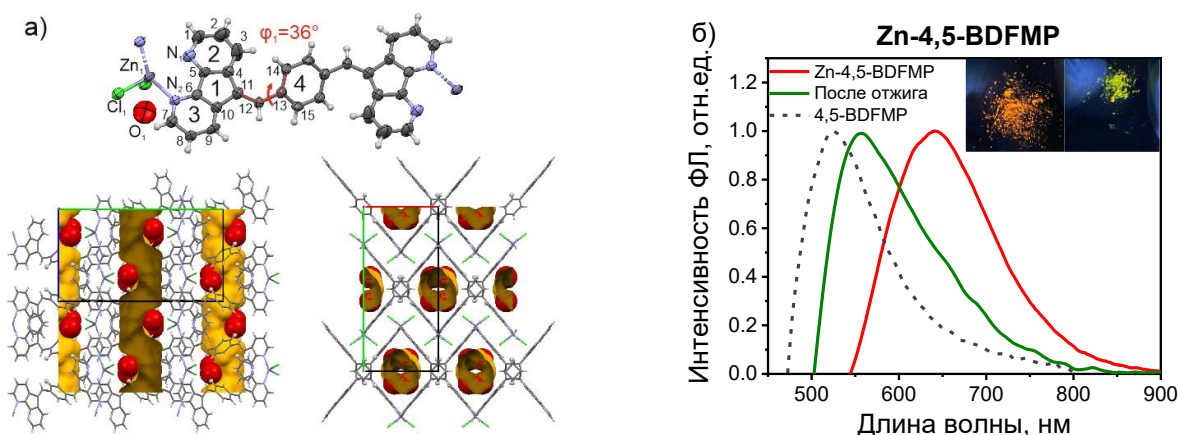


Рисунок 7. (а) Молекулярная структура, нумерация атомов и циклов, двугранные углы (молекулы воды представлены без атомов водорода) и пористая структура с молекулами воды для **Zn-4,5-BDFMP-I**; (б) спектры ФЛ поликристаллических образцов **Zn-4,5-BDFMP** до (сплошная красная линия) и после отжига при 200°C (сплошная зеленая линия) в сравнении со спектром ФЛ **4,5-BDFMP** (пунктирная линия). На вставках показаны флуоресцентные оптические изображения кристаллических образцов до (слева) и после (справа) отжига.

Таким образом, 4,5-диазафлуоренилиденовые производные способны образовывать люминесцентные координационные соединения пористой структуры, перспективные для создания материалов, чувствительных к влажности и температуре.

2.4. Практические приложения

Люминесцентные метки, сенсоры влажности и температуры

Для демонстрации практического применения координационного соединения **Zn-4,5-BDFMP** на поверхность фильтровальной бумаги были нанесены секретные изображения. На рис. 8а представлено флуоресцентное изображение бумаги, пропитанной раствором **4,5-BDFMP** в дихлорметане; в таком виде поликристаллический слой соединения практически не люминесцирует. После нанесения надписи водным раствором хлорида цинка (рис. 8б) в местах контакта наблюдается хороший контраст и яркое оранжевое излучение, что обусловлено образованием комплексного соединения, обладающего bathochromic shift относительно исходного соединения и большей эффективностью излучения. Высушивание бумаги на воздухе в течение нескольких часов (или нагрев при ~50°C в течение 20 мин) приводит к исчезновению надписи вследствие дегидратации образца (рис. 8в). Процесс обратим: выдерживание образца над парами воды в течение ~3 минут позволяет восстановить изображение (рис. 8г). Такое поведение обусловлено способностью **Zn-4,5-BDFMP** обратимо поглощать и терять молекулы воды, причём изменения в люминесцентной надписи легко различимы невооруженным глазом.

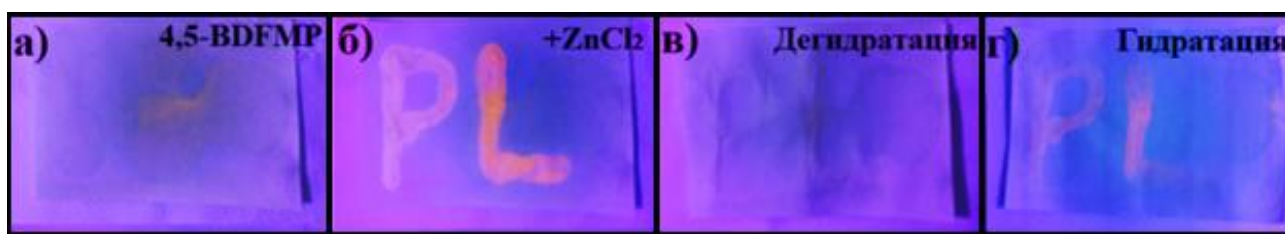


Рисунок 8. Серия флуоресцентных изображений, нанесенных на фильтровальную бумагу: а) пропитанная раствором **4,5-BDFMP** в CH_2Cl_2 ; б) надпись, нанесенная стеклянным капилляром с раствором ZnCl_2 в H_2O ; в) высушенная на воздухе в течение ночи; г) выдержанная над парами воды в течение 3 минут.

Данный эксперимент демонстрирует, что **4,5-BDFMP** и его координационные соединения могут быть использованы для создания чувствительных люминесцентных меток, а также прототипов сенсоров влажности и/или температуры.

Органические полевые транзисторы на основе 2,7-диарилзамещенных производных 4,5-диазафлуорена

Для синтезированных 2,7-диарильных производных 4,5-диазафлуорен-9-она **P-DAFO**, **P-DAF**, **BF-DAFO**, **BT-DAFO** и **P-DAF-CN** изготовлены несколько серий тонкопленочных органических полевых транзисторов (ОПТ). Несмотря на большое число устройств и использование различных конфигураций, работоспособность обнаружена только для ОПТ на основе **P-DAF-CN**. Устройства демонстрируют электронный транспорт (n-тип) и стабильны на воздухе. Подвижность электронов в тонких пленках составила $2 \times 10^{-4} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, пороговое напряжение 27 В (рис. 9а). Важно отметить, что на примере **P-DAF-CN** впервые для производных 4,5-диазафлуорена показан электронный транспорт и созданы устройства n-типа, работоспособные на воздухе.

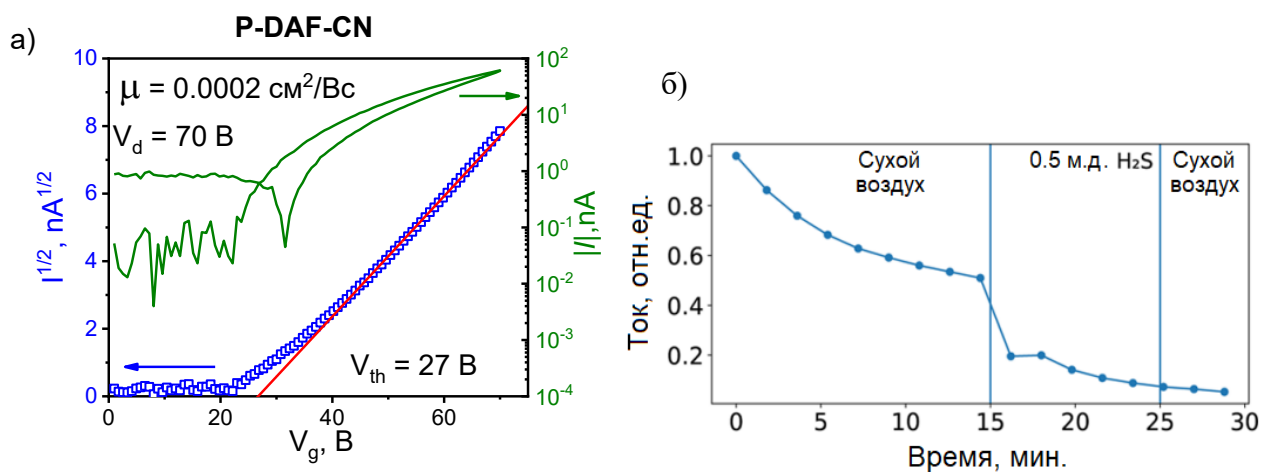


Рисунок 9. (а) Передаточные в режиме насыщения вольтамперные характеристики ОПТ на основе тонкой пленки соединения **P-DAF-CN**; (б) зависимость тока через тонкопленочный транзистор на основе соединения **P-DAF-CN** в атмосфере 0.5 м.д. сероводорода в воздухе. V_{sd} , V_g и V_{th} – напряжение на стоке, на затворе и пороговое напряжение соответственно.

Для демонстрации практического потенциала тонкопленочных транзисторов на основе **P-DAF-CN** был оценен их сенсорный отклик на сероводород. Устройства показали высокочувствительный отклик при концентрации H_2S ниже 1 м.д. (рис. 9б). Предполагаемый механизм сенсорного отклика связан с протонированием атомов азота диазафлуоренового остова кислотой. Хотя деградация при действии H_2S необратима в обычных условиях, это приемлемо для одноразового применения. Чувствительность ОПТ на основе **P-DAF-CN** к сероводороду является одной из лучших среди n-канальных органических полевых транзисторов (ниже 1 м.д.).

Таким образом, материалы, подобные **P-DAF-CN**, могут стать хорошей основой для разработки новых электронных полупроводников для органических полевых транзисторов и газовых сенсоров, что в перспективе можно использовать для создания устройств электронного носа.

Результаты и выводы

1. Разработан метод синтеза 1,8-диазафлуорена из 2-метокси-4-нитроанилина, включающий последовательно реакцию Скраупа с участием аминогруппы исходного соединения, восстановление нитрогруппы водородом над $\text{Pd}(0)/\text{C}$, вторую реакцию Скраупа, окисление полученного 5-метокси-4,7-фенантролина смесью концентрированных азотной и серной кислот и финальное восстановление кетогруппы по Кижнеру-Вольфу, позволяющий получать целевое соединение с общим выходом 3% на пять стадий.
2. Обнаружено, что 1,8- и 4,5-диазафлуорены в реакциях конденсации Кнёвенагеля с ароматическими альдегидами, инициируемых основанием, имеют схожую реакционную способность, при этом одним из определяющих факторов для осуществления реакции является природа растворителя. В частности, продемонстрировано, что в протонном *трет*-бутаноле в реакцию вступают как донорно-, так и акцепторнозамещенные бензальдегиды, а в апротонном ДМФА – только акцепторнозамещенные.
3. Показано, что в реакциях конденсации Кнёвенагеля с ароматическими альдегидами, инициируемых NH_4OAc и уксусной кислотой, 1,8- и 4,5-диазафлуорены демонстрируют различное поведение. Установлено, что 4,5-диазафлуорен легко реагирует с карбонильными соединениями в уксусной кислоте в качестве растворителя с образованием продуктов кротоновой конденсации, устойчивых в кислой среде. Напротив, производные 1,8-диазафлуорен-9-илиденов в кислой среде разлагаются, поэтому для успешного проведения конденсации необходимо использование спирта или толуола в качестве растворителя, и допустимо использование лишь эквимольных количеств уксусной кислоты.
4. Обнаружено, что эффект агрегационно-индуцируемой люминесценции может наблюдаться как для непланарных (производные 4,5-диазафлуоренилидена), так и для планарных молекул (производные 1,8-диазафлуоренилидена).
5. Продemonстрировано, что 4,5-диазафлуоренилиденовые производные способны образовывать люминесцентные координационные соединения пористой структуры. На примере координационного соединения цинка (II) с 1,4-бис((9*H*-(4,5-диазафлуорен)-9-

илиден)метил)бензолом показана возможность создания люминесцентных материалов, чувствительных к влажности и температуре.

6. Показано, что оптимальным путем синтеза 2,7-диарилзамещенных производных 4,5-диазафлуорена и 4,5-диазафлуорен-9-илидена является следующая последовательность: замещение атомов брома в исходном 2,7-дибром-4,5-диазафлуорен-9-оне посредством реакций кросс-сочетания, затем модификация по 9-му положению (восстановление/конденсация). С использованием данной последовательности синтезирована серия производных 2,7-диарил-4,5-диазафлуорена, изучены их физико-химические и оптоэлектронные свойства. На примере (2,7-дифенил-4,5-диазафлуорен-9-илиден)малононитрила впервые для производных 4,5-диазафлуорена продемонстрирован электронный транспорт и созданы работоспособные на воздухе n-канальные тонкопленочные органические полевые транзисторы. Продemonстрирована возможность использования этих устройств в качестве высокочувствительных сенсоров на сероводород.

Основное содержание работы изложено в публикациях:

1. **Cheshkina D. S.**, Becker C. S., Sonina A. A., Koskin I. P., Shundrina I. K., Kazantsev M. S. Bis((9*H*-(4,5-diazafluoren)-9-ylidene)methyl)arylenes: Design, synthesis, optoelectronic properties, sensorics and luminescent coordination polymers. // *Dyes and Pigments*. – 2024. – Vol. 229. – P. 112261. – DOI: 10.1016/j.dyepig.2024.112261. **IF = 3.9** (Web of Science 2026).
2. **Cheshkina D. S.**, Becker C. S., Sonina A. A., Koskin I. P., Shundrina I. K., Mostovich E. A., Kazantsev M. S. Rigid Planar Aggregation-Induced Emission-Active Conjugated Molecule. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2024. – Vol. 128. – № 36. – P. 15070-15081. – DOI: 10.1021/acs.jpcc.4c04297. **IF = 3.4** (Web of Science 2026).
3. **Cheshkina D. S.**, Becker C. S., Sonina A. A., Kazantsev M. S. Synthesis and physicochemical properties of ((9*H*-(4,5-diazafluoren)-9-ylidene)methyl)arylenes. // *Chemistry for sustainable development*. – 2024. – Vol. 32. – № 4. – P. 548-555. – DOI: 10.15372/CSD2024589. **IF = 0.4** (Web of Science 2026).
Русская версия: **Чешкина Д.С.**, Беккер К.С., Сони́на А.А., Казанцев М.С. Синтез и физико-химические свойства ((9*H*-(4,5-диазафлуорен)-9-илиден)метил)ариленов // *Химия в интересах устойчивого развития* – 2024. – Т. 32. – № 4. – С. 566-574. – DOI: 10.15372/KhUR2024589.
4. **Cheshkina D. S.**, Becker C. S., Sonina A. A., Trul A. A., Koskin I. P., Trukhanov V. A., Shundrina I. K., Paraschuk D. Y., Kazantsev M. S. Aryl-Diazafluoren(on)es for Organic Optoelectronics: Toward Air-Stable *N*-type OFETs and Gas Sensors. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2025. – Vol. 17. – № 37. – P. 52403-52415. – DOI: 10.1021/acsami.5c11469. **IF = 8.5** (Web of Science 2026).
5. Сони́на А. А., **Чешкина Д. С.**, Беккер К. С., Коскин И. П., Казанцев М. С. Синтез, кристаллическая структура и оптоэлектронные свойства 2,7-бис(бензо[*b*]тиофен-2-ил)-4,5-диазафлуорен-9-она. // *Журнал структурной химии*. – 2026. – Т. 67. – № 5. – С. 166362. – DOI: 10.26902/JSC_id166362. **IF = 1.5** (Web of Science 2026).

6. **Cheshkina D. S.**, Becker C. S., Sonina A. A., Kazantsev M. S. Knoevenagel condensation of 4,5- and 1,8-diazafluorenes. // Beilstein Journal of Organic Chemistry. – 2026. – Vol. 22. – P. 803-812. – DOI: 10.3762/bjoc.22.62. **IF = 2.7** (Web of Science 2026).

Материал представлен на конференциях:

1. **Cheshkina D. S.**, Becker Ch. S., Kazantsev, M. S. Synthesis of diazafluorenylidene derivatives // 9th International Fall School on Organic Electronics (IFSOE-2023), 15-19 октября 2023, г. Москва. Сборник тезисов, С. 47.

2. **Чешкина Д. С.**, Мельникова-Беккер К. С., Казанцев М. С. Диазафлуоренилиденовые производные: синтез и физико-химические свойства // Всероссийская молодежная научная школа-конференция «Актуальные проблемы органической химии» (АПОХ – 2024); 15-21 марта 2024, п. Шерегеш. Сборник тезисов, С. 142.

3. **Cheshkina D. S.**, Becker Ch. S., Kazantsev M. S. Synthesis and optical properties of ((9*H*-diazafluoren)-9-ylidene)methyl)arylenes // 3rd International Symposium «Noncovalent interactions in synthesis, catalysis and engineering» (NCI-2024); 19-25 августа 2024, г. Новосибирск. Сборник тезисов, С. 114.

4. **Cheshkina D. S.**, Becker Ch. S., Kazantsev M. S. Synthesis and aggregation-induced emission of 1,4-bis((9*H*-diazafluoren-9-ylidene)methyl)phenylenes // 10th International Fall School on Organic Electronics (IFSOE-2024), 22-26 сентября 2024, г. Москва. Сборник тезисов, С. 59.

5. **Чешкина Д. С.**, Мельникова-Беккер К. С., Казанцев М. С. 1,8- и 4,5-Диазафлуоренилиденовые производные: синтез и физико-химические свойства // XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 07-12 окт. 2024, Федеральная территория «Сириус». Сборник тезисов, Т. 1. С. 605.

6. **Чешкина Д. С.**, Беккер К. С., Казанцев М. С. Диазафлуорены в реакциях конденсации // Всероссийская научная конференция «Современные проблемы органической химии» (СПОХ-2025), 18-22 августа 2025, г. Новосибирск. Сборник тезисов, С. 152.

7. **Cheshkina D. S.**, Becker Ch. S., Kazantsev M. S. Condensations of 4,5- and 1,8-Diazafluorenes // 11th International Fall School on Organic Electronics (IFSOE-2025), 21-25 сентября 2025, г. Москва. Сборник тезисов, С. 34.