

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)

На правах рукописи



Чешкина Дарья Сергеевна

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

1.4.3. Органическая химия (химические науки)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук,
Мельникова-Беккер Кристина Сергеевна

Новосибирск – 2026

Оглавление

Введение	4
ГЛАВА 1. Производные диазафлуоренов: синтез, химические свойства и области применения (литературный обзор)	11
1.1. Способы получения диазафлуорен-9-онов и диазафлуоренов	11
1.2. Реакции диазафлуорен-9-онов по карбонильной группе. Области применения образующихся производных	15
1.2.1. Взаимодействие с <i>N</i> -нуклеофилами	16
1.2.2. Ацилирование по Фриделю-Крафтсу	18
1.2.3. Взаимодействие с магни- и литийорганическими соединениями	19
1.2.4. Реакции конденсации	22
1.2.5. Восстановление карбонильной группы	24
1.3. Реакции диазафлуоренов по метиленовой группе. Области применения образующихся производных	25
1.3.1. Конденсация Кнёвенагеля	25
1.3.2. Алкилирование	27
1.4. Реакции производных диазафлуоренов и диазафлуоренонов по пиридиновым фрагментам. Области применения образующихся производных	27
1.4.1. Алкилирование диазафлуорен(он)ов	28
1.4.2. Реакции окисления диазафлуоренонов	29
1.4.3. Галогенирование диазафлуоренонов	30
Заключение	33
ГЛАВА 2. Синтез производных 1,8- и 4,5-диазафлуоренов	35
2.1. Синтез исходных 1,8- и 4,5-диазафлуоренов и 1,8- и 4,5-диазафлуоренонов	35
2.2. Синтез 1,8- и 4,5-диазафлуоренилиденовых производных. Конденсация Кнёвенагеля	37
2.2.1. Реакции конденсации в основных условиях	38
2.2.2. Реакции конденсации в кислотных условиях	40

2.2.3. Синтез бис-производных 1,8- и 4,5-диазафлуоренилидена, конденсация с кетонами	46
2.3. Синтез 2,7-диарилзамещенных производных 4,5-диазафлуорена	49
2.3.1. Синтез производных 2,7-диарил-4,5-диазафлуорен-9-она	50
2.3.2. Синтез 2,7-дифенил-4,5-диазафлуорена (P-DAF)	53
2.3.3. Синтез (2,7-дифенил-4,5-диазафлуорен-9-илиден)малононитрила (P-DAF-CN)	56
ГЛАВА 3. Физико-химические, оптоэлектронные и сенсорные свойства 4,5- и 1,8-диазафлуореновых производных.....	58
3.1. Данные рентгеноструктурного анализа	58
3.1.1. 1,8- и 4,5-Диазафлуоренилиденовые производные	58
3.1.2. 2,7-Диарилзамещенные производные 4,5-диазафлуорена.....	64
3.2. Оптические и оптоэлектронные свойства	66
3.2.1. 1,8- и 4,5-диазафлуоренилиденовые производные.....	66
3.2.2. 2,7-Диарилзамещенные производные 4,5-диазафлуорена.....	74
3.3. Координационные свойства производных 4,5-диазафлуорена.....	77
3.4. Практические приложения.....	83
ГЛАВА 4. Экспериментальная часть	86
Результаты и выводы	106
Список сокращений и условных обозначений	108
Список литературы.....	110
Приложения.....	123

Введение

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 [1-2]. 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 [3-5]. 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 [6].

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 [7].

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 [8-9]. 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 тяжёлыми металлами обладают

люминесценцией [10]. 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 [11-15] с последующим восстановлением карбонильной группы по реакции Кижнера-Вольфа [16]. 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 (гидроксиламином [17], арилгидразинами [18-19], ароматическими аминами [20-24], гидразином [21], α -аминокислотами [25]), с аренами (в качестве ацилирующего агента [26-31]), с металлоорганическими соединениями [32-34], а также в реакциях конденсации (в качестве карбонильной компоненты [35-43]). Химия диазафлуоренов преимущественно представлена реакциями по 9-му положению: реакции конденсации [44-46], взаимодействие с алкилгалогенидами [47-52] и окисление до диазафлуорен-9-онов [53-54]. Модификация по пиридиновым фрагментам представлена реакциями *N*-алкилирования диазафлуоренов и диазафлуорен-9-онов [54-55], а также окислением диазафлуорен-9-онов до *N*-оксидов [54, 56] и галогенированием в жестких условиях [57]. При этом примеры, иллюстрирующие химические свойства 1,8-диазафлуорена, практически отсутствуют.

Синтезированные производные 4,5-диазафлуорена преимущественно востребованы в качестве лигандов в координационной химии [38-40, 44-45, 49, 52]. Также представлены немногочисленные применения в качестве противоопухолевых [46-47] и антибактериальных [24] агентов в медицинской химии. Производные 1,8-диазафлуорена малоизучены, однако отмечена возможность их применения в криминалистике в методе визуализации отпечатков пальцев [58-59], а также в качестве аналога противовирусного препарата – тилорона [60]. Имеются отдельные примеры использования спиропроизводных 4,5-диазафлуорена в качестве матрицы в синих фосфоресцирующих OLED [33-34], а также 4,5-диазафлуоренилиденов с объемными заместителями в 9-м положении в качестве молекулярных переключателей и функциональных материалов на их основе [43, 61]. Для 9-цианометилидензамещенных производных 4,5-диазафлуорена показана агрегационно-индуцируемая люминесценция [37], что также делает их востребованными в органической оптоэлектронике.

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. Продемонстрировано, 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 кратное 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. Продемонстрирована 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 АЕ; создан фотолюминесцентный материал на основе цинка (II) с 1,4-бис((9*H*-(4,5-диазафлуорен)-9-илиден)метил)бензолом, 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 АЕ, 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 не кислые 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 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.

Объем и структура работы. Работа изложена на 126 страницах машинописного текста, содержит 45 схем, 33 рисунка и 7 таблиц. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов в двух главах (органический синтез и физико-химические исследования), экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы (141 источник) и трёх приложений (стр. 123–126).

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю – к.х.н. Мельниковой-Беккер Кристине Сергеевне за переданные знания и опыт, обучение основам органического синтеза, всестороннюю помощь и поддержку на протяжении всего научного пути. Автор выражает глубокую признательность заведующему лаборатории органической электроники – д.х.н. Казанцеву Максиму Сергеевичу за постоянное внимание к работе, ценные советы, неоценимый вклад в развитие научных интересов автора и привитый интерес к органической электронике, а также за помощь в

изучении физико-химических, оптоэлектронных свойств и изготовления устройств на основе синтезированных веществ. Автор признателен коллегам ЛОЭ НИОХ СО РАН за дружественную атмосферу и помощь, в частности, к.х.н. Сониной Алине Александровне за проведение и интерпретацию рентгеноструктурного анализа; к.х.н. Коскину Игорю Павловичу за проведение квантово-химических расчетов; Куимову Анатолию Дмитриевичу за обучение оптической спектроскопии и Толкачеву Егору Дмитриевичу за ценные советы и поддержку.

Автор благодарит сотрудников химического исследовательского центра коллективного пользования НИОХ СО РАН за проведение спектральных и аналитических измерений, в частности, Ломанович Алену Владимировну за регистрацию спектров ЯМР; Шундрину Инну Казимировну за проведение измерений термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии; сотрудников ЛАС НИОХ СО РАН за советы и дискуссии; а также сотрудника ИСПМ РАН – Труля Аскольда Альбертовича за исследование сенсорного отклика ОПТ.

Отдельные самые тёплые и сердечные слова благодарности автор выражает родным и близким людям: маме и папе, братьям и сёстрам, тётям и дядям, Малеевой Ольге, Язиковой Анастасии, Афимченко Никите и Белых Никите за постоянную поддержку, веру и заботу на протяжении всего пути.

ГЛАВА 1. Производные диазафлуоренов: синтез, химические свойства и области применения (литературный обзор)

1.1. Способы получения диазафлуорен-9-онов и диазафлуоренов

Первый синтез 1,5-, 1,8- и 4,5-диазафлуоренов (**daf**) был описан в 1950 году и представлял собой восстановление карбонильной группы соответствующих диазафлуоренонов по реакции Кижнера-Вольфа (схема 1) [16]. 1,5-, 1,8- и 4,5-диазафлуорен-9-оны (**dafo**), в свою очередь, были получены окислением замещенных 1,7-, 4,7- и 1,10-фенантролинов (**phen**) смесью серной и азотной кислот с последующей щелочной обработкой промежуточно образующихся дикетонов **1–3** (схема 1). Данный способ получения диазафлуорен(он)ов остается практически единственным и на сегодняшний день.

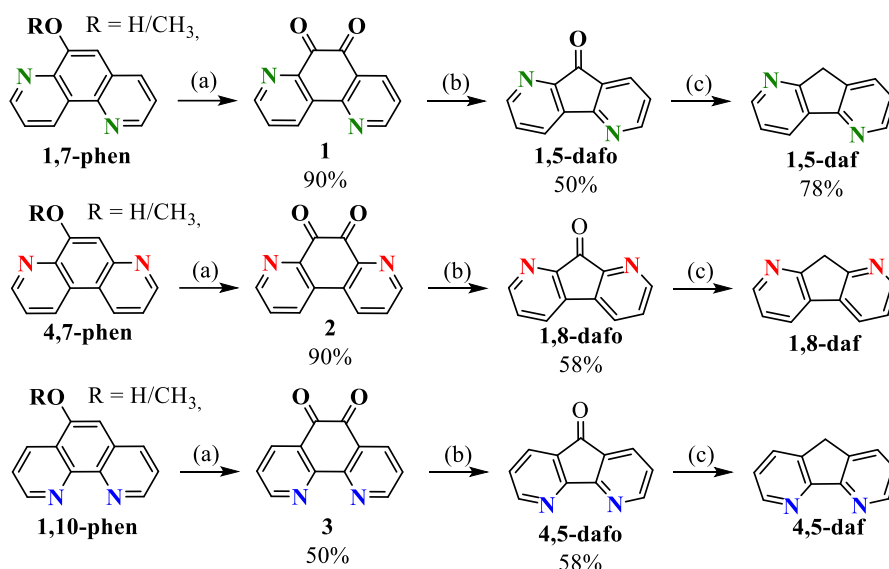


Схема 1. (a) HNO_3 , H_2SO_4 (b) $NaOH$; (c) $N_2H_4 \cdot H_2O$, KOH , этиленгликоль.

Другие подходы к синтезу диазафлуореновых производных, исключая окисление фенантролинов, представлены всего тремя примерами (схема 2): 1) обработка гидроксидом натрия 5-нитро-1,10-фенантролина (**4**) с образованием 4,5-диазафлуорен-9-она (**4,5-dafo**) (выход 30-62%) [62]; 2) взаимодействие (+)-пинокарвон оксима (**5**) с 2-морфолиноциклопент-2-еноном (**6**) и $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, приводящее к хиральному производному 4,5-диазафлуорена **7** с выходом 17% [53]; 3) двухстадийный синтез 9-(1,3-дифенил-2-пропинилиден)-3,6-диметил-4,5-диазафлуорена (**10**) из 6,6'-диметил-2,2'-бипиридин-3,3'-диола (**8**) с выходом 65% [63]. При этом попытка конструирования диазафлуоренового производного **12** посредством внутримолекулярной циклизации соединения **11** (схема 2, пример 4) не увенчалась успехом [64].

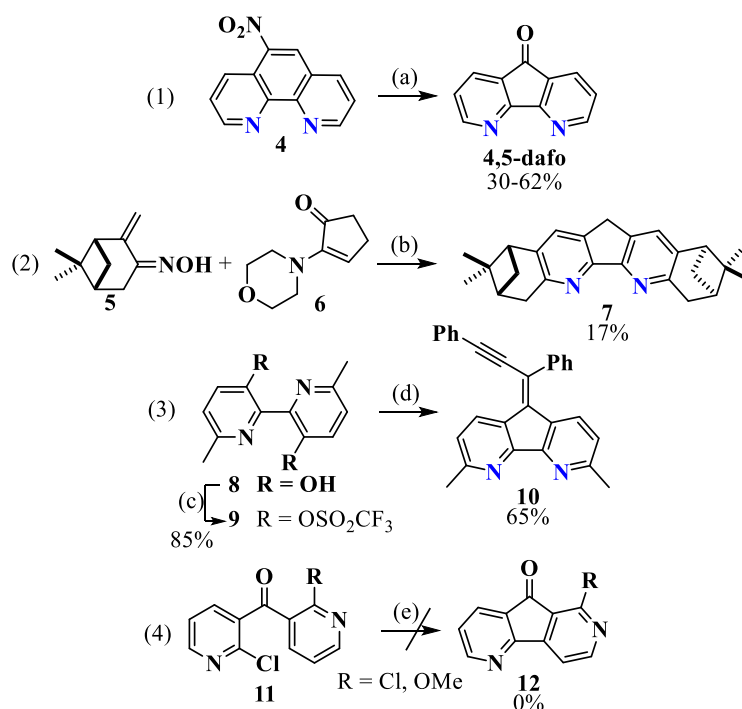


Схема 2. (a) NaOH; (b) FeCl₃·6H₂O; *n*-ксилол; (c) (CF₃SO₂)₂O, CH₂Cl₂; (d) фенилацетилен, PdCl₂(PPh₃)₂, ДМФА; (e) Pd(OAc)₂, (циклогексил)₃P, ДМФА, K₂CO₃.

Поскольку на сегодняшний день восстановление карбонильной группы **dafo** остается практически единственным методом получения диазафлуоренов (**daf**), далее будут рассматриваться способы окисления замещенных и незамещенных фенантролинов до промежуточных дикетонов (**1–3**) или напрямую до целевых кетонов (**dafo**). Схема 3 отображает общее представление о способах окисления, продуктах и максимальных выходах реакций на примере 1,10-фенантролина (**1,10-phen**).

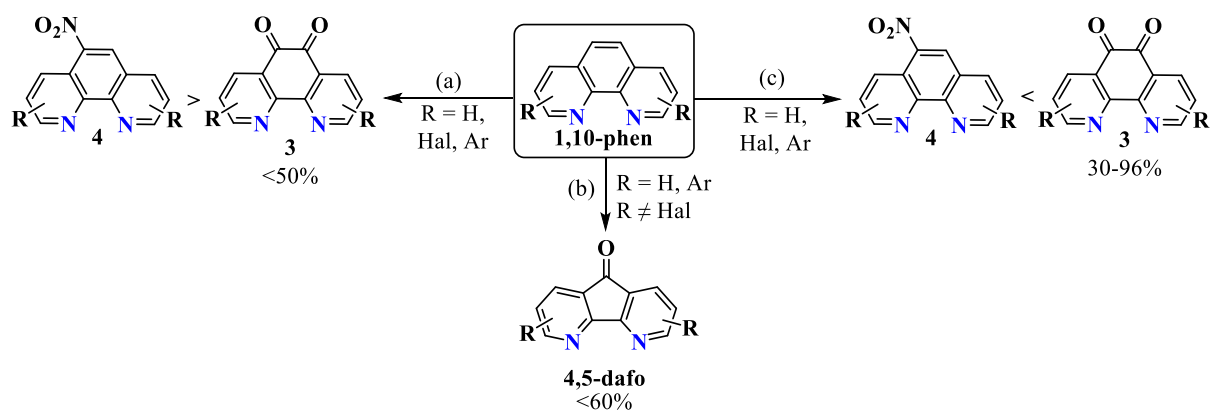


Схема 3. (a) HNO₃(к), H₂SO₄(к), KMnO₄, KOH; (c) HNO₃(к), H₂SO₄(к), KBr или Br₂.

Наиболее изученным и часто синтезируемым из всего диазафлуоренонового ряда является **4,5-dafo**, что обусловлено коммерческой доступностью исходного 1,10-фенантролина (**1,10-phen**) и возможностью его окисления без введения электронодонорных заместителей в 5-е положение. В связи с этим количество работ, посвященных оптимизации

синтеза **4,5-dafo** и введению различных заместителей в его структуру, на порядки выше, чем для других представителей диазафлуорен(он)ов. Далее представлена хронологическая последовательность изменения протоколов окисления **1,10-phen** и его замещенных производных, а также некоторых других менее изученных фенантролинов.

В наиболее раннем исследовании [65] сообщалось о попытках окисления 1,7- и 4,7-фенантролинов (**1,7-** и **4,7-dafo**) до дикетонов **1** и **2** различными окислителями, включая оксид селена (IV), оксид ванадия (V), иодноватую, иодную, хромовую кислоты, а также пероксид водорода в щелочной среде, однако образования продуктов **1** и **2** во всех случаях не наблюдалось. Впервые 1,10-фенантролин-5,6-дион (**3**) был обнаружен в качестве побочного продукта нитрования **1,10-phen** с выходом около 1% [66]. Из этого факта следует, что образование нитропроизводных при использовании нитрующей смеси неизбежно, а выходы целевых дикетонов будут низкими (схема 3а). Позднее авторы работ [16, 55] показали, что присутствие электронодонорных заместителей (например, -OH, -OCH₃, -NH₂) в 5- или 6-м положениях 1,7- и 4,7-фенантролинов значительно облегчает их окисление смесью серной и азотной кислот и позволяет получать дикетоны **1** и **2**, необходимые для последующего получения **dafo**, с большими выходами (до 90%) по сравнению с незамещенными фенантролинами.

В 1973 году был предложен альтернативный окислитель 1,10-фенантролина (**1,10-phen**) – перманганат калия в щелочной среде [67], позволивший получить **4,5-dafo** напрямую с выходом в 20%, минуя стадию выделения дикетона **3** (схема 3b). В 1977 году эти условия были применены для окисления других фенантролинов [68]. Однако выходы продуктов окисления в большинстве случаев не превышали 30%, за исключением 4,5-диазафлуорен-9-она (**4,5-dafo**), полученного с выходом 55%. При этом в данной работе также было показано, что прямое окисление 4,7-фенантролина или 5-метокси-4,7-фенантролина (**4,7-phen**) перманганатом калия в щелочной среде приводит к образованию **1,8-dafo** с выходами лишь 2% и 7% соответственно. В то же время щелочная обработка предварительно синтезированного дикетона **2** позволяет получать 1,8-диазафлуорен-9-он (**1,8-dafo**) с выходом 32%, из чего следует, что использование перманганата калия для окисления **4,7-phen** нецелесообразно. Действительно, в литературе представлен лишь единичный пример успешного окисления 1,3-дифенил-4,7-фенантролина перманганатом калия в присутствии KOH до 2,4-дифенил-1,8-диазафлуорен-9-она с выходом в 36% [69], в остальных случаях **1,8-dafo** и его производные получают через стадию образования дикетона **2** с использованием смеси серной и азотной кислот с его последующей щелочной обработкой [14-15]. Также следует упомянуть, что до сих пор выходы продуктов окисления

незамещенных фенантролинов при использовании перманганата калия не превышали 60% [44], однако даже таких результатов окисления можно добиться, как отмечают авторы, лишь при медленном добавлении горячего раствора KMnO_4 к щелочным растворам фенантролинов. Кроме того, данный метод неприменим для фенантролинов, содержащих в пиридиновых фрагментах чувствительные к щелочным условиям заместители, такие как хлор или бром [70].

Поскольку использование нитрующей смеси сопровождалось образованием нитропроизводных и приводило к невысоким выходам продуктов окисления, в 1992 году для подавления побочного нитрования было предложено добавлять бромид калия к смеси $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ при окислении замещенного **1,10-phen** [71]. Предполагается, что бромид-ион окисляется до брома, который выступает более мягким окислителем для ароматического центрального кольца фенантролинов и конкурирует с нитрующим агентом. Такой подход позволил авторам работы не только минимизировать образование нитропроизводного, но и значительно повысить выход замещенного дикетона **3** до 86% (схема 3с).

К настоящему времени в литературе представлено более 200 работ с использованием модифицированной методики окисления (с добавлением KBr) замещенного и незамещенного 1,10-фенантролина (**1,10-phen**) до дикетона **3**. Однако несмотря на идентичность используемых методик, выходы продукта окисления варьируются в широком диапазоне – от 30% до 96% (например, 30% [11], 45% [12], 65% [13], 96% [72]). Такой значительный разброс связан со сложностью воспроизведения условий реакции, на которые влияют множество факторов: 1) количество и концентрация реагирующих веществ; 2) порядок смешения веществ; 3) температурный режим; 4) время реакции; 5) наличие заместителей в различных положениях фенантролинов. Позднее было предложено заменить бромид калия молекулярным бромом, что позволило сузить диапазон выхода продукта окисления **3** до 67-72% (схема 3с) [73]. Примечательно, что систематическое исследование влияния параметров реакции (температуры, времени, количества окислителя) проведено лишь для моно- и дибромзамещенных 1,10-фенантролинов [74]. При этом этап декарбонилирования дикетонов до соответствующих **dafo** детально не изучался. Тем не менее, несмотря на наличие альтернативы окислителя в виде перманганата калия, применимой лишь для некоторых фенантролинов, именно метод окисления с добавкой бромид/брома к нитрующей смеси остается основным для синтеза различных замещенных и незамещенных дикетонов **1–3** и соответствующих **dafo**.

Таким образом, на основе анализа литературных данных по синтезу замещенных и незамещенных диазафлуорен(он)ов, можно сделать следующие основные выводы:

1) Восстановление карбонильной группы диазафлуоренонов – единственный эффективный способ получения диазафлуоренов;

2) Наличие заместителей, обладающих положительным мезомерным эффектом (например, -ОН, -ОСН₃, -NH₂), в 5- и 6-положениях фенантролинов облегчает их окисление до соответствующих дикетонов и диазафлуорен-9-онов;

3) Метод окисления перманганатом калия в щелочной среде позволяет получать диазафлуорен-9-оны напрямую, но неприменим для окисления галогензамещенных фенантролинов и часто дает низкие выходы для 1,7- и 4,7-фенантролинов;

4) При окислении нитрующей смесью (HNO₃/H₂SO₄) необходимо добавление бромида калия или молекулярного брома для подавления конкурирующего нитрования, однако процесс требует строгого контроля температуры и времени проведения реакции. Этот метод является универсальным для синтеза различных замещенных и незамещенных дикетонов **1–3**.

1.2. Реакции диазафлуорен-9-онов по карбонильной группе. Области применения образующихся производных

Данный раздел посвящен химическим свойствам диазафлуорен-9-онов (**dafo**), которые, как показано в разделе 1.1, являются предшественниками для всего ряда диазафлуоренов (**daf**). В связи с этим, объем литературных данных, посвященных способам модификации **dafo** по 9-му положению, значительно превышает количество работ, изучающих свойства **daf**. Наличие карбонильной группы в структуре диазафлуорен-9-онов позволяет получать разнообразные производные (схема 4) и является основным методом функционализации диазафлуоренового остова в 9-м положении. Поэтому логичным представляется рассмотрение в первую очередь химических свойств диазафлуоренонов (**dafo**) как кетонов. Схема 4 иллюстрирует основные и наиболее распространенные в литературных источниках способы модификации карбонильной группы **dafo**, приводящие к образованию: (а) азотистых производных диазафлуоренов; (b) 9,9-диарилзамещенных производных диазафлуоренов; (с) третичных спиртов; (d) диазафлуоренилиденовых структур; (е) восстановленных диазафлуоренов.

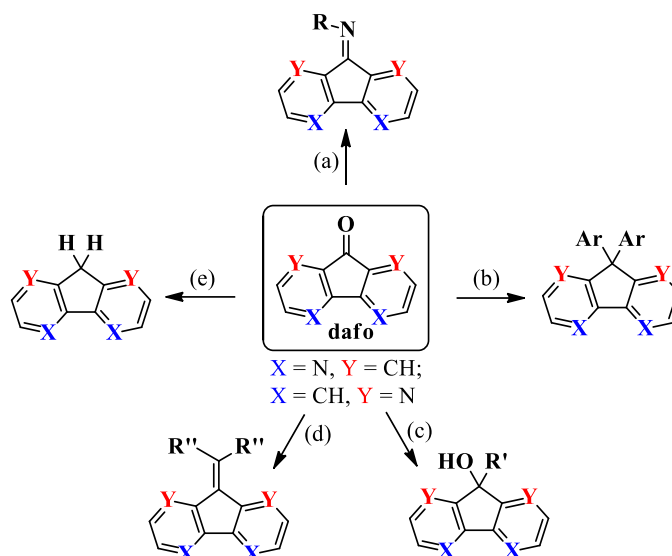


Схема 4. Способы модификации диазафлуоренов по 9-му положению.

В данном разделе основное внимание уделено превращениям и возможностям применения 4,5-диазафлуорен-9-она (**4,5-dafo**), как наиболее изученного представителя ряда диазафлуоренов. Примеры превращений 1,8-диазафлуорен-9-она (**1,8-dafo**) или других **dafo** приводятся выборочно, в соответствии с их упоминанием в литературе и для иллюстрации общих закономерностей.

Для наглядности и упрощения отображения на представленных ниже схемах раздела 1.2 изображены незамещенные по пиридиновым фрагментам диазафлуорен-9-оны, поскольку наличие заместителей в положениях 1–8 **dafo** не влияет на протекание рассматриваемых реакций по карбонильной группе. Однако следует подчеркнуть, что представленные методы модификаций в большинстве случаев применимы и к замещенным субстратам. Более детальное рассмотрение способов функционализации пиридиновых колец диазафлуорен(он)ов будет приведено в разделе 1.4 литературного обзора.

1.2.1. Взаимодействие с *N*-нуклеофилами

В литературе представлено около 20 работ с примерами классического взаимодействия кетогруппы **4,5-dafo** с соединениями типа $R-NH_2$, в результате которых образуются азотистые производные карбонильных соединений (схема 5). Данные превращения, в зависимости от R , приводят к образованию соединений **13–19**, которые находят применение в качестве лигандов в координационной химии, а также в качестве биологически активных соединений и люминофоров.

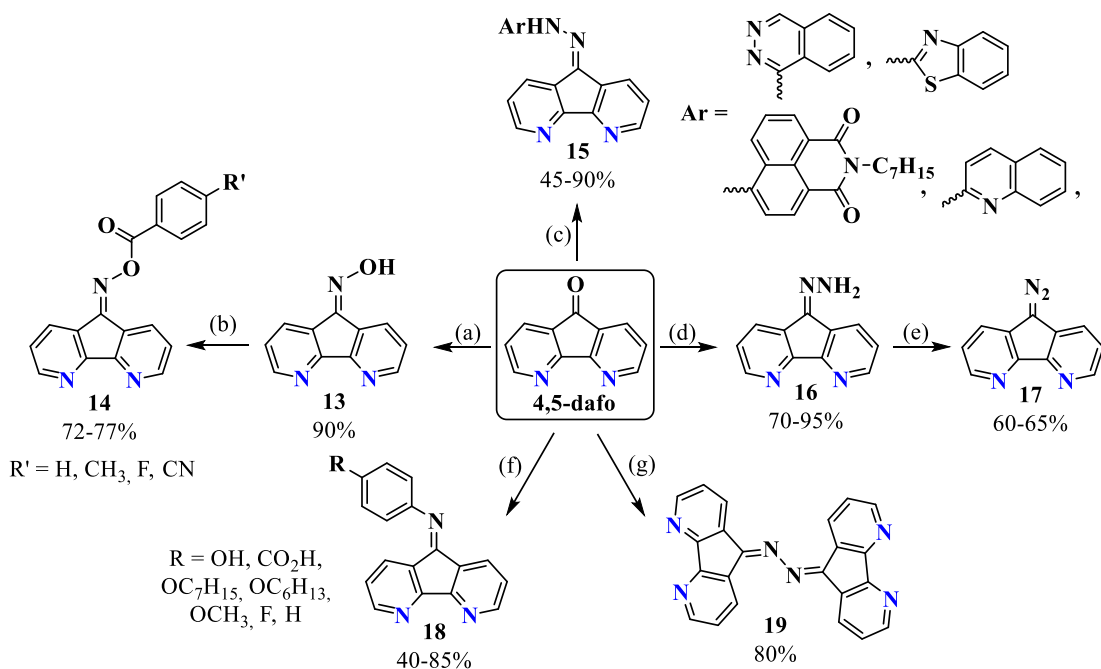


Схема 5. (a) $\text{NH}_2\text{OH HCl}$, Py ; (b) NaH , ТГФ, 4- R-PhOCl ; (c) ArNHNH_2 , растворитель; (d) $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, AcOH или EtOH ; (e) HgO , KOH ; (f) ArNH_2 , растворитель; (g) $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, AcOH .

Так, взаимодействие 4,5-диазафлуорен-9-она (**4,5-dafo**) с гидроксиламином приводит к образованию оксима **13**, являющегося предшественником для синтеза фотоактивных эфиров оксима **4,5-dafo** (схема 5a,b). Показано, что эфиры оксима **14** обладают способностью к расщеплению ДНК под действием света [17].

При действии арилгидразинов или гидразина на **4,5-dafo** с высокими выходами образуются соответствующие арилгидразоны **15** [18-19] и гидразон **16** [21, 75-77] (схема 5c,d). Получаемые арилгидразоны **15** преимущественно применяются в качестве хемосенсоров для обнаружения цианид-аниона [18], а также катионов Fe^{3+} и Co^{2+} [19]. Гидразон **16**, в свою очередь, способен выступать лигандом в координационной химии [21, 75-77] или использоваться для последующей модификации, например, до диазосоединения **17** (схема 5e) [75, 78]. При этом диазодиазфлуорены, образующиеся при окислении соответствующих гидразонов, используются для синтеза диазафлуоренилиденовых производных или карбенов (раздел 1.2.4).

Как и другие карбонильные соединения, **4,5-dafo** способен вступать во взаимодействия с ароматическими аминами с образованием иминов **18** (схема 5f) [20-24]. На основе синтезированных оснований Шиффа **18** получены моно- и биядерные комплексы рутения (II), демонстрирующие практическую значимость: они применяются в качестве мономеров для синтеза функциональных полимеров [22-23], а также проявляют антибактериальную активность [24].

Реакция 4,5-диазафлуорен-9-она (**4,5-dafo**) с гидразином в условиях избытка кетона приводит к образованию азина **19** [21] (схема 5g), представляющего интерес как мостиковый лиганд для биядерных комплексов [79] или предшественник стерически затрудненных полициклических систем [80]. Также продемонстрирована возможность его использования в катализе [81].

Отдельного внимания заслуживает 1,8-диазафлуорен-9-он (**1,8-dafo**), карбонильная группа которого также вступает во взаимодействие с *N*-нуклеофилами. Наиболее значимой с практической точки зрения является его реакция с α -аминокислотами, в частности, с аланином, приводящая к образованию окрашенного и флуоресцирующего продукта **20** (схема 6) [25]. Данное взаимодействие лежит в основе широко применяемого в криминалистике метода визуализации отпечатков пальцев [58-59].

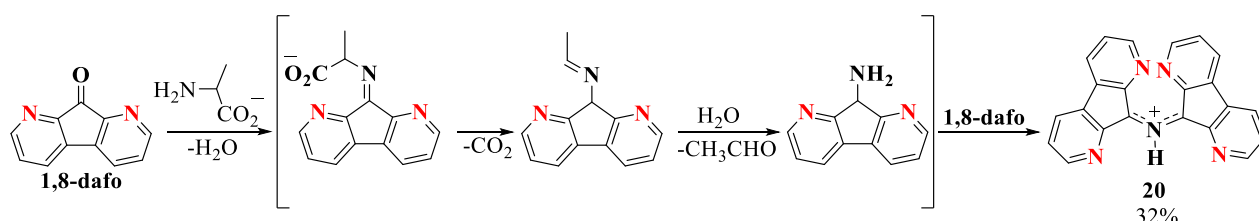


Схема 6. Взаимодействие 1,8-диазафлуорен-9-она (**1,8-dafo**) с аланином.

1.2.2. Ацилирование по Фриделю-Крафтсу

Помимо взаимодействия с нуклеофилами, карбонильная группа 4,5-диазафлуорен-9-она (**4,5-dafo**) способна участвовать в реакциях электрофильного ароматического замещения (S_EAr). В присутствии кислот Льюиса ($ZnCl_2$) или сильных протонных кислот ($MsOH/TfOH$) карбонильная группа превращается в активный электрофил, что позволяет ему выступать в качестве ацилирующего агента в реакции Фриделя-Крафтса с ароматами. В зависимости от структуры ароматического соединения, возможно образование двух типов продуктов реакции: 9,9-диарилзамещенных диазафлуоренов **21** или спиросоединений **22** (схема 7).

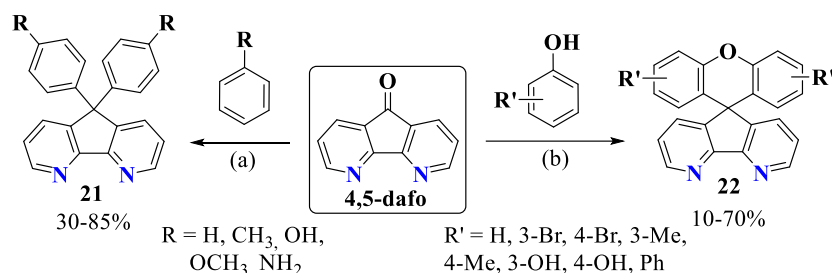


Схема 7. (a) Бензол или его производное, $ZnCl_2$, $HCl/MsOH/TfOH/H_2SO_4$; (b) замещенный фенол, $TfOH$.

Реакция **4,5-dafo** с бензолом или его производными [26], фенолом [27-29], анилином [26], а также карбазолом [30-31] протекает по 4-му положению относительно электронодонорного заместителя и приводит к 9,9-диарильным производным **21** (схема 7а). Полученные соединения и их комплексы с серебром протестированы на биологическую активность, в частности, обнаружена противораковая активность некоторых комплексных соединений [26]. Кроме того, 9,9-диарилзамещенные производные диазафлуоренов **21** используются в качестве мономеров для термостабильных полимеров [28-29], а также в качестве лигандов в фосфоресцирующих комплексах рения для OLED [27].

При взаимодействии кетона **4,5-dafo** с замещенными в 4-м положении фенолами реакция Фриделя-Крафтса протекает в *орто*-положение относительно гидроксильной группы и сопровождается последующей внутримолекулярной циклизацией. Это приводит к образованию спиросоединений **22**, в которых диазафлуореновый фрагмент соединен через 9-й атом углерода с гетероциклической системой, например, ксантеном (схема 7b) [82-84]. Спиропроизводные диазафлуорена **22** представляют интерес в качестве функциональных материалов для органической электроники, например, в OLED-устройствах [82].

1.2.3. Взаимодействие с магний- и литийорганическими соединениями

Как и другие карбонильные соединения, **4,5-dafo** вступает в реакции нуклеофильного присоединения с литий- и магнийорганическими реагентами с образованием третичных спиртов **23** (схема 8). Соединения **23** могут быть выделены как целевые продукты, однако чаще они выступают в роли интермедиатов для синтеза 9,9-диарилзамещенных производных **24** или спиросоединений **25**, дополняя рассмотренные в разделе 1.2.2 методы.

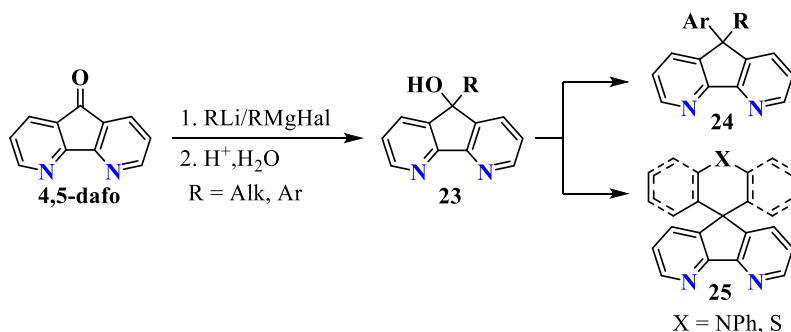


Схема 8. Общая схема взаимодействия диазафлуоренонов с литий и магнийорганическими соединениями.

Литийорганические реагенты, генерируемые чаще всего *in situ* из галогенаренов под действием *n*-BuLi, взаимодействуют с **4,5-dafo** с образованием 9-гидроксипроизводных **27**, **29**, **31**, **34** (схема 9). Единственный пример выделения и исследования третичного спирта **29**

(схема 9b) для получения координационных соединений описан в работе [85]. В остальных случаях гидроксильные производные описаны как промежуточные вещества. Так, соединение **27** (схема 9a) использовано для синтеза макроциклического олигомера, выступающего матрицей для синих фосфоресцирующих органических светодиодов [32]. Аналогичную функцию выполняют спиропроизводные **32**, **35** и **38**, полученные из спиртов **31**, **34**, **37** через внутримолекулярную циклизацию по Фриделю-Крафтсу [33-34].

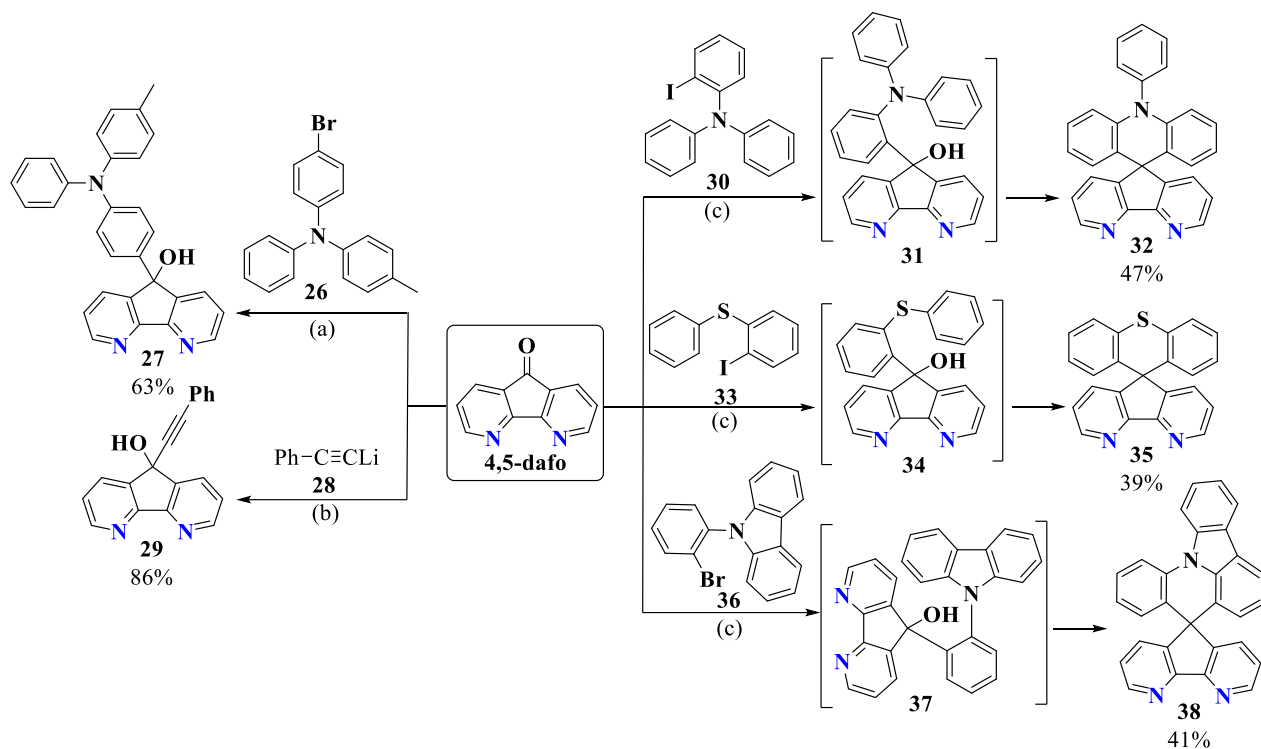


Схема 9. (a) **26**, *n*-BuLi, ТГФ; (b) **28**, ТГФ; (c) **30/33/36**, *n*-BuLi, ТГФ, затем MsOH, 1,2-дихлорбензол.

Реактивы Гриньяра **30**, **39**, **41**, **43** также взаимодействуют с **4,5-dafo**, образуя 9-гидрокси-9-арил(алкил)-4,5-диазафлуорены **31**, **40**, **42**, **44** (схема 10). Соединения **40** [22] и **42** [86] выделены как целевые продукты; в других случаях спирты **31** и **44** стали предшественниками спироциклических систем **32** и **45**, в которых диазафлуореновый фрагмент связан через 9-й атом углерода с трифениламином [87] или флуореном [88-91].

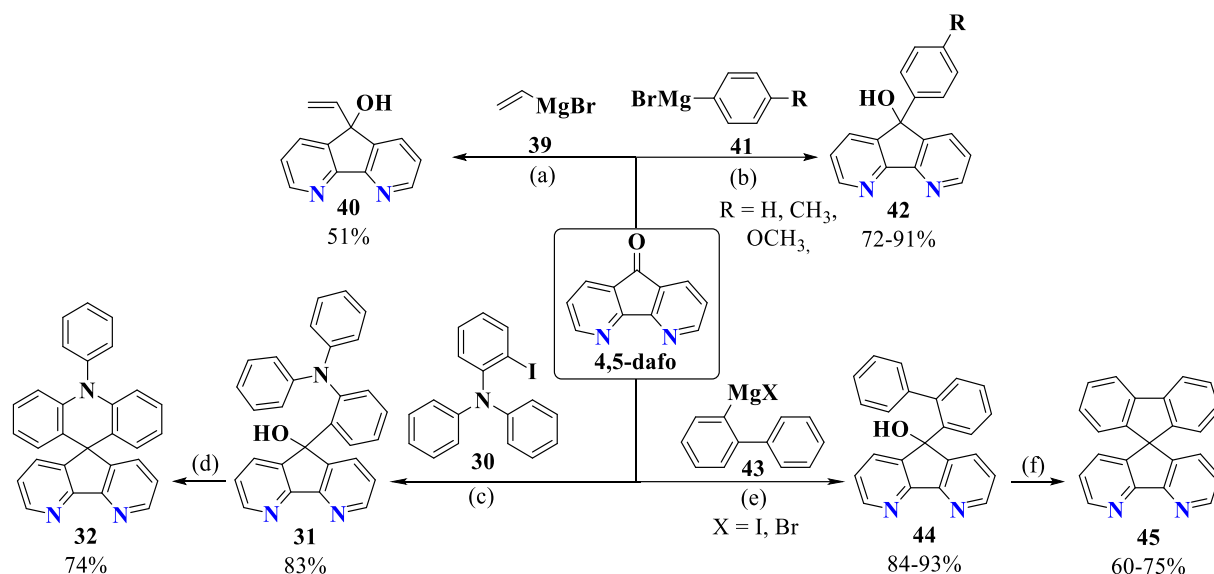


Схема 10. (a) **39**, ТГФ; (b) **41**, ТГФ; (c) **30**, *i*-PrMgCl·LiCl, ТГФ; (d) Реагент Итона ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} : \text{P}_2\text{O}_5 = 10 : 1$); **43**, Et_2O /ТГФ; (f) AcOH, H_2SO_4 или HCl.

Примечательно, что при синтезе одного и того же спироциклического соединения **32** из иодтрифениламина **30** использование магнийорганического реагента (*i*-PrMgCl·LiCl) с последующим применением реагента Итона для циклизации образующегося спирта **31** обеспечивает более высокий выход продукта (61% на две стадии) в сравнении с упомянутым выше методом с участием литийорганического соединения (32%) [33, 87].

Рассмотренные ранее примеры синтеза дополняют несколько источников, в которых упоминается реакция Фриделя-Крафтса 9-гидрокси-9-арилпроизводного 4,5-диазафлуорена **42** с трифениламином **46** или карбазолом **48**, приводящая к производным **47** и **49** соответственно (схема 11) [86, 92-94].

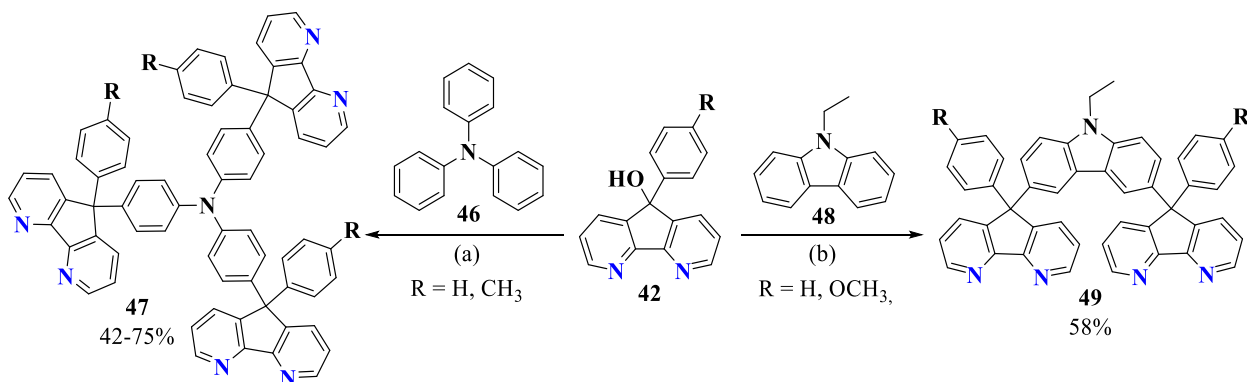


Схема 11. (a) **46**, AcOH/ H_2SO_4 ; (b) **48**, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$.

Таким образом, реакции с металлоорганическими реагентами являются важным методом функционализации карбонильной группы **4,5-dafone**, позволяющим получать

Для получения диазафлуорен-9-илиденовых производных из **dafo** используется несколько основных подходов, представленных на схеме 12. Классическим методом, основанным на взаимодействии **4,5-dafo** с активными метиленовыми компонентами **50**, является конденсация Кнёвенагеля (схема 12а) [35-37]. Данный метод позволяет вводить в 9-е положение диазафлуоренового остова электроноакцепторные заместители (например, дицианметиленовые). Образующиеся молекулы **51** обладают агрегационно-индуцируемой люминесценцией [37], что делает их востребованными в органической оптоэлектронике.

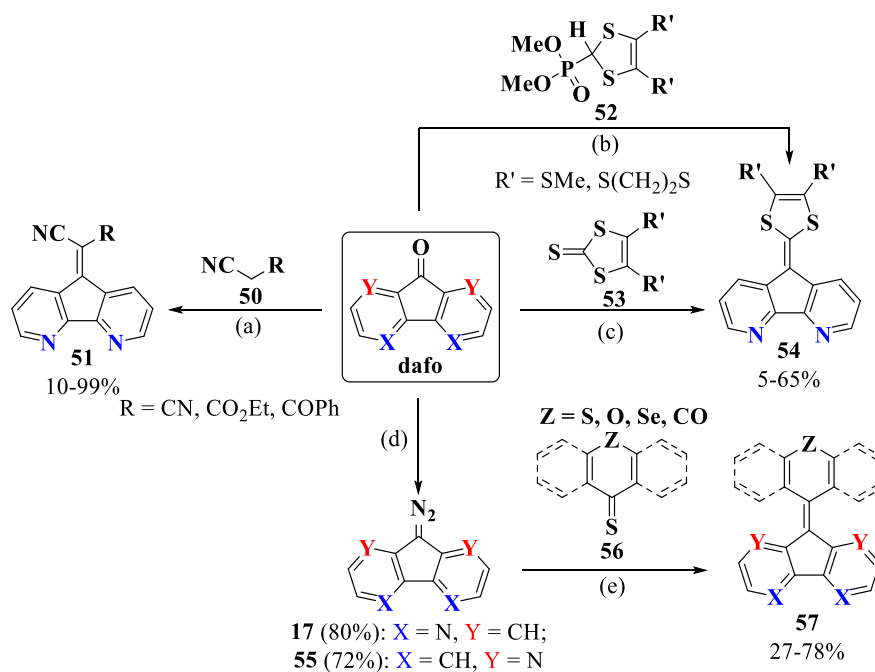


Схема 12. (а) **50**, пиперидин/ $\text{Cs}_2\text{CO}_3/\text{NH}_4\text{OAc}$, растворитель; (б) **52**, $n\text{-BuLi}$, ТГФ; (в) **53**, $P(\text{OAlk})_3$, растворитель; (д) TsNHNH_2 , затем NaOH ; **56**, PPh_3 , бензол/толуол.

Олефинирование представляет собой альтернативный путь к диазафлуоренилиденовым производным. Реакция Хорнера-Уодсворта-Эммонса с участием **4,5-dafo** и фосфонатных карбанионов, генерируемых из фосфонатов **52** в присутствии основания, приводит к целевым продуктам **54** (схема 12b) [38]. В литературе также приведены примеры взаимодействия кетона **4,5-dafo** с 1,3-дитиол-2-тионами **53** в присутствии триалкилфосфитов (схема 12c) [38-40]. В обоих случаях выходы продуктов **54** не превышают 65%, а полученные 4,5-диазафлуоренилиденовые производные **54** используются в качестве лигандов в координационной химии [38-40].

Для образования 1,8- и 4,5-диазафлуоренилиденовых производных, сопряженных по двойной связи в 9-м положении с полициклическими (ксантен, его гетероаналоги) или хиноидными (антрахинон, бензохинон) фрагментами, используется двухстадийный синтез. На первом этапе диазафлуореноны (**1,8-** и **4,5-dafo**) превращают в соответствующие диазосоединения **17** и **55** путем взаимодействия кетонов с тозилгидразином с последующей щелочной обработкой (схема 12d) [41]. Реакция Бартон-Келлога – взаимодействие диазосоединений **17** [41-43] или **55** [61, 80, 95-96] с тиокетонами **56** в присутствии трифенилфосфина – приводит к диазафлуоренилиденовым продуктам **57** с выходами 27–78% (схема 12e). Образующиеся молекулы **57** за счет наличия объемных заместителей в 9-м положении диазафлуоренового остова часто обладают такими свойствами, как механо- и термохромизм, что делает их перспективными для создания молекулярных переключателей и функциональных материалов на их основе [43, 61].

Диазопроизводные диазафлуоренов **17** и **55** представляют интерес не только в качестве предшественников диазафлуоренилиденовых структур **57**, но и как источники карбенов при фотолизе. В работах [97-99] изучены свойства карбенов 4,5-, 1,8- и 3,6-диазафлуоренов **58–60**, образующихся при облучении соответствующих диазосоединений (схема 13).

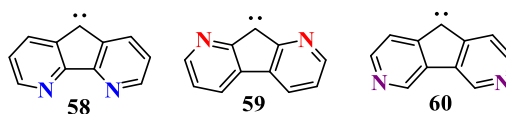


Схема 13. Структуры известных карбенов диазафлуоренов

Как и другие представители этого класса реакционноспособных интермедиатов, карбены диазафлуоренов **58–60** способны вступать в реакции внедрения по σ -связям (например, по связи О-Н при взаимодействии с метанолом) и [2+1]-циклоприсоединения к кратным связям с образованием циклопропановых фрагментов в 9-м положении диазафлуоренов. Схема 14 иллюстрирует примеры взаимодействия карбена 4,5-диазафлуорена **58** с метанолом, бензолом, а также алкенами **61** и **65** [97].

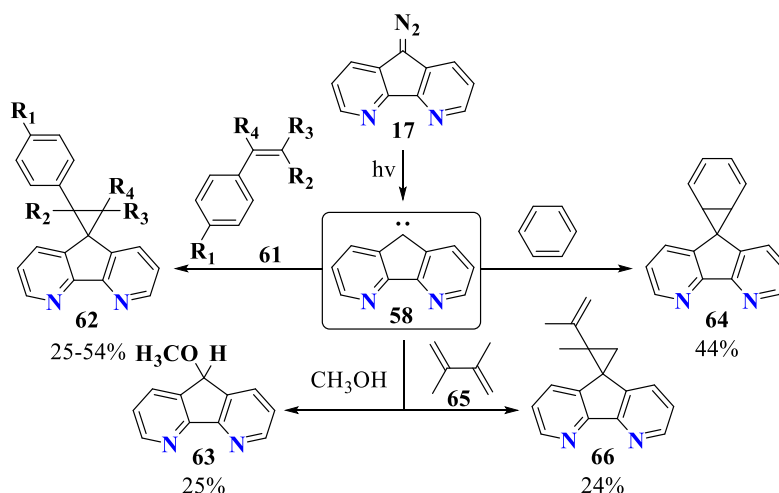


Схема 14. Химические свойства карбена 4,5-диазафлуорена **58**.

Возможность генерации карбенов открывает дополнительный путь функционализации 9-го положения диазафлуоренового остова, позволяющий получать новые производные, синтез которых другими методами был бы затруднен или невозможен.

1.2.5. Восстановление карбонильной группы

Карбонильная группа диазафлуоренонов (**dafo**) подвергается восстановлению, приводя к образованию диазафлуорен-9-олов (**67**) или непосредственно диазафлуоренов (**daf**) (схема 15).

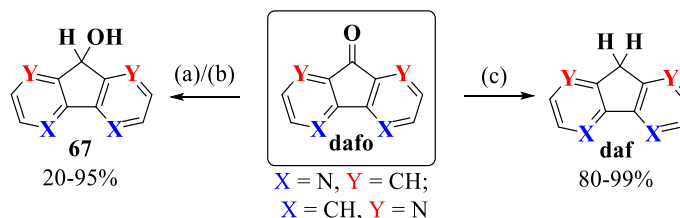


Схема 15. (a) NaBH_4 ; (b) $i\text{-PrOH}$, $\text{Al}(\text{O-}i\text{-Pr})_3$; (c) $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, KOH , этиленгликоль.

Наиболее распространенным методом получения диазафлуорен-9-олов (**67**) является использование боргидрида натрия, обеспечивающего выходы продуктов восстановления в диапазоне от 20 до 95% (схема 15a) [14, 100]. Альтернативой служит реакция Мейервейна-Пондорфа-Верлея с использованием изопропанола и изопропилата алюминия (схема 15b), однако в данном случае выход спиртов **67** составляет всего 25% [55]. Образующиеся соединения используют как лиганды, например, в комплексах меди(II) [55], либо для дальнейшего синтеза более сложных структур, аналогично вышеупомянутым примерам в разделе 1.2.3.

Единственным применяемым методом прямого восстановления карбонильной группы **dafo** до метиленовой с образованием **daf** является реакция Кижнера-Вольфа. Так, в работах [16, 101] показано, что обработка **dafo** гидразингидратом в присутствии щелочи

позволяет получать **daf** с количественными выходами (схема 15с). Данный подход получения диазафлуоренов остается основным и широко используемым в настоящее время, при этом о других типичных способах восстановления карбонильной группы диазафлуоренонов до метиленовой в литературе не упоминается.

1.3. Реакции диазафлуоренов по метиленовой группе. Области применения образующихся производных

Структурной особенностью диазафлуоренов (**daf**) является наличие метиленовой группы в 9-м положении, атомы водорода которой обладают повышенной С-Н кислотностью за счет электроноакцепторного влияния пиридиновых атомов азота. Благодаря этому свойству, диазафлуорены под действием оснований способны образовывать соответствующие карбанионы, последующее взаимодействие которых с электрофилами приводит либо к диазафлуоренилиденным структурам **68** (схема 16а), либо к 9,9-диалкилзамещенным производным **69** (схема 16б). Следует отметить, что, несмотря на предполагаемую зависимость кислотности от близости атомов азота к реакционному центру, систематических исследований величин рКа различных диазафлуоренов в литературе не представлено.

Помимо реакций с участием карбанионов, метиленовая группа **daf** может быть окислена обратно до карбонильной под действием оксида селена (IV) или перекисью водорода в уксусной кислоте, о чем свидетельствуют работы в этом направлении [53-54] (схема 16с).

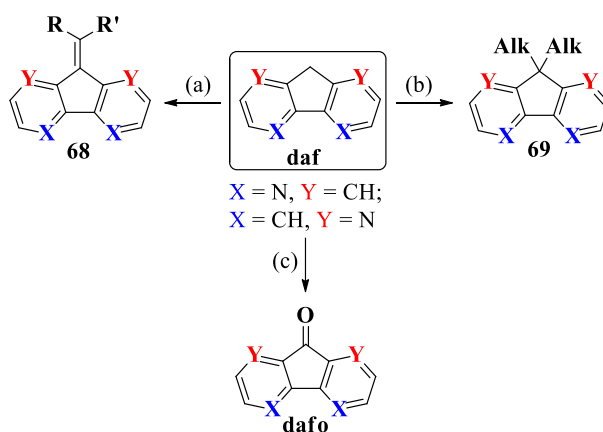


Схема 16. Основные пути модификаций диазафлуоренов.

1.3.1. Конденсация Кнёвенагеля

Благодаря повышенной С-Н кислотности метиленового мостика, **daf** способны выступать в роли активной метиленовой компоненты в реакциях конденсации Кнёвенагеля с различными карбонильными соединениями. Взаимодействие с ароматическими

альдегидами **70**, **72** и кетонами **74** приводит к образованию соответствующих диазафлуоренилиденовых продуктов **71**, **73**, **75**, **77** (схема 17).

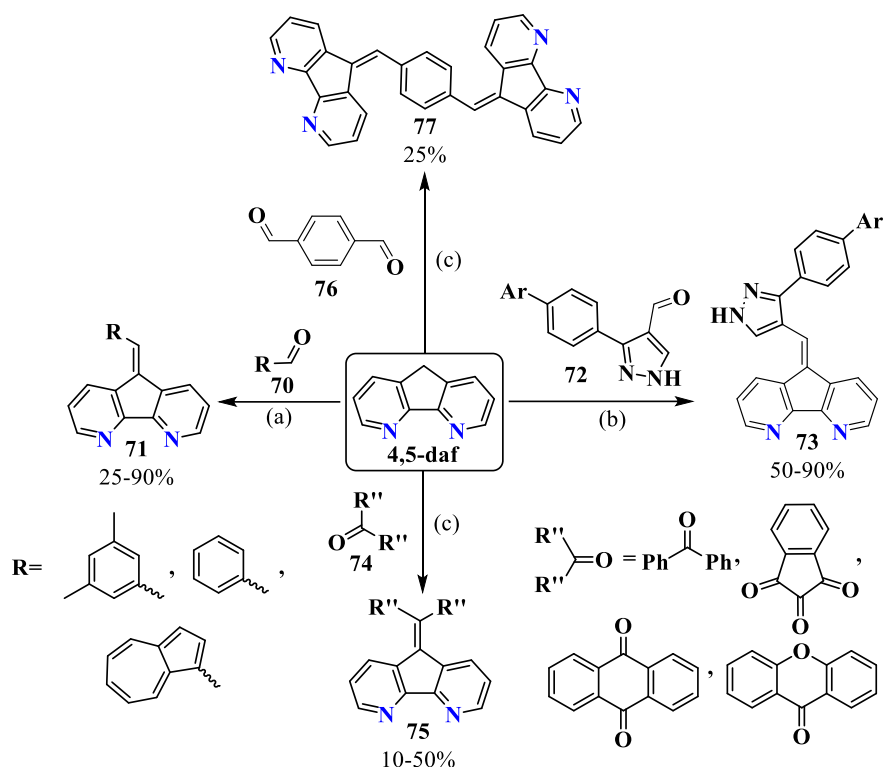


Схема 17. (a) **70**, KOH, BnOH или *n*-BuLi, ТГФ; (b) **72**, NH₄OAc, HOAc; (c) **74**, TiCl₄, Py.

Условия проведения реакций конденсации варьируются в зависимости от природы карбонильных соединений, вступающих в превращения. Для конденсации с альдегидами используются два подхода (схема 17): (a) основные условия – в присутствии KOH (выходы 80-90%) [44] или *n*-BuLi (выходы 25-35%) [45]; (b) кислотные условия – в присутствии AcOH (выходы 50-90%) [46]. Для проведения реакций конденсации с диальдегидом **76**, а также кетонами и хинонами **74** (схема 17c) используется система TiCl₄/Py, однако выходы продуктов **75** и **77** не превышают 50% [43, 102]. При этом следует отметить, что все имеющиеся в литературе примеры конденсации Кнёвенагеля представлены лишь для 4,5-диазафлуорена (**4,5-daf**) или его производных (соединения **75** и **77** являются производными 4,5-диазафлуорена–бис(нопинена), на схеме 17 приведено упрощенное изображение). Аналогичных исследований для 1,8-диазафлуорена в литературных источниках не было обнаружено.

Для 4,5-диазафлуоренилиденовых производных, получаемых конденсацией с альдегидами, характерна способность к комплексообразованию с такими ионами металлов, как Zn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ [44-45]. Некоторые представители проявляют биологическую активность, в частности способность связываться с теломерными участками ДНК, благодаря чему открывается возможность их применения в противоопухолевой терапии [46].

1.3.2. Алкилирование

Способность диазафлуоренов к образованию карбаниона под действием оснований позволяет вводить в 9-е положение различные алкильные и арильные заместители при взаимодействии с алкил/арилгалогенидами (схема 18).

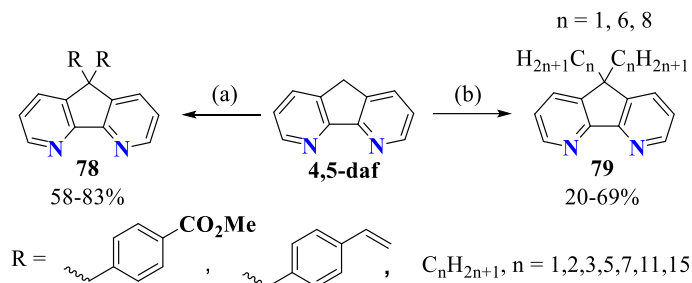


Схема 18. (a) NaOH, RHal, (PhCH₂)Et₃NCl, ДМСО; (b) *t*-BuOK, C_nH_{2n+1}Hal, ТГФ.

В литературе описаны две основные системы для проведения данного превращения для 4,5-диазафлуорена (4,5-daf). Первая основана на использовании NaOH в качестве основания в ДМСО в присутствии бензилтриэтиламмонийхлорида с образованием 9,9-диалкил(арил)замещенных производных 4,5-диазафлуорена **78** с выходами 58–83% (схема 19a) [47–48]. В остальных случаях реакцию с алкилгалогенидами проводили в присутствии *t*-BuOK в ТГФ, в результате чего продукты **79** образовывались с выходами 20–68% (схема 19b) [49–52].

Введение алкильных заместителей в структуру диазафлуоренов приводит к увеличению растворимости продуктов **78** и **79** в органических растворителях, что важно для использования в различных областях. Например, продемонстрирована возможность использования этих соединений в качестве лигандов в координационной химии [49, 52]. Кроме того, 9,9-диалкилзамещенные производные проявляют себя как селективные флуоресцентные сенсоры на катионы ртути(II) [51] и как перспективные противоопухолевые агенты, активность которых коррелирует с длиной алкильного заместителя [47]. Введение объемных алкильных групп также используется для регулирования морфологии тонких пленок в перовскитных солнечных элементах [48].

1.4. Реакции производных диазафлуоренов и диазафлуоренонов по пиридиновым фрагментам. Области применения образующихся производных

Структура диазафлуоренового остова включает два пиридиновых кольца, атомы азота которых обладают неподеленной электронной парой и способны вступать в реакции с электрофилами. Анализ литературных данных показывает, что примеры подобных реакций для диазафлуорен(он)ов немногочисленны, однако они могут быть разделены на две

основные категории. Первая включает реакции по атомам азота, куда можно отнести протонирование, алкилирование и окисление до *N*-оксидов. Вторая категория – реакции замещения в пиридиновых кольцах. Далее в соответствующих подразделах будут рассмотрены конкретные примеры таких превращений для различных диазафлуорен(он)ов, структуры которых изображены на схеме 19.

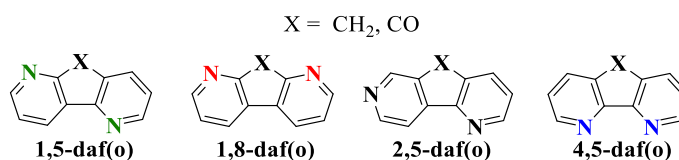


Схема 19. Структурные формулы диазафлуорен(он)ов.

1.4.1. Алкилирование диазафлуорен(он)ов

Подобно пиридинам, диазафлуорен(он)ы способны протонироваться сильными кислотами, такими как трифторметансульфоновая и хлорная, по атомам азота [103], а также алкилироваться при взаимодействии с алкилгалогенидами с образованием солей. В работах [54-55] показано, что при кипячении различных диазафлуорен(он)ов в бензоле с иодметаном во всех случаях происходит метилирование только по одному атому азота (схема 20). Образующийся пиридиниевый катион за счет сильного электроноакцепторного влияния дезактивирует второе пиридиновое кольцо диазафлуоренового остова, что препятствует дальнейшему алкилированию по второму атому азота.

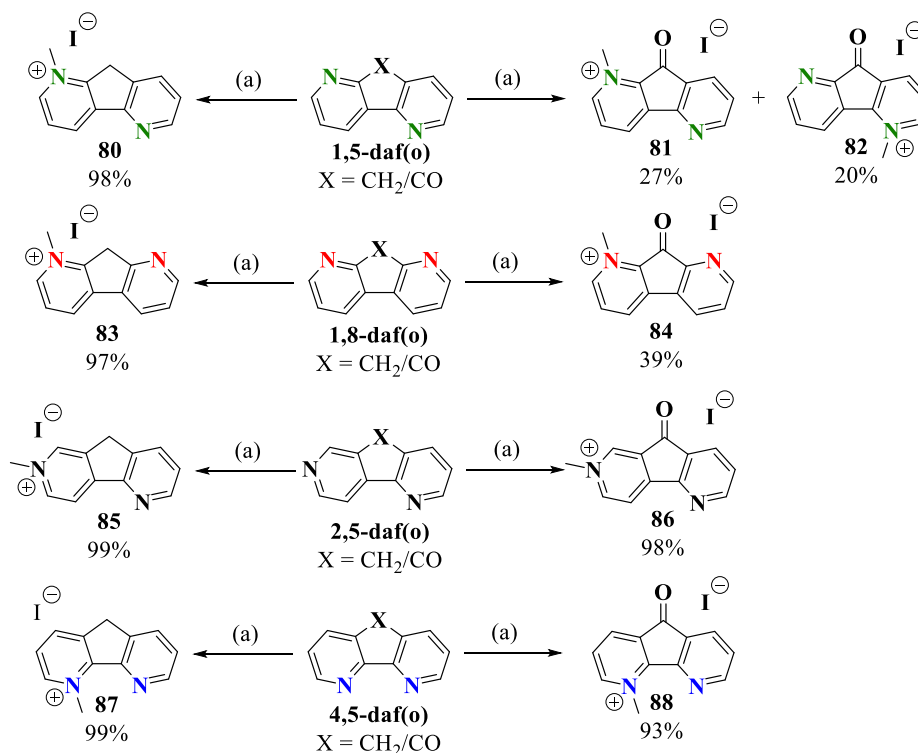


Схема 20. (a) MeI, бензол.

Сравнительный анализ реакционной способности **daf(o)** показывает, что выходы продуктов моноалкилирования восстановленных диазафлуоренов (**daf**) в большинстве случаев выше, чем выходы соответствующих продуктов карбонилсодержащих соединений (схема 20) [54]. Так, для **1,5-**, **1,8-**, **2,5-** и **4,5-daf** выходы *N*-метилпроизводных **80**, **83**, **85** и **87** составляют 97-99%, тогда как для соответствующих **dafo** выходы продуктов **81**, **82**, **84**, **86**, **88** варьируются в диапазоне 20-98% [54]. Следует отметить, что при метилировании 1,5-диазафлуорен-9-она (**1,5-dafo**) наблюдается образование смеси двух изомерных продуктов **81** и **82**, однако их суммарный выход остается невысоким. Наблюдаемое различие реакционной способности объясняется наличием карбонильной группы в 9-м положении **dafo**: являясь электроноакцепторным заместителем, карбонильная группа понижает основность пиридиновых атомов азота, что в разной степени затрудняет их алкилирование в зависимости от положения атомов азота относительно кетогруппы.

Подобно пиридинам, образующиеся алкилпиридиниевые соли диазафлуоренов предположительно должны быть способны к более легкому взаимодействию с нуклеофильными агентами, что позволило бы использовать их для последующих модификаций, например введения нуклеофилов в α -положение относительно атомов азота в пиридиновых фрагментах. Однако конкретных литературных примеров использования данных структур для последующих превращений не обнаружено.

1.4.2. Реакции окисления диазафлуоренонов

Другим направлением модификации диазафлуоренового остова по гетероциклическим фрагментам является окисление атомов азота с образованием *N*-оксидов. Следует отметить, что при окислении диазафлуоренов (**daf**) в первую очередь образуются соответствующие кетоны **dafo** [54], поэтому для получения *N*-оксидов используют более устойчивые к окислению производные диазафлуоренов. В литературе описаны примеры окисления 1,5-, 1,8-, 2,5- и 4,5-диазафлуорен-9-онов (**dafo**), при этом выбор окислительной системы и положение атомов азота в гетероциклической системе существенно влияют на состав продуктов реакций и их выходы.

Для окисления **dafo** в литературных источниках используются три системы: (a) H_2O_2 , AcOH , бензол [54]; (b) Na_2WO_4 , H_2O_2 [54]; (c) $\text{HOF} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ [56]. На схеме 21 представлены результаты и выходы продуктов окисления в трех системах для различных диазафлуорен-9-онов.

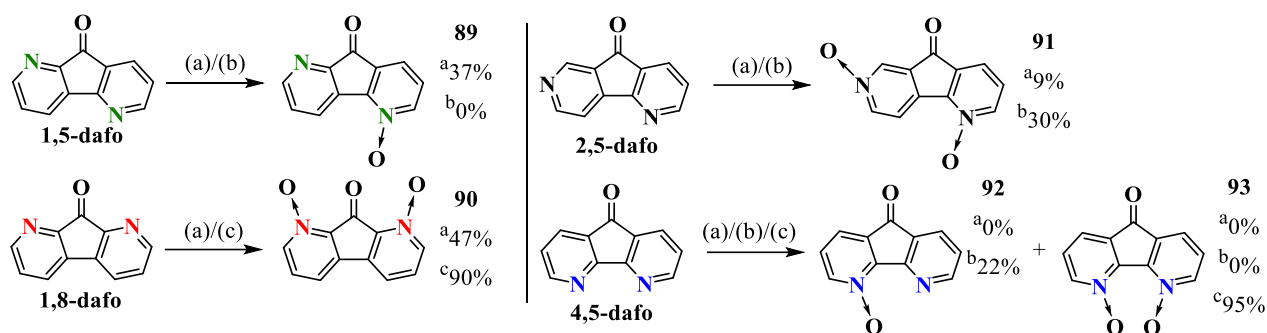


Схема 21. (a) H_2O_2 , AcOH, бензол; (b) Na_2WO_4 , H_2O_2 ; (c) $HO\cdot F\cdot CH_3CN$.

Так, было показано, что окисление **1,5-dafO** в системе с пероксидом водорода и уксусной кислотой приводит к образованию *N*-оксида **89** с выходом 37%, в то время как **1,8-** и **2,5-dafO** в этих же условиях дают диоксиды **90** и **91** с выходами 47% и 9% соответственно (схема 21a). В случае **4,5-dafO** образования оксида **92** или диоксида **93** в этих условиях не наблюдается. Использование окислительной системы Na_2WO_4/H_2O_2 (схема 21b) позволяет получать продукты окисления **91** (для **2,5-dafO**) и **92** (для **4,5-dafO**) с выходами 30% и 22% соответственно, но эта же система оказалась неэффективной для окисления 1,5-диазафлуоренона. Причины, по которым для одних диазафлуоренонов наблюдается образование монооксидов, а для других – диоксидов, а также различия в реакционной способности в зависимости от окислительной системы, в литературе подробно не обсуждаются. Однако наиболее универсальным и эффективным методом получения диоксидов 1,8- и 4,5-диазафлуоренонов оказалось использование $HO\cdot F\cdot CH_3CN$ (схема 21c), приводящее к продуктам **90** и **93** с выходами выше 90%. Кроме того, данные условия применимы для получения диоксидов с высокими выходами не только для кетона **4,5-dafO**, но и для других производных диазафлуорена **94** (схема 22) [56].

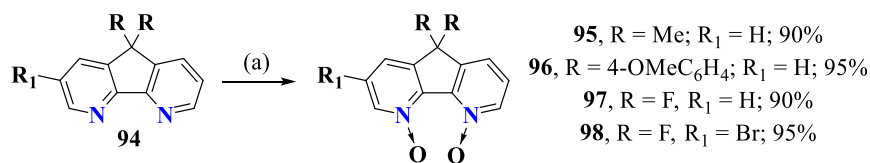


Схема 22. (a) $HO\cdot F\cdot CH_3CN$.

Полученные (ди)оксиды производных диазафлуоренов представляют интерес прежде всего как промежуточные соединения для дальнейшей функционализации, в частности, для последующего проведения электрофильного или нуклеофильного замещения в пиридиновых системах (см. раздел 1.4.3).

1.4.3. Галогенирование диазафлуоренонов

Проявляя свойства пиридинсодержащих молекул, диазафлуорен(он)ы способны

подвергаться электрофильной атаке по атомам углерода в пиридиновых кольцах. Однако к настоящему времени в литературе представлена единственная работа с проведением прямого электрофильного бромирования 1,5-, 1,8- и 4,5-диазафлуоренонов для получения β -(ди)галогензамещенных продуктов **99-101** [57]. Авторы упомянутой работы предпринимали попытки бромирования **1,5-**, **1,8-** и **4,5-dafo** *N*-бромсукцинимидом или бромом в концентрированной серной кислоте, которые не увенчались успехом. Низкая реакционная способность диазафлуоренонов (**dafo**) в реакциях электрофильного замещения объясняется дезактивацией молекулы вследствие протонирования кислотой обоих атомов азота и наличием электроноакцепторной карбонильной группы. Проведение реакции в олеуме частично решает эту проблему, так как неподеленные электронные пары атомов азота взаимодействуют с SO₃, предотвращая их протонирование и связанную с этим дезактивацию. Тем не менее, по сравнению с другими трициклическими молекулами, содержащими пиридин (например, фенантролином), для проведения реакции с диазафлуоренонами требуется использование значительно более жестких условий – повышенная температура, большой избыток брома и более долгое время проведения реакции (схема 23). Однако даже в этих условиях продукт дизамещения образуется лишь для **4,5-dafo** и с выходом 32%, в то время как для **1,5-** и **1,8-dafo** замещение происходит только в одном пиридиновом кольце и приводит к соединениям **99** и **100** с низкими выходами (схема 23). На сегодняшний день работа Młochowski и др. остается единственной, посвященной прямому бромированию **dafo**, а для восстановленных **daf** работ с проведением реакций электрофильного замещения не обнаружено.

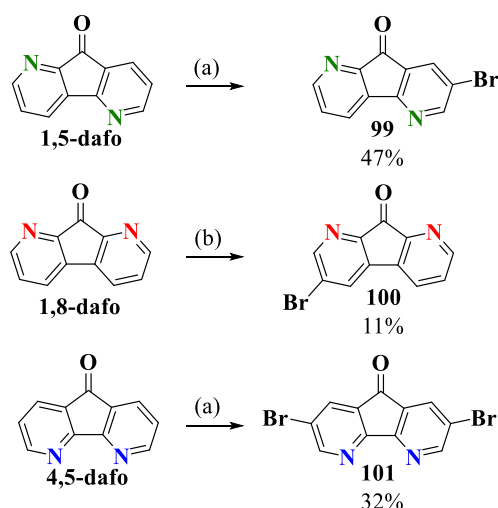


Схема 23. (a) Br₂ (10–20 экв.), 60% олеум, 150–160 °C; 72 ч.;

(b) Br₂ (20 экв.), 60% олеум, 180–190 °C; 100 ч.

Учитывая низкие выходы продуктов реакций при взаимодействии с электрофилами, а также жесткие условия для их проведения, более целесообразным представляется

введение заместителей (не только галогенов) на стадии предшественников – фенантролинов, с их последующим окислением до соответствующих замещенных по пиридиновым фрагментам диазафлуоренонов (раздел 1.1).

Альтернативным подходом получения галогензамещенных **dafo** является использование *N*-оксидов как исходных реагентов. Как известно, *N*-оксидная группа способствует протеканию реакций как электрофильного, так и нуклеофильного замещения за счет одновременно донорного и акцепторного влияния, а также направляет атаку в α - или γ -положения в пиридиновых циклах в зависимости от используемого реагента. На примере диоксида 1,8-диазафлуорен-9-она **90** (способы получения см. в разделе 1.4.2) показано, что при его взаимодействии с POCl_3 вследствие нуклеофильного замещения и последующего дезоксигенирования образуется 2,7-дихлор-1,8-диазафлуорен-9-он (**102**) (схема 24а) [60]. Авторы данной работы также продемонстрировали возможность замещения атомов хлора в соединении **102** на алкоксигруппы при взаимодействии со спиртами в присутствии оснований (схема 24с), что позволило получить продукты **103**, являющиеся аналогами противовирусного препарата тилорона [60].

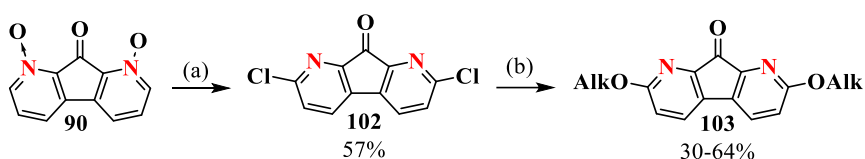


Схема 24. (а) POCl_3 ; (б) этиленгликоль, TsOH , диоксан; AlkOH , NaH , ДМСО, затем HCl .

(Ди)бромзамещенный 4,5-диазафлуоренон (**101**), в свою очередь, широко используется для последующего проведения катализируемых переходными металлами реакций кросс-сочетания (схема 25): (а) Ульмана [30-31, 36]; (б) Сузуки-Мияуры [50-51, 104] и (с) Стилле [105]. Реакции кросс-сочетания позволяют вводить различные ароматические и гетероароматические заместители в структуру 4,5-диазафлуорен(он)а, удлиняя цепь сопряжения и изменяя при этом физико-химические свойства молекул **104–106** (схема 25).

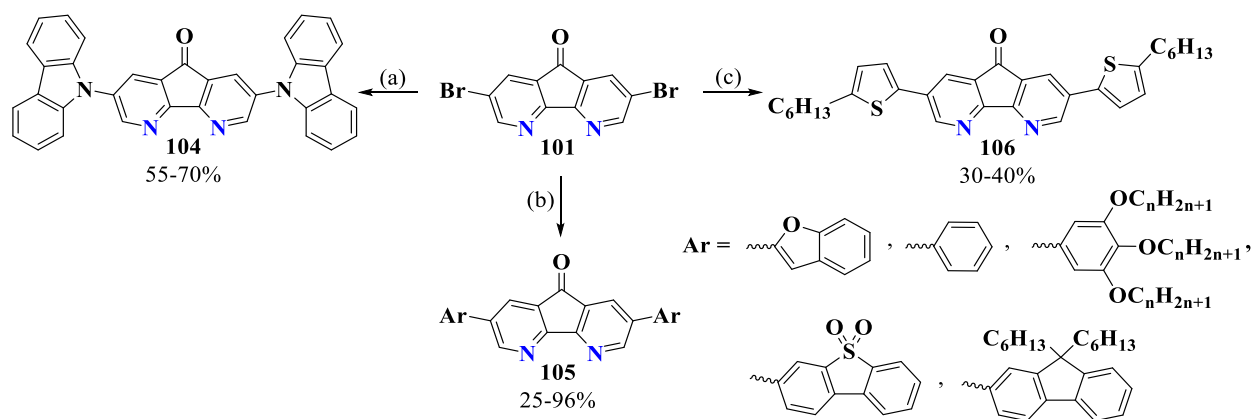


Схема 25. (a) карбазол, CuI , 18-краун-6, K_2CO_3 ; (b) $\text{ArB}(\text{OH})_2/\text{ArB}(\text{OR})_2$; $[\text{Pd}]$; $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$; (c) 2-трибутилстаннил-5-гексилтиофен или его производное, $[\text{Pd}]$.

Получаемые таким образом соединения находят применение в качестве материалов для органической оптоэлектроники и сенсорики: люминесцентные жидкие кристаллы [104], биполярные флуорофоры для оптоэлектронных устройств [30-31] и др.

Таким образом, несмотря на ограниченную доступность методов прямого галогенирования диазафлуоренов, синтез (ди)галогензамещенных диазафлуореновых производных, в том числе через *N*-оксиды, открывает возможность их дальнейшей модификации и создания функциональных материалов с заданными свойствами.

Заключение

Проведенный анализ литературных данных показал, что химия диазафлуорен(он)ов берет свое начало с 1950-х годов и продолжает активно развиваться в настоящее время, предлагая разнообразные пути направленной модификации их структуры. Основным методом синтеза диазафлуоренов остаётся окисление соответствующих фенантролинов, позволяющее получать незамещенные и замещенные по пиридиновым фрагментам диазафлуорен-9-оны. Восстановление карбонильной группы по Кижнеру-Вольфу представляет собой единственный к настоящему времени путь к синтезу диазафлуоренов, представленный в литературе.

Реакционная способность 9-го положения диазафлуорен-9-онов определяется высокой электрофильностью карбонильного атома углерода, позволяя осуществлять реакции нуклеофильного присоединения (*N*-нуклеофилы, металлоорганические реагенты), а также реакции электрофильного ароматического замещения с аренами (ацилирование по Фриделю-Крафтсу) с образованием иминов, гидразонов, третичных спиртов, 9,9-диарилзамещенных и спиропроизводных. В восстановленных диазафлуоренах метиленовая группа в 9-м положении проявляет повышенную C-H-кислотность, что позволяет генерировать карбанионы и вводить арильные/алкильные заместители. Как диазафлуорен-

9-оны, так и диазафлуорены, способны вступать в реакции конденсации с различными активными метиленовыми компонентами/карбонильными соединениями, приводя к диазафлуоренилиденным структурам.

В то же время возможна модификация и по пиридиновым фрагментам диазафлуоренового остова, включающая протонирование, алкилирование по атомам азота, окисление до *N*-оксидов и галогенирование. *N*-оксиды служат интермедиатами для введения нуклеофилов в α -положение, а галогензамещенные диазафлуореновые производные, в свою очередь, являются важными субстратами для реакций кросс-сочетания (Сузуки-Мияуры, Стилле, Ульмана), позволяющих конструировать сложные сопряженные системы с перспективными для органической оптоэлектроники и других областей свойствами.

Производные диазафлуоренов востребованы в качестве лигандов в координационной химии, в качестве противоопухолевых агентов в медицинской химии, а также в сенсорике и в качестве материалов для органической электроники.

Несмотря на значительный прогресс в данной области и возможность различной функционализации диазафлуоренового остова, некоторые аспекты остаются малоизученными и требуют более детального исследования для расширения синтетического потенциала диазафлуоренов и создания новых функциональных материалов на их основе.

ГЛАВА 2. Синтез производных 1,8- и 4,5-диазафлуоренов

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

В разделе 1.1 литературного обзора показано, что основным методом синтеза диазафлуорен-9-онов (**dafo**) является окисление соответствующих фенантролинов (**phen**) перманганатом калия в щелочной среде либо смесью азотной и серной кислот. Единственным применяемым методом восстановления диазафлуорен-9-онов (**dafo**) до диазафлуоренов (**daf**) является реакция Кижнера-Вольфа (раздел 1.2.5).

В соответствии с этим, необходимый для исследования 4,5-диазафлуорен (**4,5-daf**) был получен из коммерчески доступного 1,10-фенантролина моногидрата (**1,10-phen**) окислением перманганатом калия в щелочной среде [44] с последующим восстановлением гидразин-гидратом в этиленгликоле при нагревании [16] (схема 26). Общий выход **4,5-daf** на две стадии составил 36%. 1,8-Диазафлуорен (**1,8-daf**) был получен из синтезированного нами 5-метокси-4,7-фенантролина (**4,7-phen**). Для окисления использовали смесь концентрированных серной и азотной кислот с последующей обработкой реакционной смеси раствором карбоната натрия [15]. Общий выход **1,8-daf** после стадии восстановления составил 30% (схема 26). Выбор метоксизамещённого фенантролина **4,7-phen** для синтеза **1,8-dafo** обусловлен литературными данными (см. раздел 1.1): наличие электронодонорных заместителей в 5-м положении фенантролинов облегчает окисление и позволяет получать соответствующие диазафлуорен-9-оны с более высокими выходами по сравнению с незамещёнными субстратами.

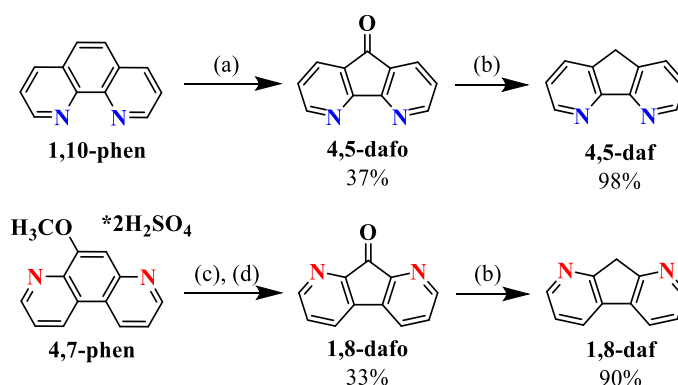


Схема 26. (a) KMnO_4 , KOH , 100°C , 3 ч; (b) $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, KOH , этиленгликоль, 175°C , 4 ч; (c) H_2SO_4 , HNO_3 , KBr , 96°C , 6 ч; (d) $\text{Na}_2\text{CO}_3(p-p)$, 80°C , 2 ч.

Для синтеза 5-метокси-4,7-фенантролина (**4,7-phen**) из коммерчески доступного 2-метокси-4-нитроанилина **107** были разработаны два подхода (схема 27).

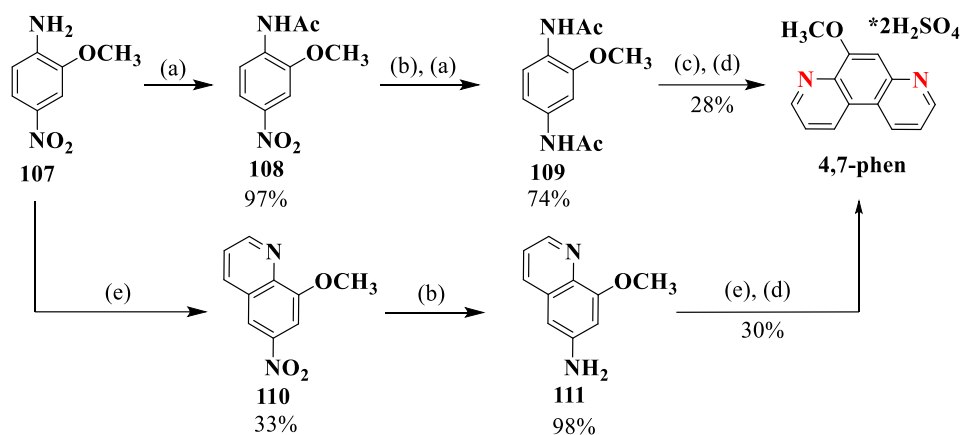


Схема 27. (a) Ac_2O , AcOH , 80°C , 1 ч; (b) H_2 , Pd/C , EtOAc , к.т.; (c) глицерин, H_2SO_4 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, PhNO_2 , 145°C , 6 ч; (d) H_2SO_4 , MeOH , 0°C ; (e) глицерин, H_2SO_4 , I_2 , 165°C , 3 ч.

Первый подход включал четыре стадии: 1) ацилирование соединения **107** уксусным ангидридом в уксусной кислоте; 2) восстановление нитрогруппы соединения **108** водородом на палладиевом катализаторе (Pd/C); 3) повторное ацилирование образовавшейся при восстановлении аминогруппы; 4) реакцию Скраупа по двум аминогруппам соединения **109** (защита аминогрупп снималась в ходе реакции) с глицерином в нитробензоле в присутствии серной кислоты и гептагидрата сульфата железа (II). Целевой **4,7-phen** выделяли в виде дигидросульфата. Общий выход продукта **4,7-phen** на четыре стадии составил 20%, при этом наибольшие потери происходили на стадии циклизации. Следует отметить, что 1,4-диамино-2-метоксибензол неустойчив на воздухе, поэтому без промежуточных стадий ацилирования аминогрупп обойтись не удалось.

Второй подход состоял из трех стадий: 1) реакции Скраупа исходного соединения **107** с глицерином в серной кислоте в присутствии каталитического количества кристаллического иода с образованием хинолинового производного **110**; 2) восстановления нитрогруппы соединения **110** водородом на палладиевом катализаторе Pd/C ; 3) второй реакции Скраупа по аминогруппе в соединении **111**, приводящей к целевому продукту **4,7-phen**, который, так же как и в первом случае, был выделен в виде дигидросульфата. Общий выход **4,7-phen** на три стадии составил 10% (схема 27).

Несмотря на более высокий общий выход **4,7-phen** при использовании первого подхода (20% против 10%), он оказался более трудоёмким и менее пригодным для препаративного синтеза. Это обусловлено, во-первых, необходимостью проведения четырех стадий, включающих обязательное ацилирование аминопроизводных уксусным ангидридом — прекурсором, использование которого нежелательно. Во-вторых, реакция Скраупа в первом подходе предполагает одновременную циклизацию по обеим аминогруппам, что значительно

усложняет контроль над процессом и снижает его воспроизводимость. В отличие от этого, второй подход включает всего три стадии с двумя отдельными реакциями Скраупа. Это позволяет отказаться от использования защитных групп и применения уксусного ангидрида, поскольку промежуточное соединение **111** стабильно на воздухе. Хотя общий выход второго метода ниже, его преимущества – меньшее число стадий, отсутствие прекурсора и лучшая воспроизводимость, делают его более предпочтительным для получения **4,7-phen** в больших количествах. Таким образом, в настоящей работе для синтеза 1,8-диазафлуорена (**1,8-daf**) использовали **4,7-phen**, полученный по второму методу.

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

Существует несколько синтетических подходов, позволяющих получать диазафлуоренилиденовые производные (разделы 1.2.4), однако они имеют ряд ограничений. Наиболее распространенные методы, такие как реакция Хорнера-Уодсворта-Эммонса с участием фосфонатных карбанионов [38], сочетание диазафлуорен-9-она [38-40] или диазафлуорен-9-диазометана [42, 80] с тионами позволяют получать стерически затрудненные производные с выходами от 5 до 78%. Главным недостатком этих подходов является необходимость предварительного синтеза фосфонатов, тионов и диазафлуорен-9-диазометана, что увеличивает число стадий синтеза.

Альтернативным способом получения диазафлуоренилиденовых производных является конденсация Кнёвенагеля (схема 28). В данном методе в качестве карбонильной компоненты может выступать диазафлуорен-9-он (**dafo**), взаимодействуя с такими активными метиленовыми компонентами, как малонитрил или его производные [35-37]. Роль диазафлуоренов (**daf**) в качестве метиленовой компоненты в конденсации представлена единичными литературными примерами. Такое взаимодействие продемонстрировано для нескольких ароматических альдегидов в основных [44-45] и кислотных условиях [46]. Примеры конденсации с менее реакционноспособными диароматическими кетонами описаны исключительно с использованием кислоты Льюиса [102]. При этом все упоминания о конденсации Кнёвенагеля диазафлуоренов представлены лишь для 4,5-диазафлуорена (**4,5-daf**) или 4,5-диазафлуорен-9-она (**4,5-dafo**) (схема 28).

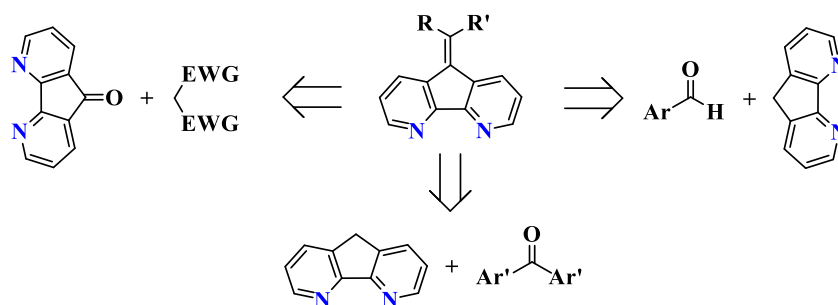


Схема 28. Методы сборки диазафлуоренилиденового фрагмента.

Для приложений в органической оптоэлектронике особое значение имеет протяжённая π -сопряжённая система, способная обеспечивать люминесцентные и полупроводниковые свойства. Поэтому в качестве карбонильных компонентов выбраны ароматические альдегиды (а также, в отдельных случаях, кетоны), позволяющие получать сопряжённые диазафлуоренилидены, перспективные для изучения их свойств. Таким образом, было целесообразно детально изучить реакционную способность обоих диазафлуоренов в реакциях конденсации с ароматическими карбонильными соединениями и найти оптимальные условия получения как 4,5-, так и 1,8-диазафлуоренилиденовых производных.

В разделах 2.2.1 и 2.2.2 выявлены некоторые закономерности конденсации Кнёвенагеля 4,5- и 1,8-диазафлуоренов с ароматическими альдегидами, в частности зависимость величины выходов реакции от условий катализа и используемого растворителя. В качестве модельных субстратов выбраны альдегиды, содержащие акцепторные и донорные заместители: 3-нитробензальдегид (**112**), 4-бромбензальдегид (**113**), незамещенный бензальдегид (**114**) и 4-метоксибензальдегид (**115**).

2.2.1. Реакции конденсации в основных условиях

На первом этапе конденсацию Кнёвенагеля обоих диазафлуоренов (**4,5-daf** и **1,8-daf**) с бензальдегидами **112-115** проводили в присутствии *t*-BuONa в безводном ДМФА в инертной атмосфере. В данных условиях оба диазафлуорена вступали в реакцию только с альдегидами, содержащими акцепторные заместители (3-нитробензальдегид (**112**), 4-бромбензальдегид (**113**)) (табл. 1), приводя к продуктам конденсации **116**, **117** (для **4,5-daf**) и **120**, **121** (для **1,8-daf**). В случае взаимодействия обоих диазафлуоренов с бензальдегидом (**114**) и 4-метоксибензальдегидом (**115**) из реакционных смесей были количественно выделены исходные соединения (схема 29).

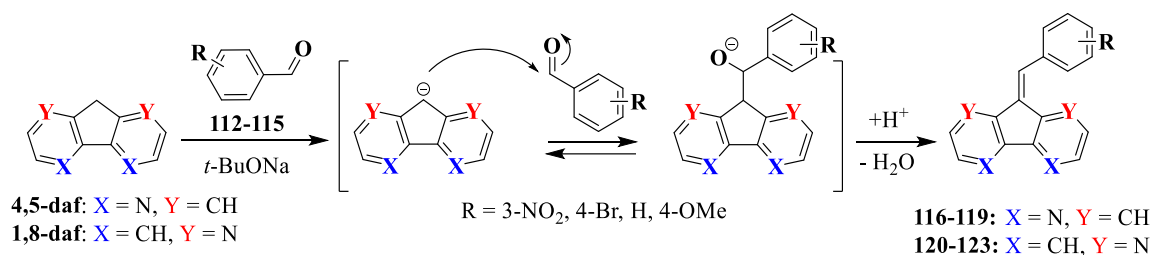
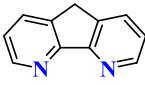
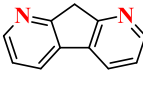
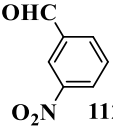
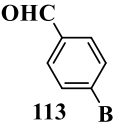
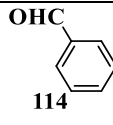
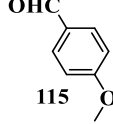


Схема 29. Общая схема реакции конденсации диазафлуоренов с ароматическими альдегидами в присутствии основания.

Такое различие в реакционной способности альдегидов объясняется влиянием заместителя в ароматическом кольце на электрофильность карбонильной компоненты. Образующийся под действием основания анион атакует атом углерода карбонильной группы, частичный положительный заряд на котором уменьшается в присутствии донорных заместителей, что может препятствовать протеканию реакции в используемых условиях. Однако при замене апротонного ДМФА на протонный *трет*-бутанол при использовании того же основания (*t*-BuONa) реакции обоих **daf** протекали со всеми используемыми альдегидами, включая донорнозамещенные, с выходами 18–34% для **4,5-daf** и 27–57% для **1,8-daf** (табл. 1). Наблюдаемое в данном случае различие в реакционной способности в зависимости от растворителя может быть объяснено влиянием среды на состояние ионной пары [Na⁺-диазафлуоренил⁻]. Так, в апротонном ДМФА, обладающем высокой сольватирующей способностью по отношению к катионам, ионная пара остается достаточно прочной, что подавляет нуклеофильность карбаниона и ограничивает возможность его взаимодействия с малоэлектрофильными карбонильными группами (например, в альдегидах **114**, **115**). В протонном *трет*-бутаноле, по-видимому, происходит более полная диссоциация ионной пары, что приводит к повышению нуклеофильности аниона и позволяет ему атаковать менее активные карбонильные соединения [106].

Таблица 1. Условия реакции в основных условиях и выходы продуктов конденсации 4,5- и 1,8-диазафлуоренов с ароматическими альдегидами.

	 4,5-daf			 1,8-daf		
Альдегид	№	<i>t</i> -BuONa ДМФА, к.т., 2 ч	<i>t</i> -BuONa, <i>t</i> -BuOH, к.т., 12 ч	№	<i>t</i> -BuONa ДМФА, к.т., 2 ч	<i>t</i> -BuONa, <i>t</i> -BuOH, к.т., 12 ч
 112	116	14%	18%	120	47%	28%
 113	117	28%	28%	121	32%	45%
 114	118	0%	34%	122	0%	57%
 115	119	0%	29%	123	0%	27%

Таким образом показано, что реакционная способность 4,5- и 1,8-диазафлуоренов в основных условиях конденсации Кнёвенагеля в существенной степени зависит от природы растворителя, влияющей на нуклеофильность образующегося карбаниона, а также от электронных эффектов заместителей в альдегиде, определяющих электрофильность карбонильной группы.

2.2.2. Реакции конденсации в кислотных условиях

С учетом умеренных величин выходов продуктов конденсации в основных условиях для повышения реакционной способности альдегидов на следующем этапе были изучены условия кислотного катализа, позволяющие активировать карбонильную группу через образование более реакционноспособных иминиевых катионов [107]. С этой целью конденсацию соединений **4,5-daf** и **1,8-daf** с альдегидами **112–115** проводили в системе ледяная уксусная кислота/ацетат аммония в атмосфере аргона [46]. Механизм реакции предполагает взаимодействие равновесной енаминной таутомерной формы диазафлуорена (**124** для **4,5-daf** и **125** для **1,8-daf**) с катионом арилиминия, приводящее к образованию продукта присоединения катиона по 9-му положению диазафлуорена, в котором после перераспределения протонов происходит элиминирование молекулы аммиака и образование диазафлуорен-9-илиденового производного **116–123** (схема 30).

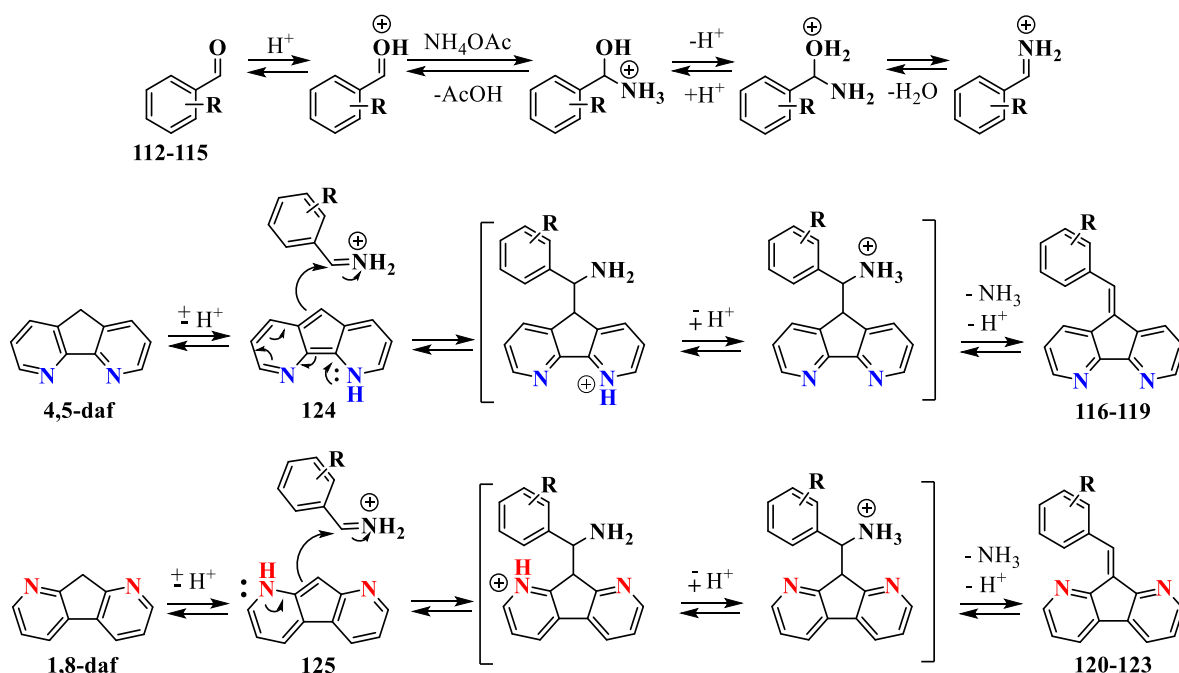


Схема 30. Предполагаемый механизм конденсации диазафлуоренов с карбонильными соединениями в системе AcOH/NH₄OAc.

При проведении реакции в указанных условиях было обнаружено, что реакционная способность 4,5- и 1,8-диазафлуоренов существенно различается: **4,5-daf** успешно вступает в реакцию со всеми используемыми альдегидами **112–115** в чистой уксусной кислоте, приводя к продуктам **116–119** с выходами 38–84% (табл. 2). Напротив, **1,8-daf** в этих же условиях не вступает во взаимодействие ни с одним из карбонильных соединений.

Согласно предложенному механизму, процесс образования продукта может лимитироваться концентрацией таутомерной формы диазафлуорена **124** (для **4,5-daf**) и **125** (для **1,8-daf**). В то же время, диазафлуорены способны к обратимому протонированию уксусной кислотой по атомам азота (формы **126** для **4,5-daf** и **127** для **1,8-daf**), что является конкурирующим процессом, снижающим равновесную концентрацию енаминной формы (схема 31). Следует отметить, что в литературе показана возможность образования дипротонированной формы для 4,5-диазафлуоренового производного [103], однако это явление продемонстрировано при использовании более сильных кислот, чем уксусная, таких как CF₃SO₃H или HClO₄. В рамках нашего эксперимента мы полагаем, что дипротонирование уксусной кислотой маловероятно.

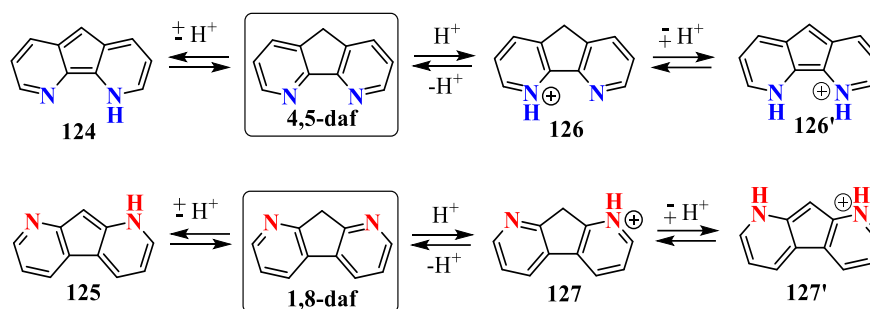
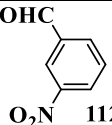
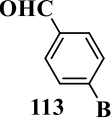
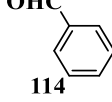
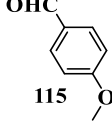


Схема 31. Конкурирующие процессы таутомерии и протонирования в кислой среде.

Для смещения равновесия в сторону образования непротонированных таутомерных форм были проведены реакции конденсации **1,8-daf** с карбонильными соединениями в некислых растворителях (этанол или толуол) в присутствии ацетата аммония и 2 экв. уксусной кислоты по отношению к субстрату. В этих условиях продукты конденсации **120–123** были получены с выходами до 85% (табл. 2). При этом существенной зависимости выхода продукта реакций от природы растворителя (протонный этанол или апротонный толуол) не обнаружено – в отличие от основных условий, где этот фактор играл значительную роль. Наибольшие выходы достигались, как правило, когда продукт реакции выпадал в осадок, что делало процесс необратимым.

Таблица 2. Условия реакции и выходы продуктов конденсации 4,5- и 1,8-диазафлуоренов с ароматическими альдегидами в кислых условиях. Продукты, отмеченные (*), выпадали в осадок в реакционной смеси. В фигурных скобках указаны используемые растворители.

Альдегид	 4,5-daf		 1,8-daf	
	№	NH ₄ OAc/AcOH, ≈ 85 °C, 12 ч	№	NH ₄ OAc/AcOH, растворитель, ≈ 85 °C, 12 ч
 112	116	38% (AcOH)*	120	0% (AcOH) 67% (EtOH)* 50% (Толуол)
 113	117	84% (AcOH)*	121	0% (AcOH) 60% (EtOH)* 27% (Толуол)
 114	118	45% (AcOH)*	122	0% (AcOH) 85% (EtOH)* 41% (Толуол)
 115	119	67% (AcOH)*	123	0% (AcOH) 39% (EtOH) 52% (Толуол)

Для объяснения причин различного поведения **4,5-daf** и **1,8-daf** в разных растворителях были проведены ЯМР-эксперименты. Спектры ЯМР ^1H регистрировали сразу после приготовления растворов и через 6 часов (приложения 1, 2) для каждого из диазафлуоренов в чистой CD_3COOD , в CD_3OD с добавлением одной капли CD_3COOD , а также в чистом CD_3OD (рис. 1, 2). Обнаружено, что **4,5-daf** в метаноле и в метаноле с добавлением небольшого количества уксусной кислоты, по всей видимости, присутствует в виде смеси таутомерных форм, которые, вследствие быстрого обмена в условиях ЯМР-эксперимента, представлены набором из трех сигналов (в ароматической части), положение химических сдвигов которых одинаково для чистого дейтерометанола и дейтерометанола с добавлением CD_3COOD . Спектр ЯМР ^1H **4,5-daf** в дейтероуксусной кислоте также представлен тремя сигналами в области ароматических протонов, которые сдвинуты в более слабое поле, относительно сигналов в CD_3OD и, согласно мнению авторов [103], должны отвечать равновесной смеси между непротонированной и монопротонированной таутомерной формами (рис. 1).

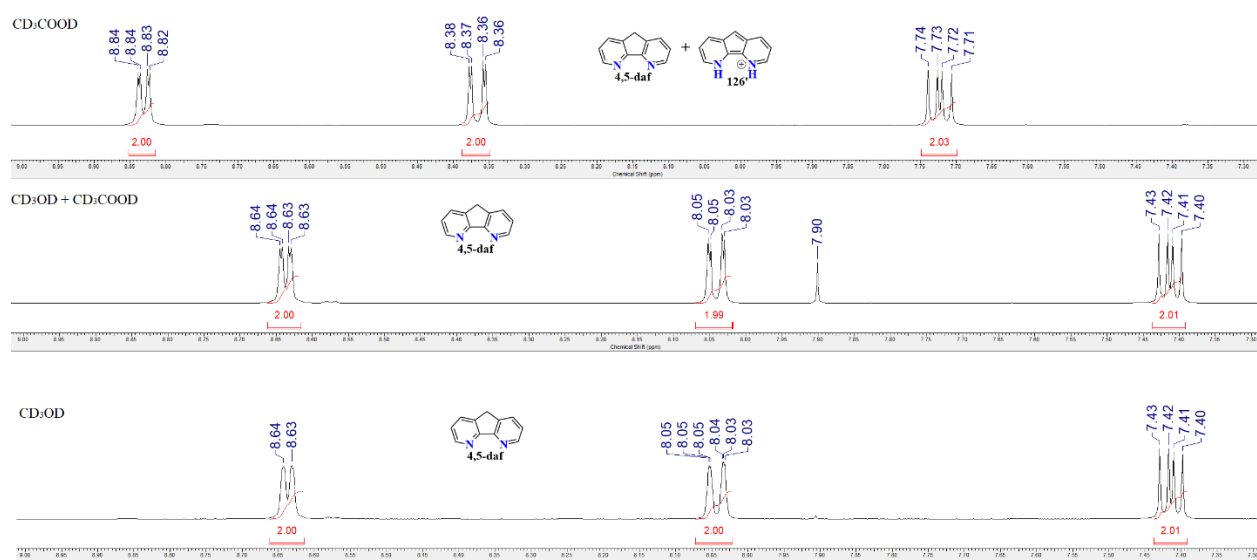


Рисунок 1. Спектр ЯМР ^1H 4,5-диазафлуорена (**4,5-daf**) в CD_3COOD ; в 0.5 мл CD_3OD + 0.005 мл CD_3COOD ; в CD_3OD .

Спектр **1,8-daf** в чистом CD_3OD в области ароматических протонов также представлен набором из трех сигналов. Однако при добавлении дейтероуксусной кислоты возникает дополнительный набор из трех сигналов ароматических протонов, имеющих аналогичный исходным характер расщепления, который, предположительно, можно отнести к смеси протонированных таутомерных форм, полагая, таким образом, что обмен между протонированными и непротонированными формами для **1,8-daf** более медленный во временах ЯМР, чем для **4,5-daf**. В чистой CD_3COOD спектр **1,8-daf** также представлен двумя наборами сигналов ароматических протонов, по 3 сигнала в каждом. Отношение

интегральных интенсивностей сигналов разных групп составило 1 : 0.4 в CD₃OD с добавкой кислоты и 1 : 0.9 в чистой CD₃COOD, причём наблюдаемое равновесие достигалось немедленно после добавления кислоты (рис. 2).

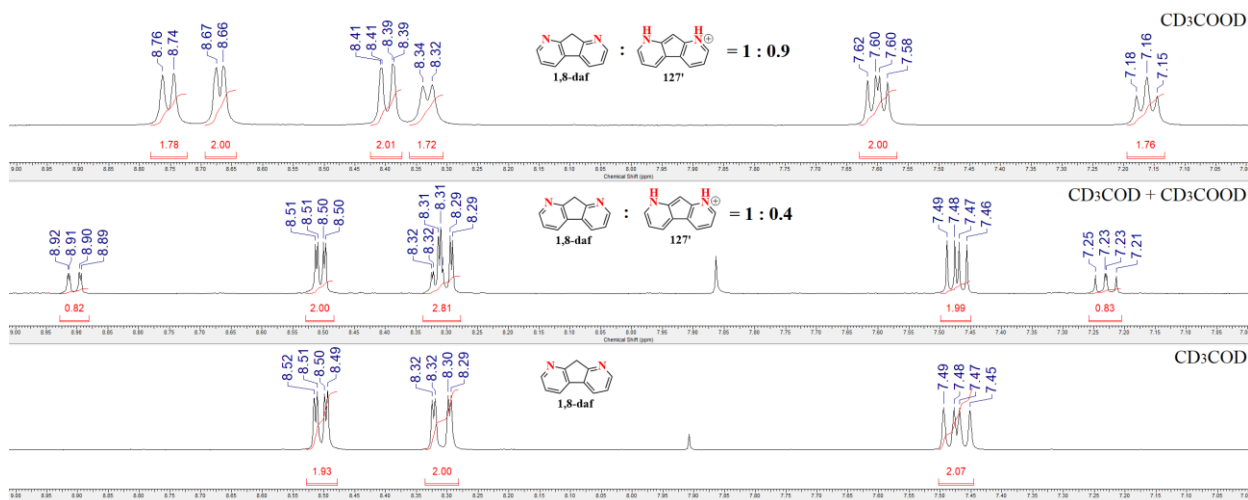


Рисунок 2. Спектр ЯМР ¹H 1,8-диазафлуорена (**1,8-daf**) в CD₃COOD; в 0.5 мл CD₃OD + 0.005 мл CD₃COOD; в CD₃COD.

Проведенный ЯМР-эксперимент показал, что различная реакционная способность диазафлуоренов в уксусной кислоте не может быть объяснена исключительно величиной равновесной концентрации протонированной формы, поскольку непротонированная форма, вступающая в реакцию, присутствует во всех исследованных растворителях. Тогда было выдвинуто предположение, что продукты, образующиеся в ходе конденсации Кнёвенагеля 1,8-диазафлуорена, могут быть нестабильны в кислой среде, т.е. равновесие в реакции, проводимой в уксусной кислоте, смещено в сторону образования исходных соединений. Для оценки стабильности продуктов конденсации соединения **117** (продукт конденсации **4,5-daf** и альдегида **113**) и **121** (продукт конденсации **1,8-daf** и альдегида **113**) нагревали в ледяной уксусной кислоте при 50°C в течение 6 часов. Соединение **117** оказалось стабильным в этих условиях (рис. 3а), тогда как вещество **121** разлагалось на исходные реагенты – **1,8-daf** и соответствующий альдегид **113**, согласно данным ТСХ (рис. 3б). Кроме того, на ТСХ наблюдалось образование 1,8-диазафлуорен-9-она (**1,8-dafo**), что объясняется окислением образующегося **1,8-daf** кислородом воздуха.

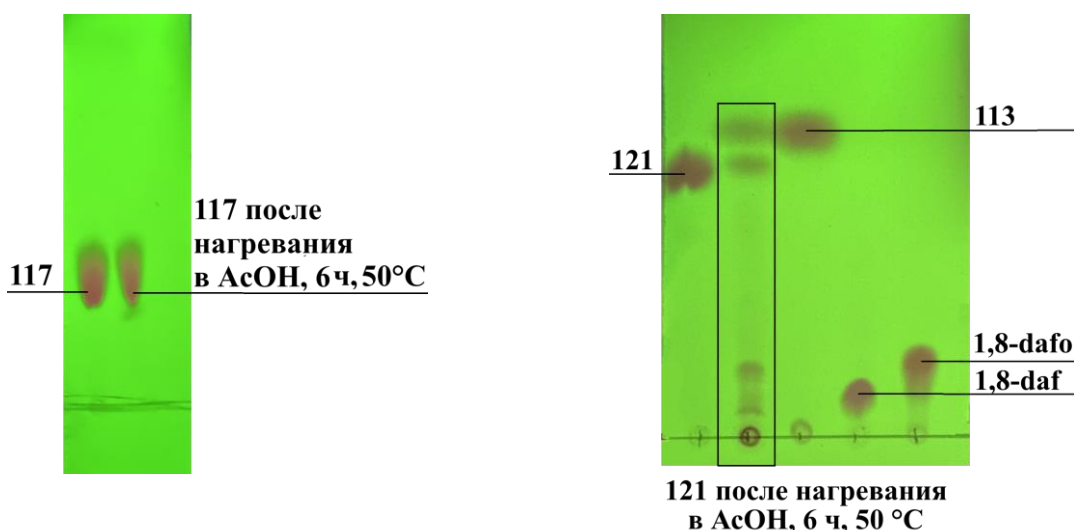


Рисунок 3. Данные ТСХ соединения **117** (а) и **121** (б) после нагревания при 50 °С в АсОН.

Предполагаемый механизм разложения продуктов конденсации 1,8-диазафлуорена включает протонирование атомов азота диазафлуоренового остова, нуклеофильную атаку водой, которая приводит к внутримолекулярной перегруппировке, облегчённой близостью атомов азота, характерной для 1,8-диазафлуорена (схема 32). Последующее элиминирование альдегида приводит к образованию исходного **1,8-daf**. По всей видимости, именно по этой причине для успешного синтеза 1,8-диазафлуоренилиденовых производных необходимо проводить реакцию в некислых растворителях (этанол или толуол), при этом природа растворителя (протонный или апротонный) не является критичной.

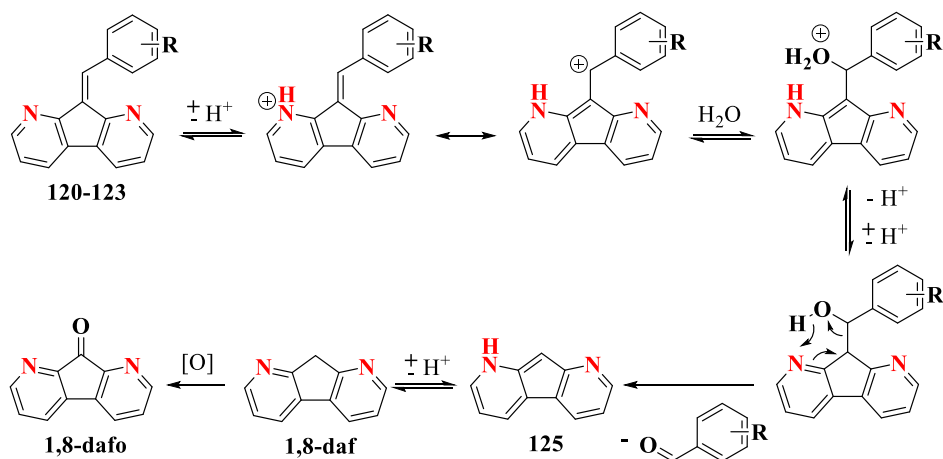


Схема 32. Предполагаемый механизм разложения продуктов **120–123** до **1,8-daf** в АсОН.

Таким образом, реакционная способность диазафлуоренов в конденсации Кнёвенагеля, катализируемой ацетатом аммония в присутствии уксусной кислоты, зависит от положения атомов азота в диазафлуореновом остова. Для 4,5-диазафлуорена, у которого атомы азота удалены от реакционного центра, образующиеся продукты конденсации устойчивы в кислой среде, что позволяет проводить реакцию в чистой уксусной кислоте.

Напротив, для 1,8-диазафлуорена близкое расположение атомов азота к двойной связи C=C в продукте конденсации приводит к его нестабильности в кислой среде и смещению равновесия к исходным реагентам. Строение и чистота синтезированных соединений **116–123** подтверждены методами ^1H , ^{13}C ЯМР-спектроскопии, масс-спектроскопии высокого разрешения и элементным анализом. Полученные данные опубликованы в работе [108].

2.2.3. 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 далее применены для синтеза более сложных 4,5- и 1,8-диазафлуоренилиденовых производных. Соединения с протяженной π -сопряженной системой и наличием «роторного» фрагмента (группы, способной к вращению) представляют интерес как потенциально АПЕ-активные материалы, а также материалы, обладающие полиморфизмом и другими характеристиками, привлекательными для органической оптоэлектроники. В данном разделе рассмотрено получение бис-диазафлуоренилиденовых соединений, продуктов конденсации с кетонами (ди(пирид-2-ил)кетон), а также серии 4,5-диазафлуоренилиденовых производных с различными ароматическими и гетероароматическими заместителями.

Следует отметить, что в литературе представлен синтез бис-4,5-диазафлуоренилиденовых производных, например, конденсация 4,5-диазафлуорен–бис(нопинена) с терефталевым альдегидом **76** с образованием хирального производного, которая проводилась с участием TiCl_4 в пиридине [102], при этом выход продукта бис-конденсации составил 25% (схема 17, раздел 1.3.1). На начальном этапе нами были воспроизведены вышеуказанные условия для реакции 1,8-диазафлуорена (**1,8-daf**) с терефталевым альдегидом **76**. Целевой продукт 1,4-бис((9*H*-(1,8-диазафлуорен)-9-илиден)метил)бензол (**1,8-BDFMP**) в условиях TiCl_4/Py был получен с выходом 11% после очистки колоночной хроматографией [109]. Однако применение подобранных нами условий (NH_4OAc , AcOH , толуол) позволило выделить тот же продукт **1,8-BDFMP** с выходом 65%, причем соединение выпадало в осадок непосредственно из реакционной смеси и не требовало хроматографической очистки. Конденсация **4,5-daf** с альдегидом **76** в уксусной кислоте, в свою очередь, приводила к образованию 1,4-бис((9*H*-(4,5-диазафлуорен)-9-илиден)метил)бензола (**4,5-BDFMP**) с выходом 80% [110] (схема 33). Для обоих полученных соединений были выращены монокристаллы и расшифрованы кристаллические структуры методом РСА (рис. 4).

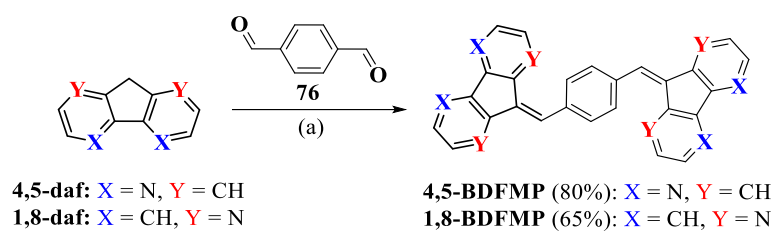


Схема 33. (a) 76, NH_4OAc , AcOH , (толуол), 85°C , 12 ч.

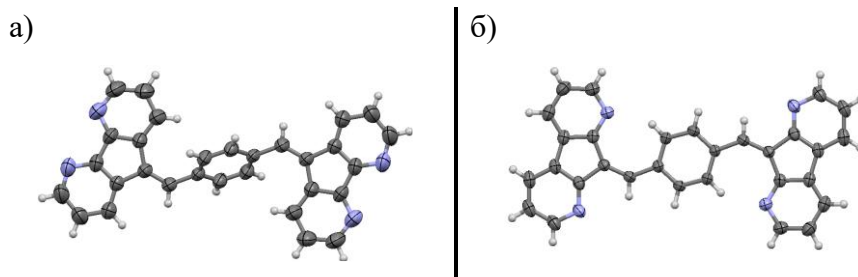


Рисунок 4. PCA (a) 4,5-BDFMP и (б) 1,8-BDFMP.

Немногочисленные примеры конденсации производных 4,5-диазафлуоренов с кетонами – менее электрофильными субстратами, чем альдегиды – представлены в литературе также с использованием системы TiCl_4/Py [102], выходы продуктов при этом не превышают 40%. В настоящей работе реакции 4,5-daf и 1,8-daf с ди(пирид-2-ил)кетон (128) были проведены в системе $\text{NH}_4\text{OAc}/\text{AcOH}$ /толуол, приводящие к продуктам конденсации 4,5-DPDAF и 1,8-DPDAF с выходами 54% и 34% соответственно (схема 34). Структура полученных соединений подтверждена методом PCA (рис. 5). Таким образом, предложенный нами метод может быть применим и для конденсации диазафлуоренов с менее электрофильными субстратами, такими как диароматические кетоны. Физико-химические свойства полученных соединений (циклическая вольтамперометрия, оптическая спектроскопия, кристаллическая структура и координационная способность) обсуждаются в главе 3 диссертационной работы.

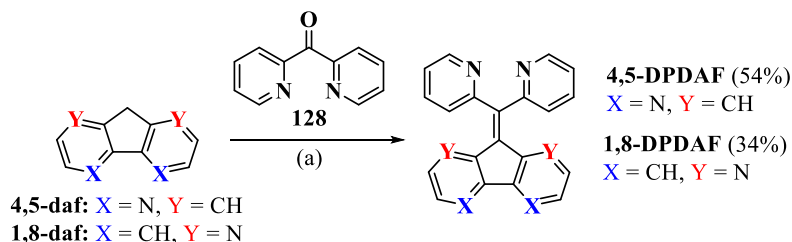


Схема 34. (a) 128, NH_4OAc , AcOH , толуол, 85°C , 12 ч.

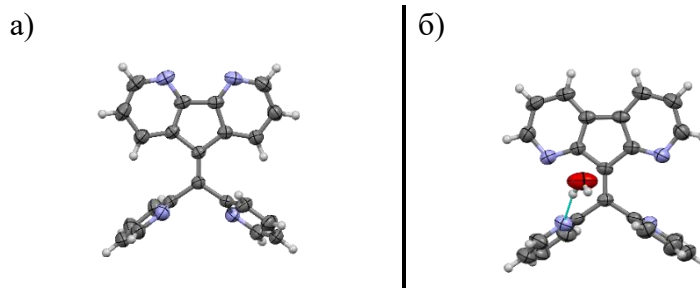


Рисунок 5. PCA (а) 4,5- DPDAF и (б) 1,8- DPDAF.

Серия новых 4,5-диазафлуоренилиденовых производных была получена на основе предварительно синтезированных по оригинальным (соединения **129-130**) и литературным [111] (соединение **131**) методикам ароматических альдегидов для дальнейшего изучения физико-химических, оптоэлектронных и координационных свойств (схема 35). Так, конденсацией **4,5-daf** с 4-(5-фенилтиофен-2-ил)бензальдегидом (**129**) и 4-([2,2'-битиофен]-5-ил)бензальдегидом (**130**) синтезированы вещества **DPTP** и **DPTT** [112], а с 2,5-тиофендикарбоксальдегидом (**131**) – соединение **BDFMT** [110]. Строение и чистота синтезированных соединений подтверждены методами ^1H , ^{13}C ЯМР- и ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения, элементным и рентгеноструктурным (рис. 6а,б) анализами. Во всех перечисленных структурах присутствует протяженная π -сопряженная система и способный к вращению диазафлуоренилиденовый фрагмент, что предопределяет их потенциальную АПЕ-активность и склонность к полиморфизму. Детальное изучение физико-химических свойств, возможность координации и применение полученного ряда соединений представлено в главе 3 настоящей работы.

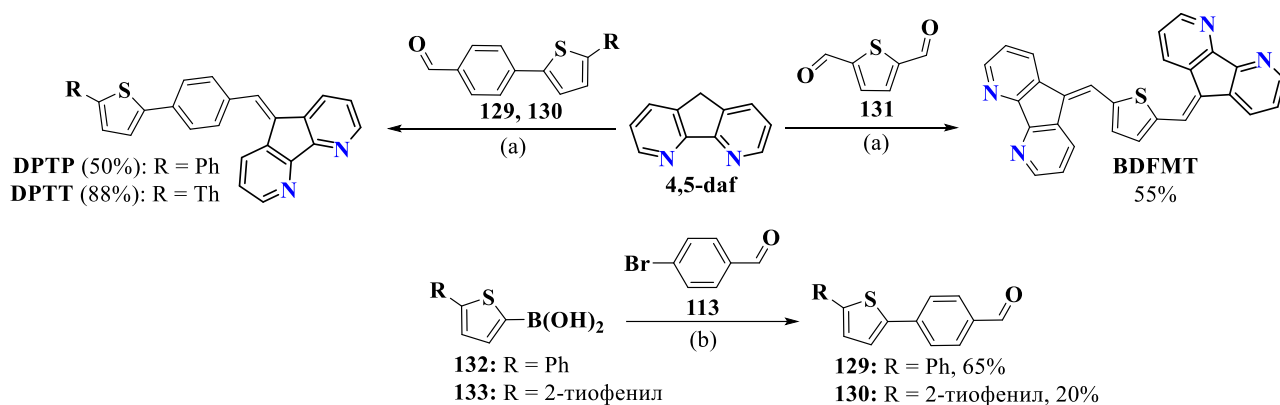


Схема 35. (а) **129/130/131**, NH_4OAc , AcOH , 85°C , 12 ч; (б) **113**, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, толуол, MeOH , Na_2CO_3 , H_2O , Aliquat 336, 110°C , 48 ч.

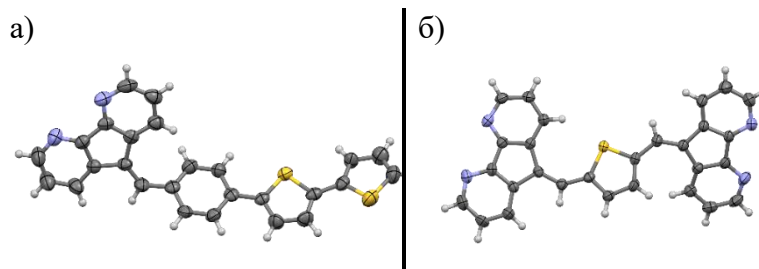


Рисунок 6. PCA (а) DPTT и (б) BDFMT.

Таким образом, подобранные условия реакции Кнёвенагеля с участием ацетата аммония и уксусной кислоты для 4,5- и 1,8-диазафлуоренов позволяют получать продукты конденсации с ароматическими альдегидами и некоторыми диароматическими кетонами с выходами до 80%. При этом данный подход к синтезу бис-диазафлуоренилиденов не требует использования влагочувствительных реагентов, а также характеризуется упрощенной процедурой выделения и очистки целевых продуктов, и, как правило, более высокими выходами. Физико-химические свойства синтезированных соединений (**1,8-BDFMP**, **4,5-BDFMP**, **1,8-DPDAF**, **4,5-DPDAF**, **BDFMT**, **DPTP**, **DPTT**), включая оптические свойства, кристаллические упаковки, агрегационно-индуцируемую люминесценцию (AIE) и координационную способность, рассмотрены в главе 3.

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

Введение ароматических или гетероароматических заместителей в 2 и 7-положения 4,5-диазафлуоренового остова позволяет удлинить π -сопряжённую систему и целенаправленно изменять оптические, электронные и другие физико-химические характеристики (положения полос поглощения и излучения, уровни ВЗМО/НСМО, термическую стабильность и др.). Такие соединения востребованы в органической оптоэлектронике и сенсорике [30-31, 104]. Кроме того, в работе [113] показано, что дифенилфлуорен обладает хорошим переносом заряда (с подвижностью дырок до $0.25 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$). Замена атомов углерода во флуореновом фрагменте на более электроноакцепторные атомы азота может понизить энергии граничных молекулярных орбиталей и изменить тип проводимости с дырочного на биполярный или электронный. Наличие 4,5-диазафлуоренового фрагмента также открывает возможность координации катионов металлов и протонирования, что перспективно для использования таких соединений в сенсорике. Таким образом, синтез 2,7-диарилзамещенных производных 4,5-диазафлуорена представляет интерес для создания новых полупроводниковых и люминесцентных материалов.

Одним из распространенных методов введения арильных заместителей являются реакции кросс-сочетания (например, Ульмана, Сузуки-Мияуры, Стилле) с использованием

2,7-дибром-4,5-диазафлуорен-9-она (**101**). При этом, помимо функционализации пиридиновых фрагментов, дополнительную возможность целенаправленного изменения физико-химических свойств дает модификация карбонильной группы производных диазафлуоренонов (схема 36). Например, восстановление кетогруппы (2,7-дизамещенного)-**4,5-dafo** приводит к метиленовому мостику, а конденсация с малононитрилом – к сильному электроноакцепторному фрагменту. Однако последовательность реакций (сначала кросс-сочетание, затем модификация карбонильной группы, или наоборот) не очевидна, поскольку каждая стадия может накладывать ограничения на совместимость заместителей и условий (схема 36).

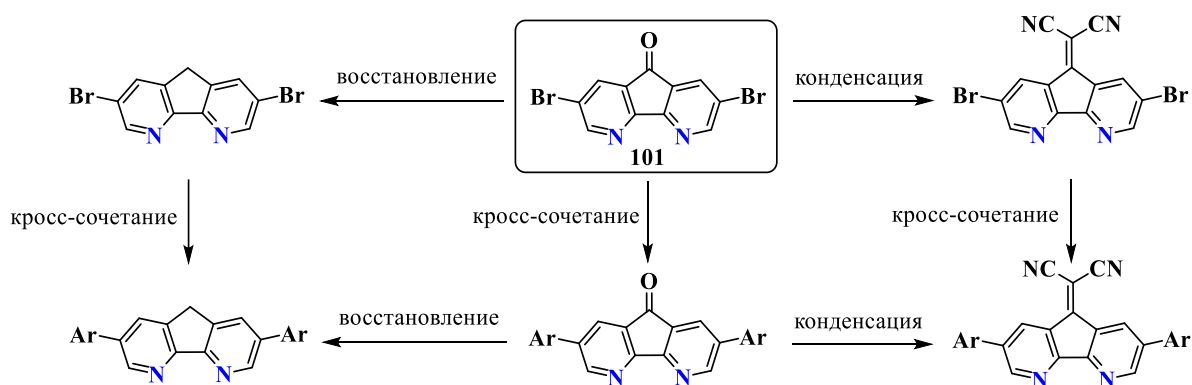


Схема 36. Общая схема получения 2,7-диарилзамещенных производных 4,5-диазафлуорен-9-она.

В данном разделе представлены различные подходы получения 2,7-диарилзамещенных производных 4,5-диазафлуорена. Для изучения влияния природы заместителей на физико-химические свойства синтезированы серии производных: (а) 2,7-диарил-4,5-диазафлуорен-9-она (с варьируемыми заместителями в пиридиновых кольцах при сохранении карбонильной группы) и (б) 2,7-дифенил-4,5-диазафлуорена (с модификацией карбонильной группы).

2.3.1. Синтез производных 2,7-диарил-4,5-диазафлуорен-9-она

Основным предшественником для синтеза целевых продуктов является 2,7-дибром-4,5-диазафлуорен-9-он (**101**). Как отмечено в литературном обзоре (раздел 1.4.3), прямое бромирование 4,5-диазафлуорен-9-она (**4,5-dafo**) приводит к **101** лишь в жестких условиях (избыток Br₂, 60% олеум, 150–160°C, 72 ч) и с невысоким выходом 32% [57] (схема 37а). Альтернативный метод получения **101** основан на окислении коммерчески доступного 3,8-дибром-1,10-фенантролина (**134**) смесью концентрированных серной и азотной кислот в присутствии KBr с последующей щелочной обработкой для декарбонилирования образующегося при окислении дикетона **134'** (схема 37b,c).

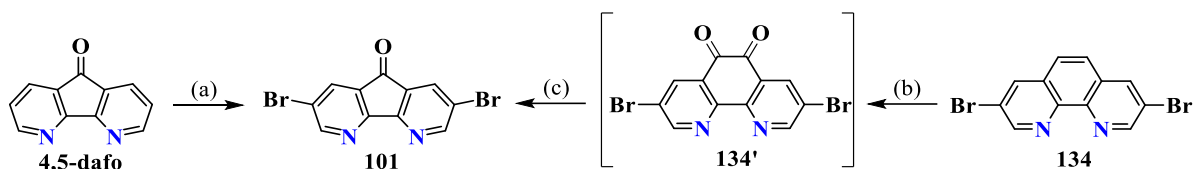


Схема 37. (a) Br_2 , 60% олеум, 150-160°C, 72 ч; (b) $\text{H}_2\text{SO}_4(\kappa)$, $\text{HNO}_3(\kappa)$, KBr , 96 °C, 6 ч.; (c) $\text{NaOH}(\text{тв.})$.

В работе Peng и соавт. [74] была систематически изучена реакция окисления ряда (ди)бромзамещенных фенантролинов. Показано, что основным фактором, определяющим направление реакции (окисление до дикетона или окислительное бромирование), является температура в реакционной смеси, оптимальный интервал которой составляет 80-110°C. Последующая стадия декарбонилирования дикетонов при обработке щелочью позволяет получать соответствующие (ди)бром-4,5-диазафлуорен-9-оны с выходами до 91%. При несоблюдении этих условий (например, при значительном избытке KBr или изменении температурного режима) в реакционной смеси образуются трудноразделимые побочные продукты (продукты нитрования или бромирования исходного фенантролина в положения 5- и/или 6-). Несмотря на возможность протекания побочных процессов, окисление бромированных фенантролинов с последующим декарбонилированием является более мягким и удобным в исполнении методом получения **101** по сравнению с прямым бромированием **4,5-dafo** в олеуме.

В настоящей работе 2,7-дибром-4,5-диазафлуорен-9-он (**101**) был синтезирован окислением 3,8-дибром-1,10-фенантролина (**134**) по методике [74] с выходом 40%.

На следующем этапе дибромид **101** вводили в реакцию Сузуки-Мияуры с коммерчески доступной фенилборной кислотой (**135**) в двухфазной системе толуол-вода в присутствии $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$. Целевой продукт **P-DAFO** был получен с выходом 80% (схема 38). Строение и чистота синтезированного соединения подтверждены методами ^1H , ^{13}C ЯМР- и ИК- спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения, элементным и рентгеноструктурным (рис. 7) анализами.

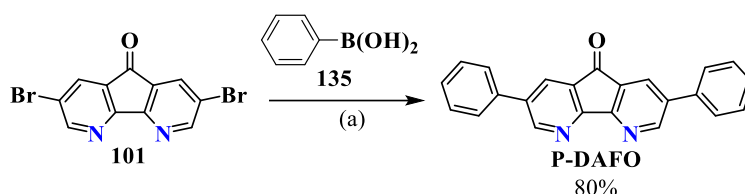


Схема 38. (a) **135**, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, толуол, MeOH , Na_2CO_3 , H_2O , Aliquat 336, 110 °C, 48 ч.

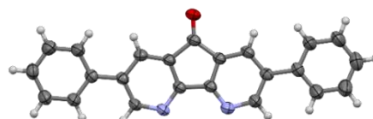


Рисунок 7. PCA **P-DAFO**.

С целью удлинения π -сопряженной системы была проведена реакция кросс-сочетания **101** с (5-фенилтиофен-2-ил)борной кислотой (**132**) в аналогичных условиях палладиевого катализа (схема 39). Однако получить симметричный продукт **136** не удалось – из реакционной смеси был выделен продукт **137**, содержащий один фенилтиофенильный заместитель; структура соединения **137** подтверждена РСА (рис. 8). Предположительно, реакция остановилась на стадии образования продукта монозамещения ввиду его низкой растворимости.

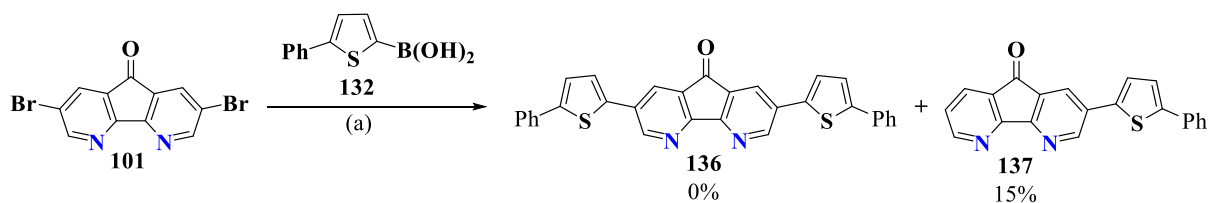


Схема 39. (a) **132**, $[Pd(PPh_3)_4]$, толуол, MeOH, Na_2CO_3 , H_2O , Aliquat 336, 110 °C, 48 ч.

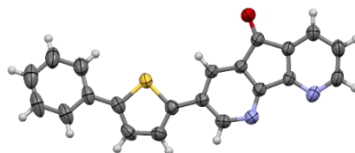


Рисунок 8. Структурная формула соединения **137** по данным РСА.

Для повышения растворимости целевых продуктов было предложено введение заместителей, содержащих алкильные группы: дибромид **101** вводили в реакцию Стилла с 5-гексил-2-(три-*n*-бутилстаннил)фураном (**138**) в присутствии $[Pd(PPh_3)_4]$. Продукт **C₆F-DAFO** был получен, однако его выход составил лишь 31% (схема 40). В данном случае низкий выход обусловлен нестабильностью фуранового фрагмента, что приводило к разложению продукта при хроматографической очистке.

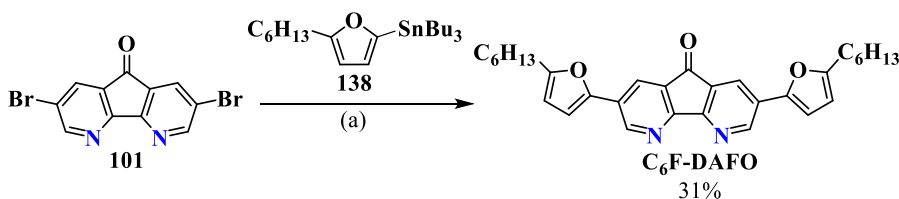


Схема 40. (a) **138**, $[Pd(PPh_3)_4]$, толуол, 110 °C, 48 ч.

Учитывая описанные трудности, потребовался поиск молекул, которые, с одной стороны, обладают более высокой стабильностью (по сравнению с **C₆F-DAFO**), с другой – имеют более удлиненную π -систему (по сравнению с **P-DAFO**), но при этом имеют меньшую молекулярную массу, чем соединение **136**, для возможности очистки сублимацией и выращивания кристаллов методом физического парового транспорта. С учетом

перечисленных требований для дальнейшего синтеза были выбраны производные с бензофуранильными и бензотиофенильными заместителями.

Соответствующие борные кислоты **139** и **140** были синтезированы по методике [114] и затем введены в реакцию Сузуки-Мияуры с дибромидом **101**, что приводило к образованию продуктов **BF-DAFO** и **BT-DAFO** с выходами 31% и 10% соответственно (схема 41). Строение и чистота соединения **BF-DAFO** подтверждены методами ^1H ЯМР- и ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения, элементным и рентгеноструктурным (рис. 9а) анализами; соединения **BT-DAFO** – элементным и рентгеноструктурным (рис. 9б) анализами. Низкие выходы в этих случаях также связаны с относительно большой молекулярной массой и увеличенной цепью π -сопряжения, что приводит к низкой растворимости и трудностям на стадиях выделения и очистки целевых соединений.

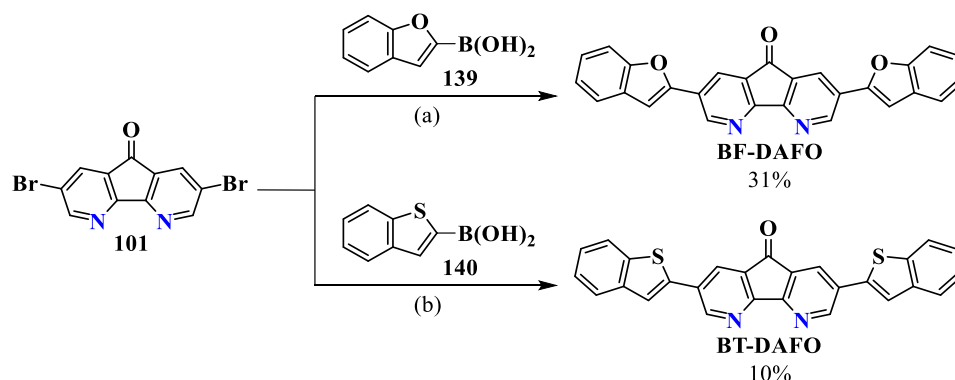


Схема 41. (а) **139**, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, K_2CO_3 , ДМФА, $110\text{ }^\circ\text{C}$, 48 ч; (б) **140**, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, толуол, MeOH , Na_2CO_3 , H_2O , $110\text{ }^\circ\text{C}$, 48 ч.

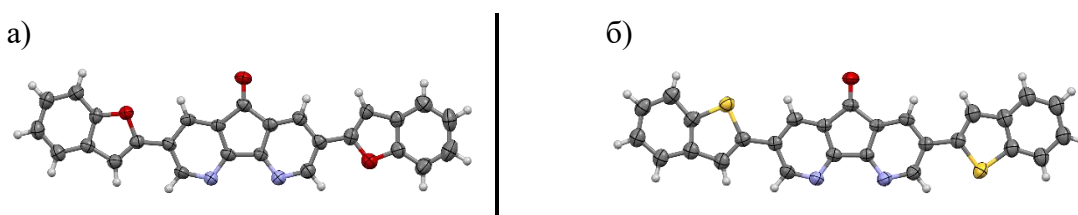


Рисунок 9. Структурные формулы (а) **BF-DAFO** и (б) **BT-DAFO**, подтвержденные РСА.

Таким образом, получена серия 2,7-диарилпроизводных 4,5-диазафлуорен-9-она с донорными заместителями различной природы (фенил, гексилфуранил, бензофуранил, бензотиофенил) физико-химические свойства которых будут рассмотрены в главе 3.

2.3.2. Синтез 2,7-дифенил-4,5-диазафлуорена (P-DAF)

На следующем этапе был предложен синтез 2,7-диарилзамещенных производных 4,5-диазафлуорена для последующего изучения их физико-химических свойств. Повышенная С-Н кислотность метиленовой группы в 9-м положении 4,5-

диазафлуореновых производных позволяет вводить алкильные заместители, улучшая растворимость целевых соединений [49-52]. Кроме того, 4,5-диазафлуореновый фрагмент способен выступать в роли метиленовой компоненты в реакциях конденсации Кнёвенагеля (раздел 2.2), открывая доступ к разнообразным π -сопряженным системам с одновременной модификацией как 9-го положения, так и пиридиновых фрагментов диазафлуоренового остова. Однако, как отмечено выше, выбор порядка реакций – сначала восстановление карбонильной группы, затем введение арильных заместителей в положения 2 и 7, или наоборот – не является очевидным. В рамках данной работы были исследованы оба подхода.

Последовательность 1: восстановление 2,7-дибром-4,5-диазафлуорен-9-она (101)

Первоначально была предпринята попытка получить 2,7-дибром-4,5-диазафлуорен (**141**) прямым восстановлением **101** в условиях реакции Кижнера-Вольфа ($N_2H_4 \cdot H_2O$, KOH, этиленгликоль). Однако в ходе реакции смесь претерпела осмоление и единственным выделенным продуктом с выходом 15% оказался 2-бром-4,5-диазафлуорен (**142**) (схема 42), что подтверждено ЯМР-спектроскопией. Полученный результат указывает на протекание нежелательного замещения атома брома на водород, а также на необходимость подбора условий восстановления **101**. Следует отметить, что в литературе описано восстановление **101** с использованием гидразин-гидрата в этиленгликоле в присутствии каталитических количеств уксусной кислоты (без добавления щелочи) [51], но ввиду отсутствия описания эксперимента воспроизведение методики не представлялось возможным.

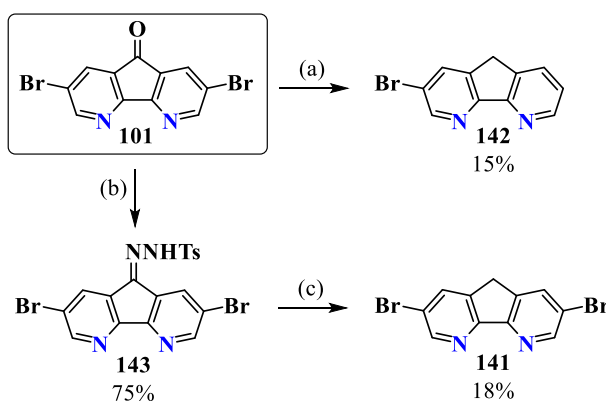


Схема 42. (a) $N_2H_4 \cdot H_2O$, KOH, этиленгликоль, 175 °C, 4 ч; (b) $TsNHNH_2$, MeOH (абс.), 60 °C, 2 ч; (c) ДИБАЛ-Н, $CHCl_3$, к.т., 12 ч.

Для обхода этой проблемы был апробирован метод восстановления **101** через промежуточное образование тозилгидразона **143**. Взаимодействие кетона **101** с тозилгидразином приводило к производному **143** с выходом 75% (схема 42). При этом последующие попытки восстановления **143** с использованием различных описанных в литературе систем: (a) $NaBH_4$ /AcOH [115]; (б) $NaBH_4$ /AcOH/ТГФ [116]; (в) $NaBH_4$ /HCl/ТГФ

[117]; (г) $\text{NaBH}_3\text{CN}/\text{AcOH}/\text{ТГФ}$ – как при комнатной температуре, так и при нагревании, не увенчались успехом: во всех случаях был выделен исходный **143**. Применение более сильного восстановителя – ДИБАЛ-Н [118], позволило получить желаемый 2,7-дибром-4,5-диазафлуорен (**141**), однако выход продукта не превысил 18% (схема 42). Строение соединения подтверждено ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопией и согласуется с литературными данными [50]. Низкая эффективность восстановления **101** через стадию образования тозилгидразона **143**, а также образование побочного продукта **142** сделали эту последовательность малоперспективной для синтеза 2,7-диарилзамещенных производных 4,5-диазафлуорена.

Последовательность 2: кросс-сочетание, затем восстановление карбонильной группы

Учитывая описанные выше трудности, порядок стадий для получения целевых соединений был изменен: восстановление карбонильной группы проводили после стадии кросс-сочетания. Поскольку полученный ранее 2,7-дифенил-4,5-диазафлуорен-9-он (**P-DAFO**) не содержит чувствительных к щелочам функциональных групп, восстановление проводили в условиях реакции Кижнера-Вольфа, что приводило к продукту **P-DAF** с выходом 70% (схема 43). Строение и чистота соединения подтверждены методами ^1H и ^{13}C ЯМР- и ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения, элементарным и рентгеноструктурным (рис. 10) анализами. Суммарный выход продукта **P-DAF** на две стадии (кросс-сочетание + восстановление) составил 56%.

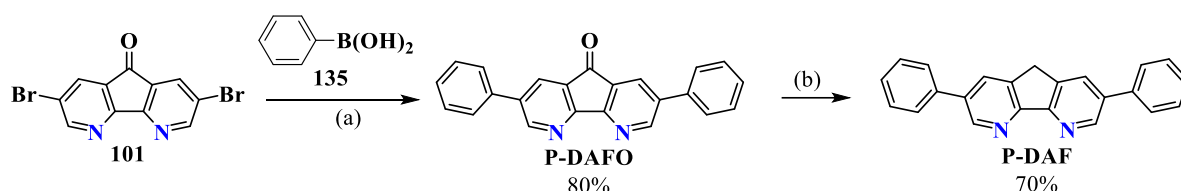


Схема 43. (a) **135**, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, толуол, MeOH, Na_2CO_3 , H_2O , Aliquat 336, 110 °C, 48 ч;

(b) $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, KOH, этиленгликоль, 175 °C, 5 ч.

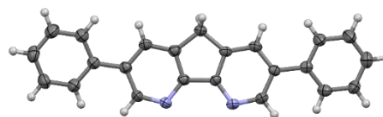


Рисунок 10. PCA P-DAF.

Следует отметить, что хотя данная последовательность продемонстрирована лишь на примере дифенилзамещенного производного 4,5-диазафлуорена, она является более предпочтительной, поскольку позволяет использовать прямое восстановление карбонильной группы, а также избежать возможных побочных процессов с участием

метиленовой группы на стадии кросс-сочетания, которая в большинстве случаев проводится в присутствии основания и при повышенных температурах.

Таким образом, в результате сравнения двух подходов на примере синтеза 2,7-дифенил-4,5-диазафлуорена показано, что последовательность «кросс-сочетание – восстановление карбонильной группы» является более эффективной, чем обратный порядок стадий.

2.3.3. Синтез (2,7-дифенил-4,5-диазафлуорен-9-илиден)малононитрила (P-DAF-CN)

Введение сильной электроноакцепторной дицианометилиденовой группы в 9-е положение 4,5-диазафлуоренового остова приводит к понижению энергии НСМО, что может способствовать электронному транспорту и повышению стабильности устройств на основе таких материалов на воздухе. Кроме того, замена полярной карбонильной группы в производных 4,5-диазафлуорен-9-она на дицианометилиденовый фрагмент позволяет избежать образования ловушек заряда, связанных с наличием кетогруппы.

Наиболее эффективным методом введения такого фрагмента является конденсация Кнёвенагеля производных 4,5-диазафлуорен-9-она с малононитрилом. При выборе порядка стадий были учтены как полученные ранее результаты, показавшие предпочтительность проведения кросс-сочетания до модификации карбонильной группы, так и литературные данные [36], согласно которым попытки провести кросс-сочетание после конденсации с малононитрилом не приводят к образованию целевых продуктов. Поэтому в настоящей работе реакцию с малононитрилом проводили после стадии кросс-сочетания на примере **P-DAFO** (схема 44). Реакцию проводили в ДМСО без добавления основания, поскольку малононитрил обладает повышенной С-Н кислотностью. Целевой продукт (2,7-дифенил-4,5-диазафлуорен-9-илиден)малононитрил (**P-DAF-CN**) был выделен с выходом 68%. Строение и чистота соединения **P-DAF-CN** подтверждены методами ^1H ЯМР- и ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения, элементным и рентгеноструктурным (рис. 11) анализами.

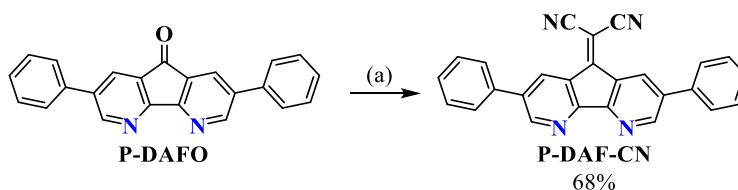


Схема 44. (a) $\text{CH}_2(\text{CN})_2$, ДМСО, 110 °С, 4 ч.

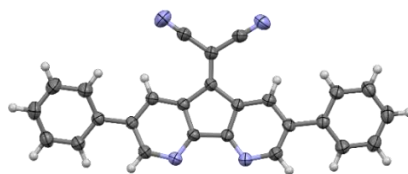


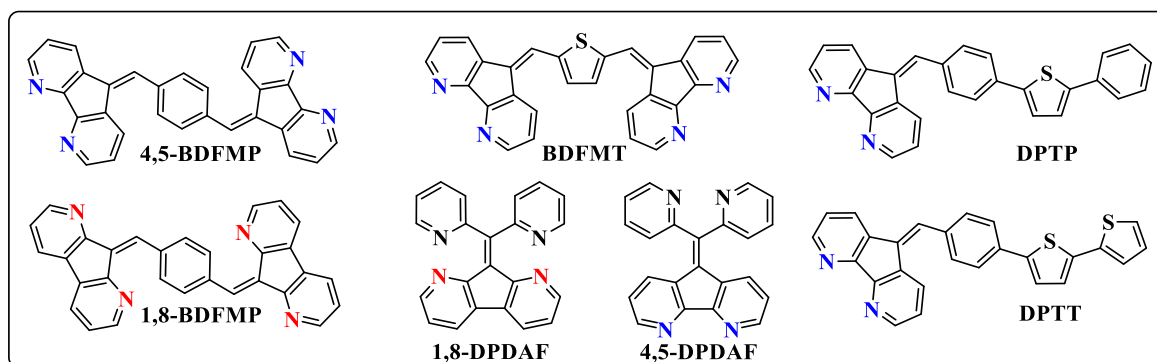
Рисунок 11. PCA P-DAF-CN.

Из всех синтезированных 2,7-диарил-4,5-диазафлуорен-9-онов (**P-DAFO**, **C₆F-DAFO**, **BF-DAFO**, **BT-DAFO**) для реакции с малононитрилом был выбран только **P-DAFO**, поскольку фенильные заместители обладают наименьшей донорной природой по сравнению с бензофуранильными, бензотиофенильными и гексилфуранильными группами. Введение более сильных донорных групп привело бы к повышению энергии НСМО, что нежелательно для эффективного электронного транспорта.

ГЛАВА 3. Физико-химические, оптоэлектронные и сенсорные свойства 4,5- и 1,8-диазафлуореновых производных

В настоящей главе представлены результаты исследования физико-химических свойств, включая кристаллические, оптические и оптоэлектронные характеристики, а также возможности практического применения двух типов соединений, представленных на схеме 45. Первый тип соединений – производные 1,8- и 4,5-диазафлуоренилидена, полученные конденсацией Кнёвенагеля соответствующих **daf** с ароматическими (ди)альдегидами или 2,2'-дипиридилкетонном (раздел 2.2.3). К соединениям второго типа относятся 2,7-диарилзамещенные производные 4,5-диазафлуорена, полученные реакциями кросс-сочетания 2,7-дибром-4,5-диазафлуорен-9-она (**101**) с последующей модификацией карбонильной группы (раздел 2.3).

1,8- и 4,5-диазафлуоренилиденовые производные



2,7-диарилзамещенные производные 4,5-диазафлуорена

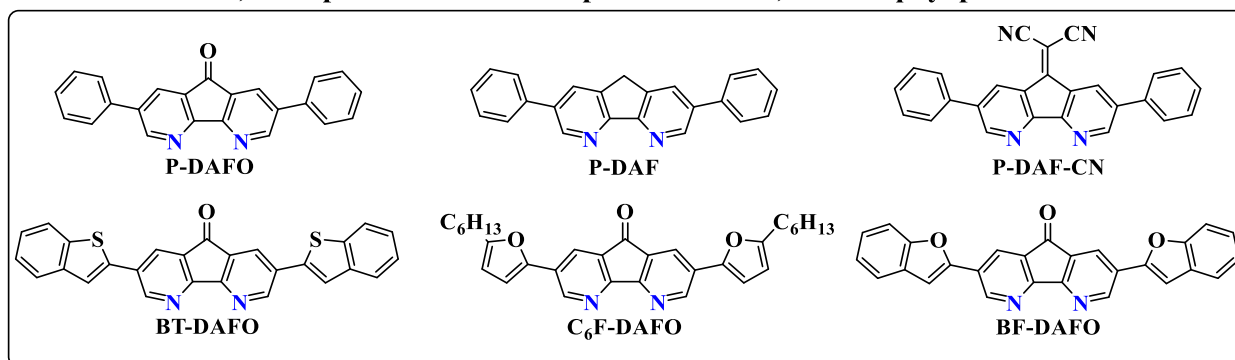


Схема 45. Структурные формулы исследуемых соединений.

3.1. Данные рентгеноструктурного анализа

3.1.1. 1,8- и 4,5-Диазафлуоренилиденовые производные

В ходе работы были получены и расшифрованы кристаллические структуры производных 4,5-диазафлуоренилидена: **4,5-BDFMP** (в двух полиморфных модификациях), **BDFMT**, **DPTT**, **4,5-DPDAF**; а также производных 1,8-диазафлуоренилидена: **1,8-BDFMP** и **1,8-DPDAF**. Монокристаллы были выращены с

помощью метода диффузии паров в системах CHCl_3 /гексан (для **4,5-BDFMP**, **BDFMT**, **4,5-DPDAF**, **1,8-BDFMP**) и толуол/*i*-PrOH (для **DPTT**, **1,8-DPDAF**). Кристаллы соединения **DPTP** также были выращены диффузией паров в системе толуол/*i*-PrOH, однако они кристаллизуются в виде сростков иголок, непригодных для рентгеноструктурного анализа. Все соединения кристаллизуются в centrosymmetric пространственных группах (преимущественно моноклинных).

Полиморфные модификации 4,5-BDFMP

4,5-BDFMP кристаллизуется в двух полиморфных модификациях. Форма I (пластинчатые кристаллы, рис. 12а) имеет непланарную конформацию с двугранным углом $\phi_1 = 42.9(3)^\circ$, обусловленную стерическим отталкиванием атомов водорода (рис. 12б). Кристаллическая упаковка образована π -стекинг-взаимодействиями между диазафлуореновыми фрагментами, которые дополнительно стабилизируются C-H $\cdots\pi$ взаимодействиями с центральным фениленовым фрагментом, приводя к сдвигу молекул на половину молекулы (рис. 12в). Форма II (игольчатые кристаллы, рис. 12г) также имеет непланарную конформацию с двугранным углом $\phi_1 = 50.2(7)^\circ$ (рис. 12д). Упаковка формы II имеет слоистую структуру с отсутствием сдвига молекул и образована π -стекинг-взаимодействиями между диазафлуореновыми фрагментами (рис. 12е). Таким образом, для формы I реализуется слоистая упаковка со сдвигом, а для формы II – слоистая упаковка без сдвига. Полиморфизм соединения **4,5-BDFMP** демонстрирует влияние конформационной подвижности на разнообразие кристаллических упаковок и, как следствие, на люминесцентные свойства (см. раздел 3.2.1).

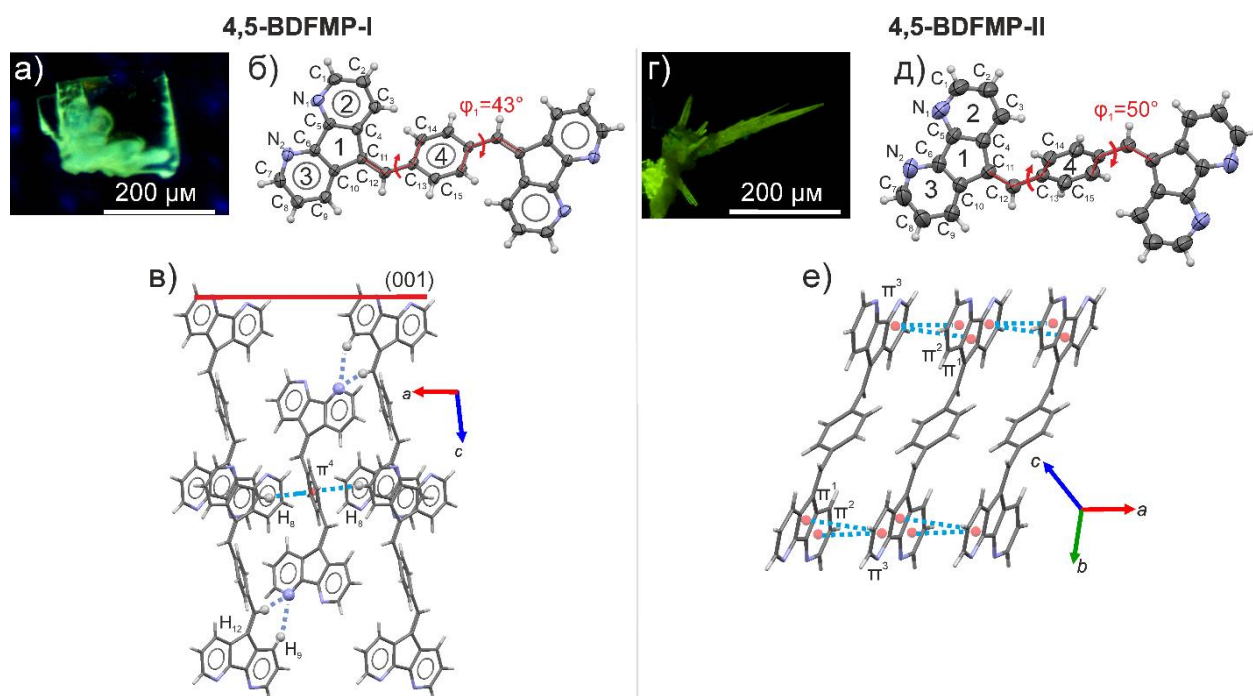


Рисунок 12. Оптическое микроизображение кристаллов **BDFMP-I** и **BDFMP-II** при облучении светом с длиной волны 405 нм (а, г); молекулярная структура, нумерация атомов и циклов, а также двугранный угол (ϕ_1) для полиморфов **BDFMP** (б, д); фрагменты кристаллических структур с π -стекинг- и C-H $\cdots\pi$ взаимодействиями со сдвигом молекул для **BDFMP-I** (в) и π -стекинг взаимодействиями и слоистой структурой для **BDFMP-II** (е). Пунктирными синими линиями показаны нековалентные взаимодействия; стрелками – направления кристаллографических осей.

Кристаллическая структура BDFMT

Соединение **BDFMT** кристаллизуется в виде оранжевых вытянутых игл (рис. 13а). Конформация молекулы непланарная с двугранными углами $\phi_1 = 8.8(6)^\circ$ и $\phi_2 = -29.0(6)^\circ$, планаризация половины молекулы достигается благодаря внутримолекулярному нековалентному взаимодействию C-H $\cdots$ S и отсутствию стерического отталкивания (рис. 13б). Структура образована π -стекинг-взаимодействиями между диазафлуореновыми фрагментами как в планарной половине молекулы, так и непланарной части (рис. 13в). Эти взаимодействия формируют зигзагообразные слои, перпендикулярные оси *a*, дополнительно стабилизированные C-H $\cdots$ N взаимодействиями (рис. 13г).

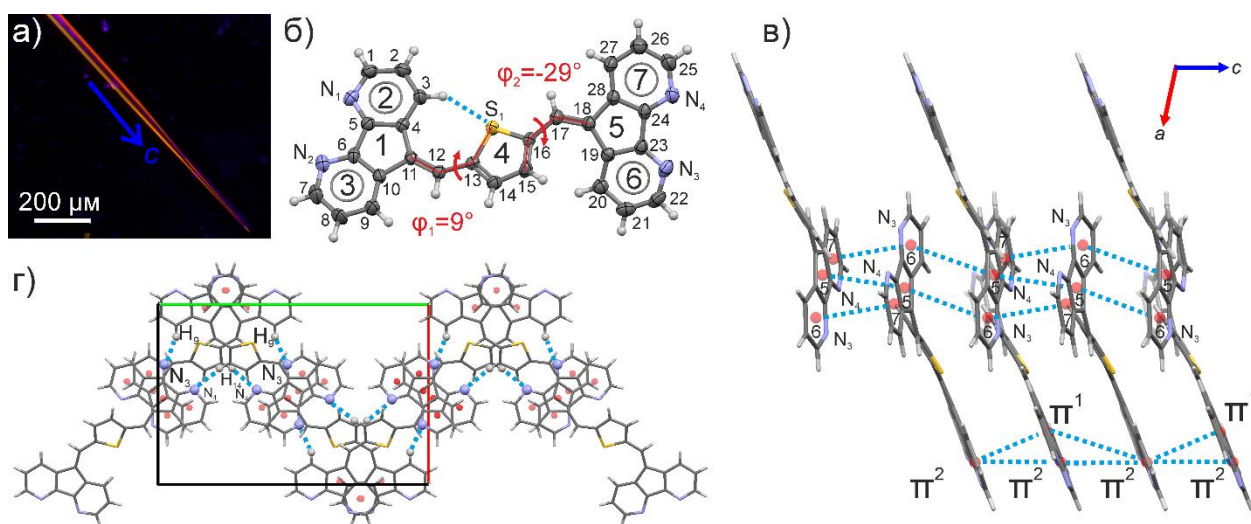


Рисунок 13. Оптические микроизображения кристалла **BDFMT** при облучении светом с длиной волны 405 нм (а); молекулярная структура, нумерация атомов и циклов, а также двугранный угол (ϕ_1) для **BDFMT** (б); фрагмент кристаллической структуры с π -стекинг-взаимодействиями вдоль оси c (в); зигзагообразные слои, перпендикулярные оси a с π -стекинг- и C-H $\cdots$ N взаимодействиями (г). Пунктирными синими линиями показаны нековалентные взаимодействия; стрелками – направления кристаллографических осей.

Кристаллическая структура DPTT

Соединение **DPTT** кристаллизуется в виде пластинок с люминесценцией в желтой области (рис. 14а), одна из двух молекул в независимой части разупорядочена в терминальном тиофеновом фрагменте (рис. 14б). Молекула имеет непланарную конформацию 4,5-диазафлуоренового фрагмента: торсионные углы составляют $\phi_1 = 50^\circ$ (C₁₁-C₁₂-C₁₃-C₁₄) и $\phi_1' = 144^\circ$ (C₁₁'-C₁₂'-C₁₃'-C₁₄'), остальные торсионные углы близки к планарным: $\phi_2 = -1^\circ$ (C₁₅-C₁₆-C₁₉-S₁) и $\phi_2' = -11^\circ$ (C₁₅'-C₁₆'-C₁₉'-S₁'), $\phi_3 = 15^\circ$ (S₁-C₂₂-C₂₃-C₂₄), $\phi_3' = -9^\circ$ (S₁'-C₂₂'-C₂₃'-C₂₄') и $\phi_3^A = -158^\circ$ (S₁'-C₂₂'-C₂₃'-C_{24A}) (рис. 14в). Структурообразующими взаимодействиями являются π -стекинг-взаимодействия вдоль оси b , а также многочисленные C-H $\cdots$ π взаимодействия.

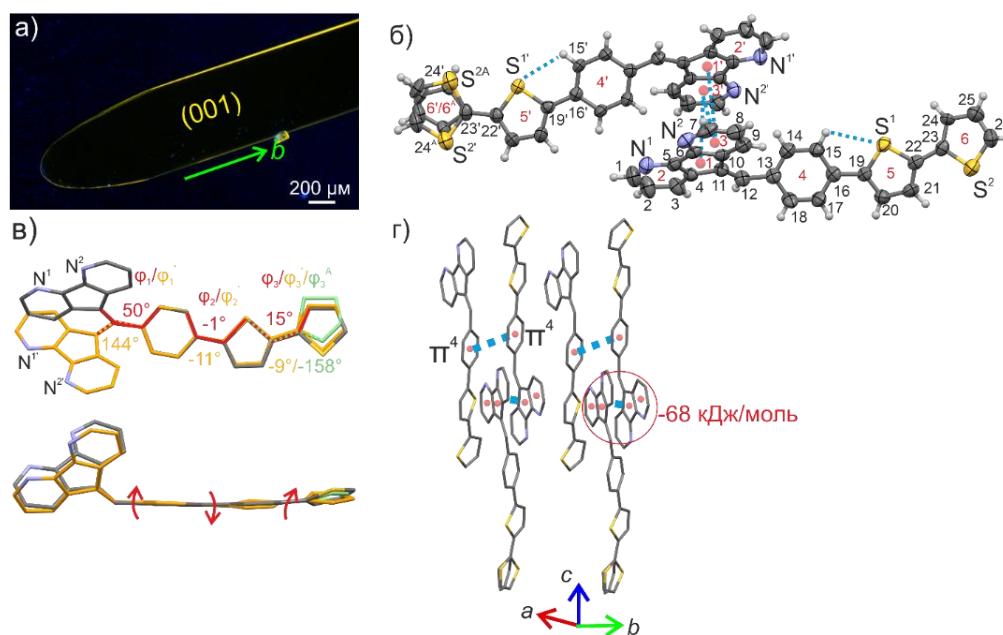


Рисунок 14. Оптическое микроизображение кристалла **DPTT** при облучении 405 нм (а); структурная формула с нумерацией атомов, внутримолекулярными взаимодействиями (б) и торсионными углами (в); π -стекинг-взаимодействия в стопках вдоль оси b (г). Пунктирными синими линиями показаны нековалентные взаимодействия; стрелками – направления кристаллографических осей.

Кристаллическая структура 4,5- и 1,8-DPDAF

4,5-DPDAF кристаллизуется в виде жёлтых игл, тогда как **1,8-DPDAF** в виде бесцветных пластинок. Конформация пиридиновых фрагментов в обоих структурах непланарная относительно диазафлуоренового остова из-за стерического отталкивания пиридиновых групп: $\varphi_1 = 106.8(2)^\circ$ ($N_3-C_{13}-C_{12}-C_5$) и $\varphi_2 = 99.6(2)^\circ$ ($N_4-C_{18}-C_{12}-C_5$) для **4,5-DPDAF**; $\varphi_1 = 68.1(4)^\circ$ ($N_3-C_{13}-C_{12}-C_{10}$) и $\varphi_2 = 83.0(4)^\circ$ ($N_4-C_{18}-C_{12}-C_{10}$) для **1,8-DPDAF** (рис. 15а,в). Молекулы упакованы в стопки за счёт π -стекинг-взаимодействий между диазафлуореновыми фрагментами, стабилизированными $C-H \cdots N$ взаимодействиями вдоль направления $(a+b)$ для **4,5-DPDAF** и водородными связями с молекулой воды для **1,8-DPDAF** (рис. 5б, г). Однако, структура **1,8-DPDAF** содержит сольватные каналы объемом $984 \text{ \AA}^3$ с удалёнными неупорядоченными молекулами воды (рис. 15д).

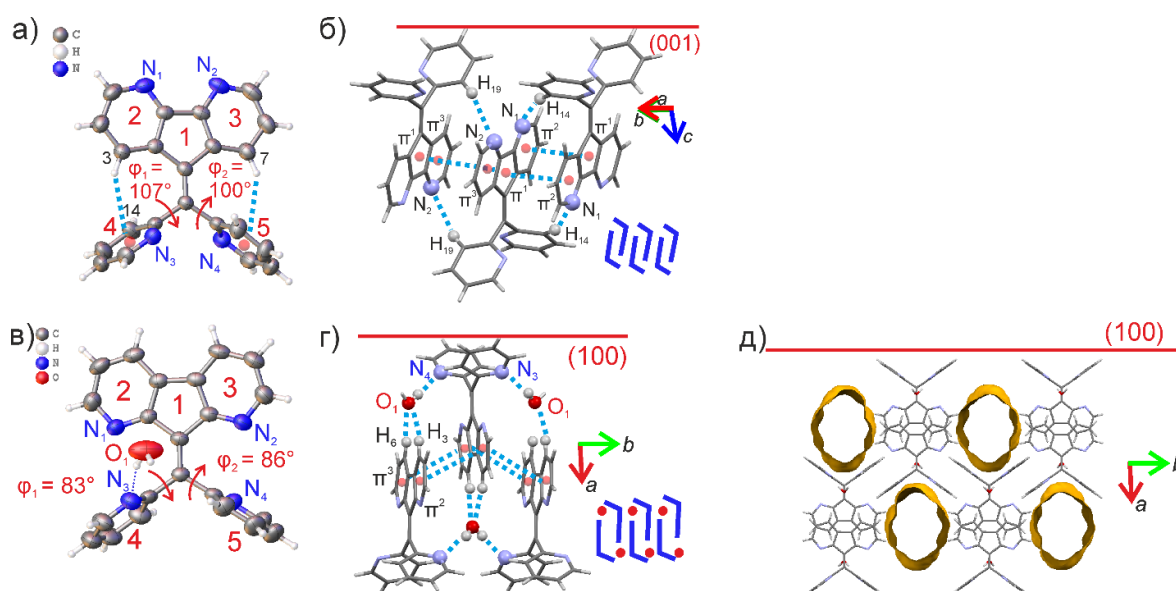


Рисунок 15. Молекулярная структура, нумерация атомов и циклов 4,5- и 1,8-DPDAF (а,в); фрагменты кристаллических структур 4,5- и 1,8-DPDAF с π -стекинг-взаимодействиями (б, г). Пористая структура 1,8-DPDAF с каналами решетки размером $405 \text{ \AA}^3$ (радиус зонда $1.2 \text{ \AA}$) (д). Пунктирными синими линиями показаны нековалентные взаимодействия; стрелками – направления кристаллографических осей.

Кристаллическая структура 1,8-BDFMP

Соединение **1,8-BDFMP** кристаллизуется в виде иголок красного цвета с фотолюминесценцией в оранжевой области (рис. 16а). Конформация молекулы является практически планарной ($\varphi=2^\circ$), стабилизированной внутримолекулярными $\text{C-H}\cdots\text{N}$ взаимодействиями (рис. 16б). Кристаллическая упаковка образована π -стекинг-взаимодействиями вдоль оси роста кристалла (рис. 16в).

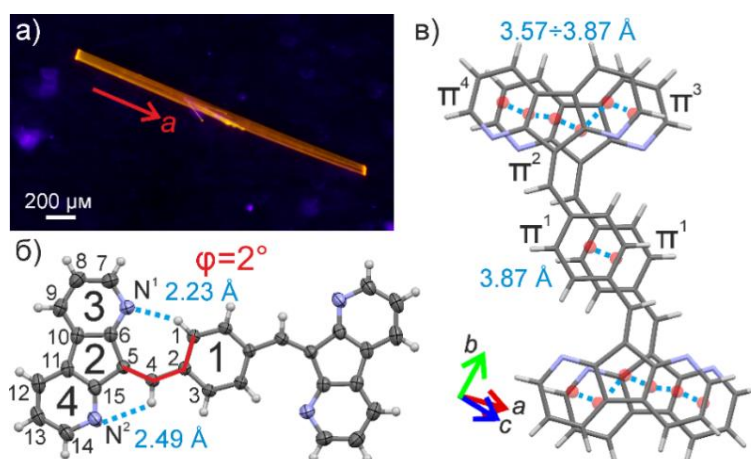


Рисунок 16. Оптическое микроизображение кристалла **1,8-BDFMP** при облучении 405 нм (а); структурная формула с нумерацией атомов, внутримолекулярными взаимодействиями и торсионным углом (б); π -стекинг-взаимодействия в стопках вдоль оси a (в).

Таким образом, показано, что для производных 4,5-диазафлуоренилидена характерна

непланарная конформация и наличие π -стекинг-взаимодействий, которые могут способствовать переносу заряда. Такая депланаризация достигается за счет стерического отталкивания атомов водорода диазафлуорена и арильного фрагмента, что в свою очередь может приводить к конформационной лабильности и эффекту агрегационно-индуцируемой люминесценции (раздел 3.2.1). Полиморфизм **4,5-BDFMP** подчеркивает важность эффекта конформационной подвижности для получения разных кристаллических упаковок с варьируемыми свойствами. 1,8-Диазафлуоренилиденовые производные, в свою очередь, способны образовывать планарные структуры за счет внутримолекулярных нековалентных $N \cdots H$ связей и отсутствия стерического отталкивания.

3.1.2. 2,7-Диарилзамещенные производные 4,5-диазафлуорена

В работе получены и расшифрованы кристаллические структуры 2,7-диарилзамещенных производных 4,5-диазафлуорен-9-она: **P-DAFO** (две полиморфные модификации), **BF-DAFO** (две полиморфные модификации), **BT-DAFO**, **P-DAF**, **P-DAF-CN**. Кристаллы выращены с помощью метода физического парового транспорта (для большинства соединений) или методом диффузии паров растворителей в системе толуол/*i*-PrOH (для **P-DAF**). Все соединения кристаллизуются в centrosymmetric, преимущественно в моноклинных пространственных группах симметрии с одной или двумя (для **P-DAF-CN**) молекулами в независимой части. Молекулярные структуры всех соединений с нумерацией атомов и циклов представлены на рис. 17. **P-DAFO-I**, **BF-DAFO-I**, **P-DAF** и **P-DAF-CN** кристаллизовались в виде вытянутых пластинчатых кристаллов, тогда как **P-DAFO-II** и **BF-DAFO-II** демонстрируют игольчатую морфологию (рис. 17).

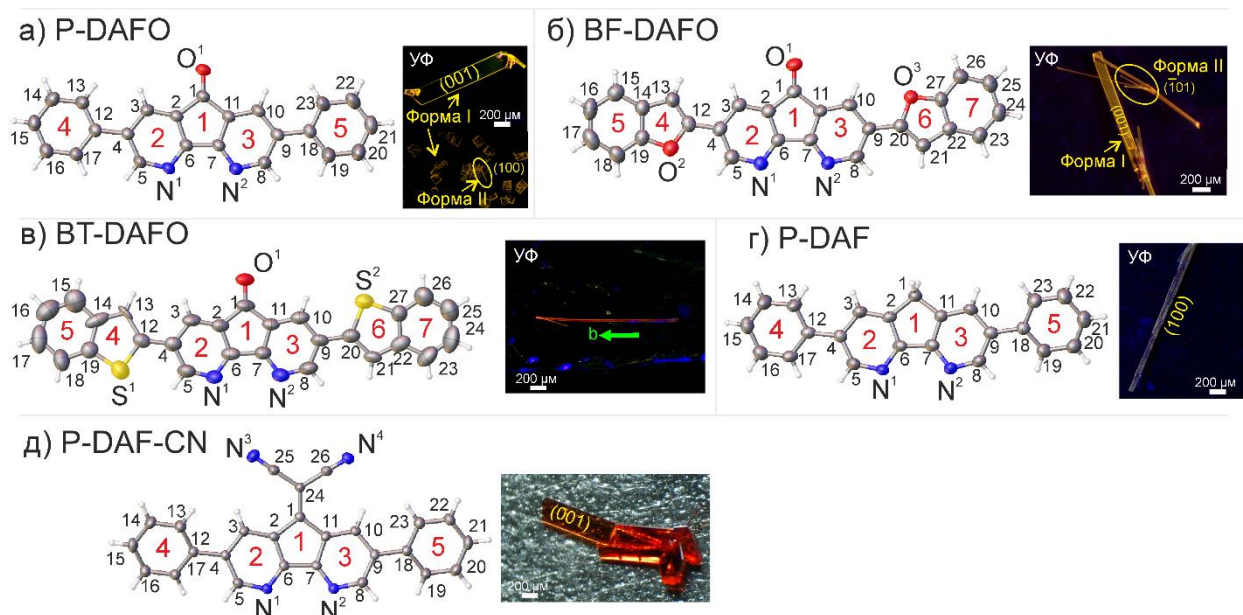


Рисунок 17. Молекулярные структуры, нумерации атомов и циклов, оптические микроскопические изображения монокристаллов **P-DAFO** (форма I и II, а), **BF-DAFO** (I и II, б), **BT-DAFO** (в), **P-DAF** (г) и **P-DAF-CN** (д).

Соединения **P-DAFO-I**, **BF-DAFO-I**, **BT-DAFO** имеют схожую кристаллическую упаковку, в которой молекулы наклонены к главной грани кристаллов под углами 42° – 43° для **P-DAFO-I**, **BF-DAFO-I** и 32° – 33° для **BT-DAFO** (рис. 18 а, в, д). Такая упаковка реализуется за счет многочисленных π -стекинг-взаимодействий между диазафлуореновым остовом и концевыми заместителями. В свою очередь, формы II соединений **P-DAFO** и **BF-DAFO** имеют параллельное расположение молекул с углом наклона 0° с многочисленными π -стекинг-взаимодействиями внутри слоев (рис. 18б, г). Восстановленное производное **P-DAF** демонстрирует гибридную π -стекинг (в димерах)-паркетную (между димерами) упаковку, молекулы наклонены под углом 58° и дополнительно сдвинуты относительно друг друга на $3/4$ длины, что позволяет образовывать π -стекинг-взаимодействия между диазафлуореновым фрагментом и фенильными заместителями (рис. 18е). Введение дицианометиленовой группы (**P-DAF-CN**) приводит к дальнейшему увеличению наклона молекул (угол наклона составляет 38°), который реализуется за счет образования $\text{C}\equiv\text{N}\cdots\pi$ взаимодействий с концевыми фенильными заместителями (рис. 18ж).

Таким образом, наиболее выраженные π -стекинг-взаимодействия, благоприятные для переноса заряда, наблюдаются во всех кристаллических структурах, кроме **P-DAF-CN**.

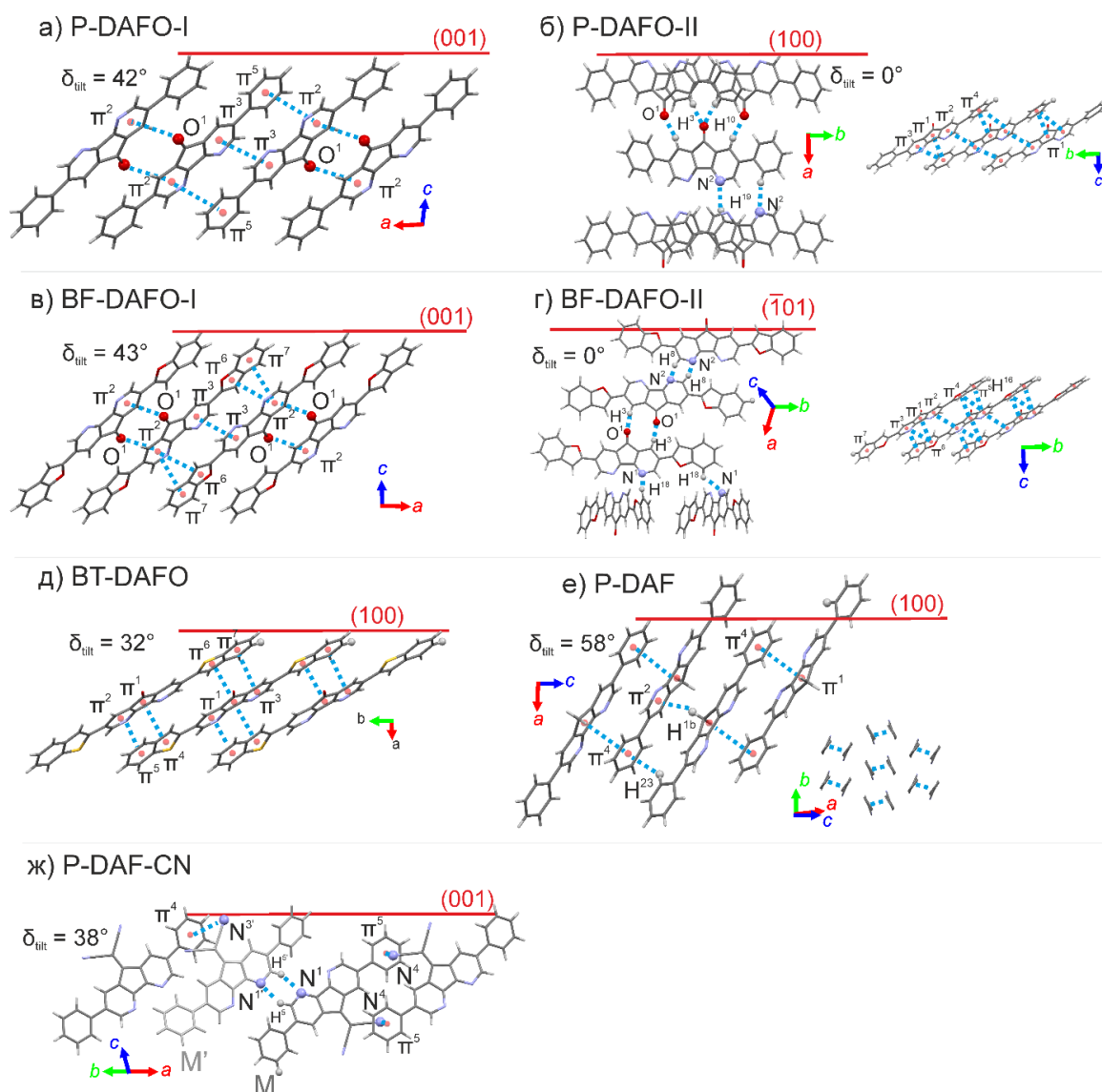


Рисунок 18. Фрагменты кристаллической структуры и межмолекулярные взаимодействия для **P-DAFO** (I-а, II-б), **BF-DAFO** (I-в, II-г), **BT-DAFO** (д), **P-DAF** (е) и **P-DAF-CN** (ж). Пунктирные синие линии представляют нековалентные взаимодействия. Стрелки указывают ориентацию кристаллографических осей.

3.2. Оптические и оптоэлектронные свойства

3.2.1. 1,8- и 4,5-диазафлуоренилиденовые производные

Спектры поглощения и фотолюминесценции исследуемых соединений в растворе

Оптические свойства диазафлуоренилиденовых производных изучены в разбавленных растворах (10^{-5} М) в ТГФ, в ДМСО (для **BDFMT**) и в CHCl_3 (для **1,8-BDFMP**). Соответствующие спектры и фотофизические параметры представлены на рис. 19 и в табл. 3.

Для соединений **4,5-BDFMP**, **BDFMT**, **DPTR**, **DPTT** (производные 4,5-диазафлуоренилидена), имеющих непланарную конформацию (см. раздел 3.1.1), характерны широкие неструктурированные полосы поглощения и фотолюминесценции

(ФЛ), а также большие сдвиги Стокса ($\sim 0.4\text{--}0.8$ эВ), что объясняется конформационной подвижностью и существенной перестройкой молекулярной геометрии в возбужденном состоянии. Квантовые выходы фотолюминесценции (КВ ФЛ) в растворе для данных соединений крайне низки (верхняя оценка не превышает 0.1%).

В отличие от них, для соединения **1,8-BDFMP**, имеющего практически планарную конформацию, стабилизированную внутримолекулярными С-Н $\cdots$ Н взаимодействиями (см. раздел 3.1.1), спектр излучения в растворе имеет тонкую структуру ($\lambda_{\text{em}} = 470$ и 496 нм) и зеркальную симметрию со спектром поглощения ($\lambda_{\text{погл.}} = 422$ и 446 нм). Малый сдвиг Стокса (0.14 эВ) указывает на высокую жесткость молекулы. Несмотря на это, КВ ФЛ соединения в растворе также не превышает 0.1%.

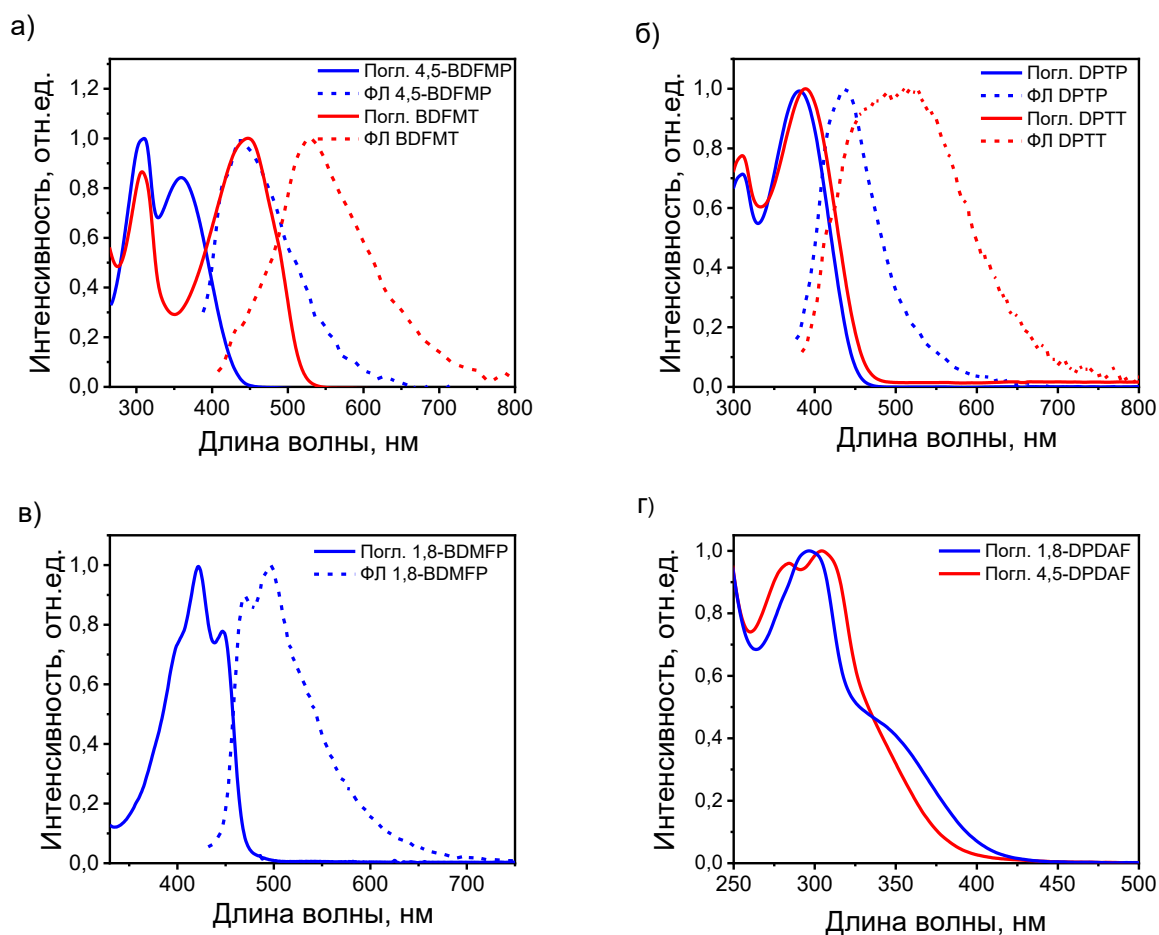


Рисунок 19. Данные оптической спектроскопии для исследуемых соединений в 10^{-5}M растворе ТГФ, ДМСО (для соединения **BDFMT**) и CHCl_3 (для **1,8-BDFMP**). Сплошной линией представлены спектры поглощения, пунктирной – фотолюминесценции; названия соединений приведены на рисунках; длина волны возбуждения - 365 нм.

Соединения **4,5-DPDAF** и **1,8-DPDAF** поглощают в УФ-области (304 и 297 нм соответственно) и не обладают люминесценцией ни в растворе, ни в кристаллическом состоянии. Отсутствие люминесценции в растворе объясняется непланарной конформацией

и свободным вращением пиридиновых колец, а в кристаллическом состоянии, вероятно, связано с агрегацией и различными п-π переходами с участием пиридиновых колец.

Таблица 3. Данные оптической спектроскопии для диазафлуоренилиденовых производных в растворе (10^{-5} М) ТГФ и ДМСО.

	$\lambda_{\text{abs}}(\text{нм})$	$\lambda_{\text{em}}(\text{нм})$	Сдвиг Стокса(эВ)	КВ ФЛ (%)
4,5-BDFMP	309, 359	437	0.61	<0.1
BDFMT	305, 432	529	0.53	<0.1
DPTP	380	438	0.43	<0.01
DPTT	389	507	0.73	<0.01
1,8-BDFMP	422, 446	470, 496	0.14	<0.1
4,5-DPDAF	304	-		-
1,8-DPDAF	297	-		-

Исследование оптических свойств соединений в твердых растворах и кристаллической фазе

Для изучения влияния молекулярного окружения на люминесцентные свойства изучены спектры ФЛ соединений **4,5-BDFMP**, **BDFMT** и **1,8-BDFMP** в твердых растворах полиметилметакрилата (ПММА) и кристаллическом состоянии (рис. 20, табл. 4). Блокирование конформационной подвижности диазафлуоренилиденовых производных полимерной матрицей приводит к увеличению КВ ФЛ по сравнению с растворами: для **4,5-BDFMP** с <0.1% до 1%, для **BDFMT** – до 0,6%, для **1,8-BDFMP** – до 4%.

Еще более высокие значения КВ ФЛ достигаются в кристаллическом состоянии (табл. 4). В интегрирующей сфере изучены спектры ФЛ кристаллических образцов соединений **4,5-BDFMP**, **BDFMT**, **DPTP**, **DPTT** и **1,8-BDFMP** (рис. 20). Все производные имеют спектры ФЛ с батохромным сдвигом относительно растворов, что объясняется увеличением поляризуемости среды, перепоглощением и, возможно, конформационными изменениями. КВ ФЛ составили 25% и 2% соответственно для полиморфов I и II соединения **4,5-BDFMP**; 3% - для монокристаллов **BDFMT**; 5% - для **DPTT** и 10% - для **1,8-BDFMP**. Для кристаллов **DPTP** интенсивность ФЛ оказалась ниже чувствительности используемого прибора. Различие в квантовых выходах полиморфов I и II **4,5-BDFMP** (25% и 2%) обусловлено разным типом кристаллической упаковки (слоистая упаковка со сдвигом у формы I, слоистая упаковка без сдвига – у формы II), как показано в разделе 3.1.1.

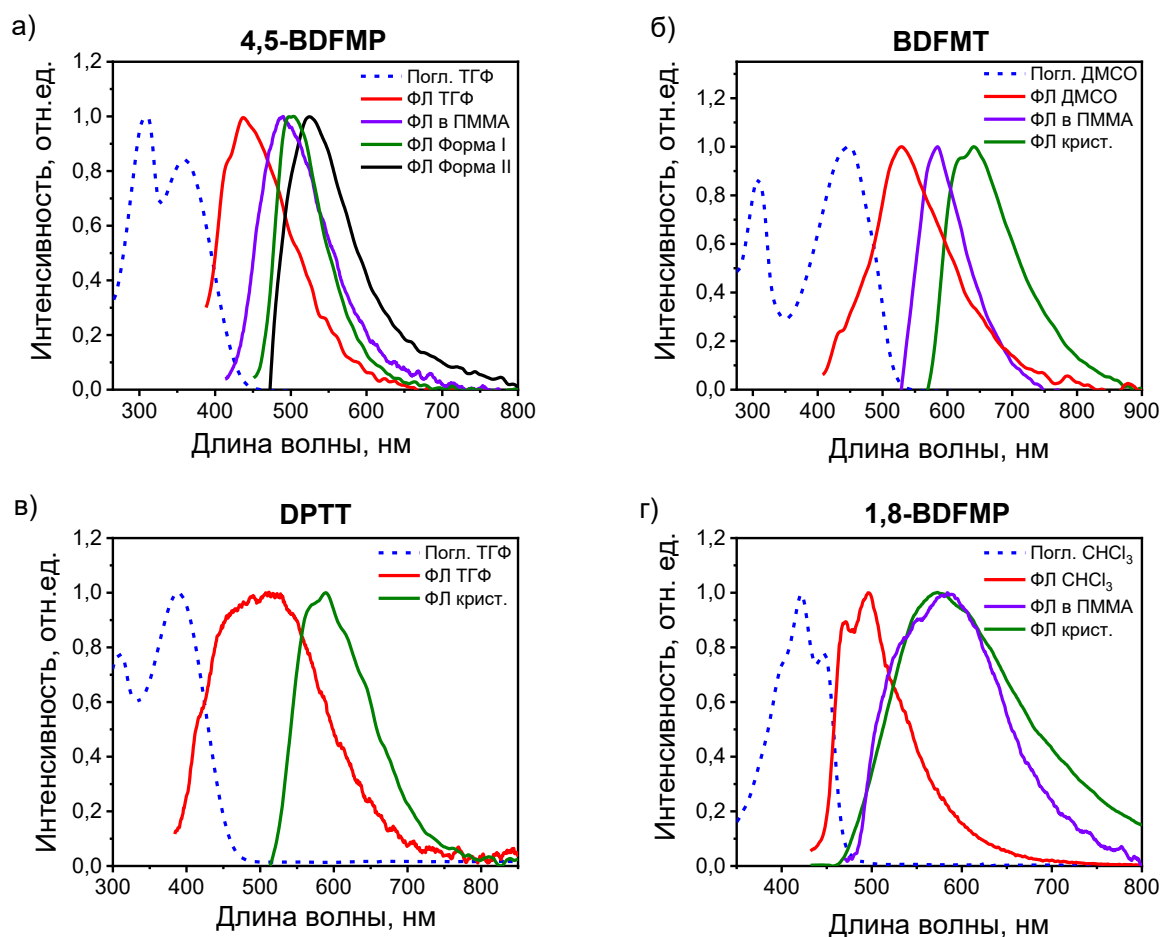


Рисунок 20. Спектры ФЛ соединений **4,5-BDFMP** (а), **BDFMT** (б), **DPTT** (в) и **1,8-BDFMP** (г) в полимерной матрице ПММА и в кристаллическом состоянии в сравнении со спектрами поглощения (пунктирные линии) и ФЛ (сплошные линии) в разбавленных растворах.

Таблица 4. Фотофизические характеристики соединений **4,5-BDFMP**, **BDFMT**, **DPTT** и **1,8-BDFMP** в полимерной матрице полиметилметакрилата (ПММА) и в кристалле.

	Твердый раствор в ПММА		Кристалл	
	$\lambda_{em}(nm)$	КВ ФЛ (%)	$\lambda_{em}(nm)$	КВ ФЛ (%)
4,5-BDFMP	487	1	503 (форма I) 525(форма II)	25 (форма I) 2(форма II)
BDFMT	585	0.6	640	3
DPTT	-	-	590	5
1,8-BDFMP	585	4	572	10

Агрегационно-индуцируемая люминесценция (AIE)

Эффект агрегационно-индуцируемой люминесценции (AIE) был описан и систематически изучен Tang и соавт. [3]. В отличие от обычных люминофоров, у которых агрегация приводит к тушению люминесценции, AIE-активные соединения практически не

излучают в растворе, но обладают интенсивной фотолюминесценцией в твердом состоянии (кристаллы, аморфные порошки, наноагрегаты). Классический механизм АІЕ 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.

Именно такое поведение наблюдается для исследуемых синтезированных соединений: в разбавленных растворах КВ ФЛ как 4,5-, так и 1,8-диазафлуоренилиденовых производных не превышают 0,1%, тогда как в полимерной матрице ПММА и в кристаллическом состоянии интенсивность излучения возрастает, что указывает на наличие агрегационно-индуцируемой люминесценции.

Для дополнительной 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. 21).

Для производных 4,5-диазафлуоренилидена – **4,5-BDFMP**, **BDFMT**, **DPTT** – наблюдается возрастание интенсивности ФЛ до 8 раз в смеси ТГФ-Н₂O (1:9) по сравнению с раствором в чистом ТГФ (рис. 21а,б,в). Для этих соединений, обладающих непланарной конформацией и свободными вращающимися фрагментами, наличие данного эффекта является вполне ожидаемым и согласуется с классическим механизмом АІЕ. Напротив, **1,8-BDFMP** обладает планарной молекулярной структурой (в основном состоянии) и, согласно классическим представлениям, не должен был проявлять АІЕ. Тем не менее, для него также наблюдается 18-кратное увеличение интенсивности излучения при агрегации (рис.21г). По всей видимости, в этом случае механизм АІЕ связан с наличием конического пересечения возбужденного состояния и основного, а также снижением жесткости молекулы в возбужденном состоянии. Более подробное обсуждение и квантово-химическое изучение эффекта для данного соединения выходит за рамки диссертационной работы и представлено в работе [109]. Таким образом, **1,8-BDFMP** является редким примером АІЕ-активной молекулы с планарной структурой.

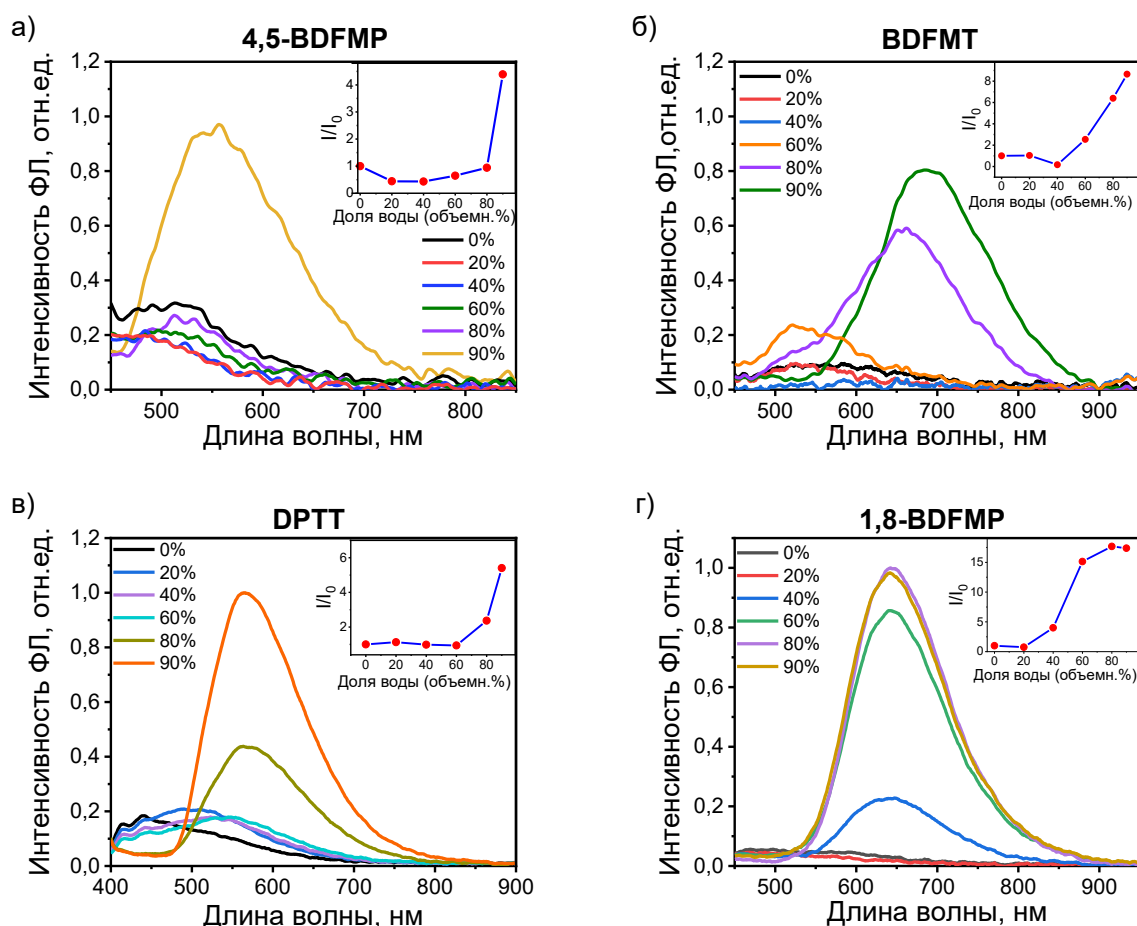


Рисунок 21. Исследование влияния агрегации на ФЛ свойства – спектры ФЛ в ТГФ в зависимости от доли воды при постоянной концентрации соединений (10^{-5} М). Номера соединений и соответствующие мольные доли воды представлены на рисунке; на вставках показана зависимость интенсивности ФЛ от доли воды.

Электрохимические свойства 1,8- и 4,5-диазафлуоренилиденовых производных

Методом циклической вольтамперометрии в растворе дихлорметана изучены окислительно-восстановительные характеристики полученных производных; соответствующие циклические вольтамперограммы приведены на рис. 22, а рассчитанные значения потенциалов и оценки энергий граничных орбиталей – в табл. 5.

Все полученные соединения демонстрируют обратимые (соединения **4,5-BDFMP**, **BDFMT**, **1,8-BDFMP**) и квазиобратимые (соединения **DPTP**, **DPTT**, **4,5-DPDAF**, **1,8-DPDAF**) волны восстановления. Окисление всех исследуемых соединений представлено необратимыми электрохимическими волнами (рис. 22).

С использованием потенциалов начала восстановления оценены энергии НСМО, которые находятся в интервале от -2.96 до -3.39 эВ (табл. 5). Наиболее низкие значения НСМО (т. е. наиболее сильный электроноакцепторный характер) имеют **BDFMT** (-3.39 эВ), **1,8-BDFMP** (-3.31 эВ) и **4,5-BDFMP** (-3.18 эВ), что делает их перспективными материалами

для электронных полупроводников.

С использованием полученных результатов, а также данных спектроскопии электронного поглощения в растворах были оценены электрохимические и оптические зазоры (как энергия края спектра поглощения). Соединения **BDFMT**, **DPTT** имеют наименьшие электрохимические зазоры (2.16 и 2.43 эВ), что объясняется более эффективной делокализацией π -электронов через тиофеновый фрагмент. Соединение **1,8-BDFMP** также обладает относительно узким электрохимическим зазором (2.39 эВ) благодаря планарной жесткой структуре и эффективному сопряжению.

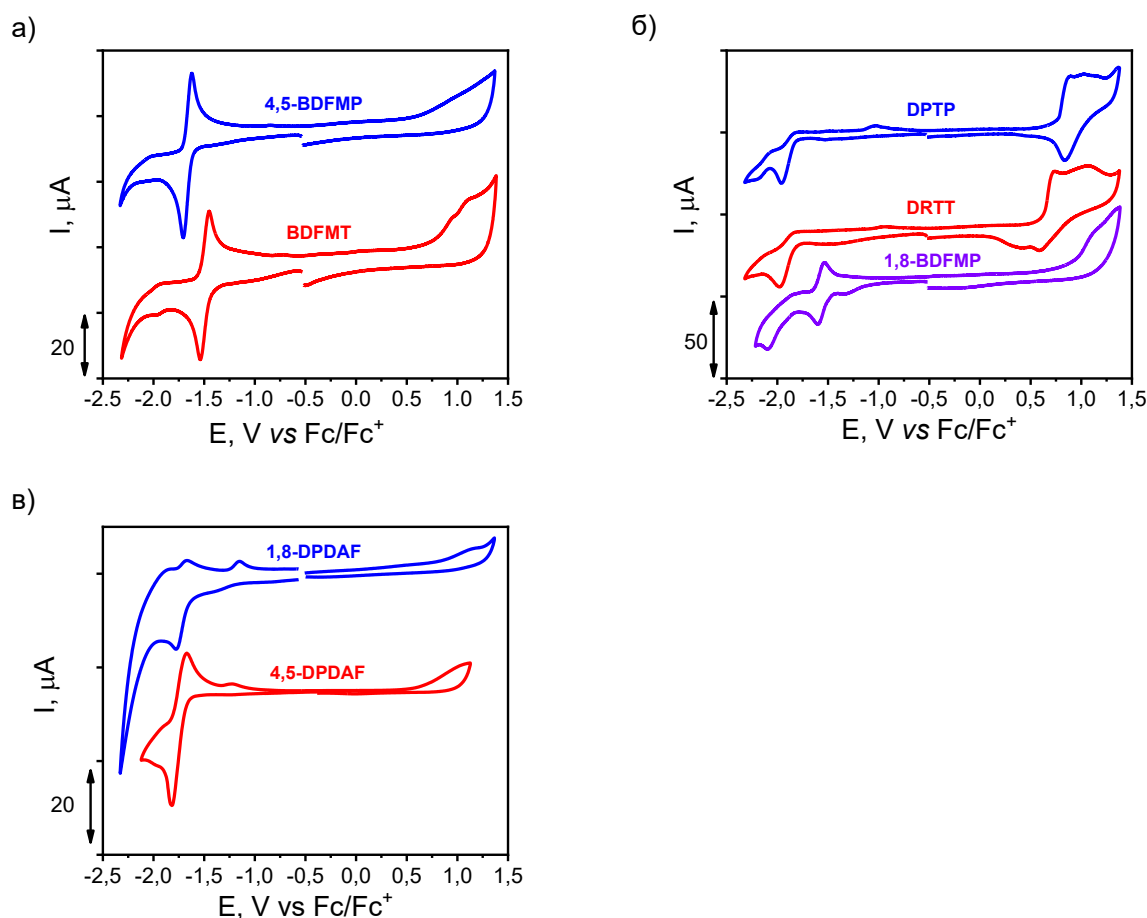


Рисунок 22. Циклические вольтамперограммы исследуемых соединений в растворе дихлорметана; обозначения соединений представлены на рисунках.

Таблица 5. Данные электрохимических и оптических исследований для 4,5- и 1,8-диазафлуоренилиденовых производных.

	$E_{Ox}^{1/2}$, В отн Fc/Fc ⁺	$E_{Red}^{1/2}$, В отн Fc/Fc ⁺	$E_{ВЗМО}$, эВ	$E_{НСМО}$, эВ	E_g^{El} , эВ	E_g^{opt} , эВ
4,5-BDFMP	-	-1.66	-6.04 ^a	-3.18	-	2.86
BDFMT	0.87	-1.49	-5.55	-3.39	2.16	2.42
DPTP	0.76	-1.84	-5.56	-2.96	2.60	2.75
DPTT	1.15	-1.28	-5.42	-2.99	2.43	2.68
4,5-DPDAF	1.30	-1.74	-6.38 ^a	-3.12	-	3.26
1,8-BDFMP	0.62	-1.81	-5.70	-3.31	2.39	2.61
1,8-DPDAF	1.30	-1.68	-6.25 ^a	-3.15	-	3.1

^aрассчитано как $E_{ВЗМО} = E_{НСМО} - E_g^{opt}$

Таким образом, данные оптических и электрохимических измерений для 1,8- и 4,5-диазафлуоренилиденовых производных показывают, что:

- В разбавленных растворах все исследуемые соединения обладают низкими значениями квантовых выходов фотолюминесценции (<0.1%), что обусловлено конформационной подвижностью и/или наличием активных безызлучательных каналов дезактивации возбужденного состояния. При переходе в твердое состояние (кристаллы, наноагрегаты) для большинства изученных производных наблюдается значительное увеличение квантового выхода, что свидетельствует об агрегационно-индуцируемой люминесценции (AIE).
- Планарные структуры, такие как **1,8-BDFMP**, также способны обладать AIE, что связано с конформационной подвижностью не в основном состоянии, а в возбужденном [109].
- Различные типы кристаллических упаковок (полиморфизм) способны влиять на эффективность фотолюминесценции: КВ ФЛ полиморфов I и II соединения **4,5-BDFMP** различаются более чем на порядок (25% и 2%).
- 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-проводящих материалов.

3.2.2. 2,7-Диарилзамещенные производные 4,5-диазафлуорена

Спектры поглощения и фотолюминесценции исследуемых соединений в растворе и в кристаллическом состоянии

Оптические свойства соединений **P-DAFO**, **C₆F-DAFO**, **BF-DAFO**, **BT-DAFO**, **P-DAF** и **P-DAF-CN** изучены в разбавленных растворах (10^{-5} М) в ТГФ. Соответствующие спектры и фотофизические параметры представлены на рис. 23 и в табл. 6.

Спектры поглощения всех исследуемых соединений расположены в синей области (300–400 нм). Для всех соединений, за исключением **P-DAF**, наблюдается низкоинтенсивная длинноволновая полоса, обусловленная переносом заряда между донорными и акцепторными фрагментами (рис. 23а,б). Максимумы поглощения фенилзамещенных производных **P-DAFO**, **P-DAF** и **P-DAF-CN** близки и составляют около 340 нм. Введение гетероароматических заместителей приводит к батохромному сдвигу: максимумы поглощения для **C₆F-DAFO** – 376 и 390 нм, для **BF-DAFO** – 388 нм и для **BT-DAFO** – 380 нм.

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 восстановленное производное **P-DAF** (60%), которое также является единственным люминесцирующим в синей области. Карбонилсодержащие соединения люминесцируют в зеленой области с умеренными квантовыми выходами (21–50%). Наибольший КВ ФЛ среди производных 4,5-диазафлуорен-9-она у **C₆F-DAFO**, однако данное производное имеет самую низкую температуру плавления (116 °С) и склонно к разложению, что ограничивает его применение.

Для всех исследуемых соединений, кроме **C₆F-DAFO**, в интегрирующей сфере изучена ФЛ поликристаллических образцов, при этом ФЛ обнаружена только для производных **P-DAFO**, **BF-DAFO** и **BT-DAFO** (рис. 23в,г). По сравнению с растворами спектры излучения сдвинуты в более красную область (на 40–60 нм) за счет увеличения поляризуемости среды и π -стекинг-взаимодействий. Квантовые выходы ФЛ в кристаллах ниже, чем в растворе, в диапазоне от 9 до 21%.

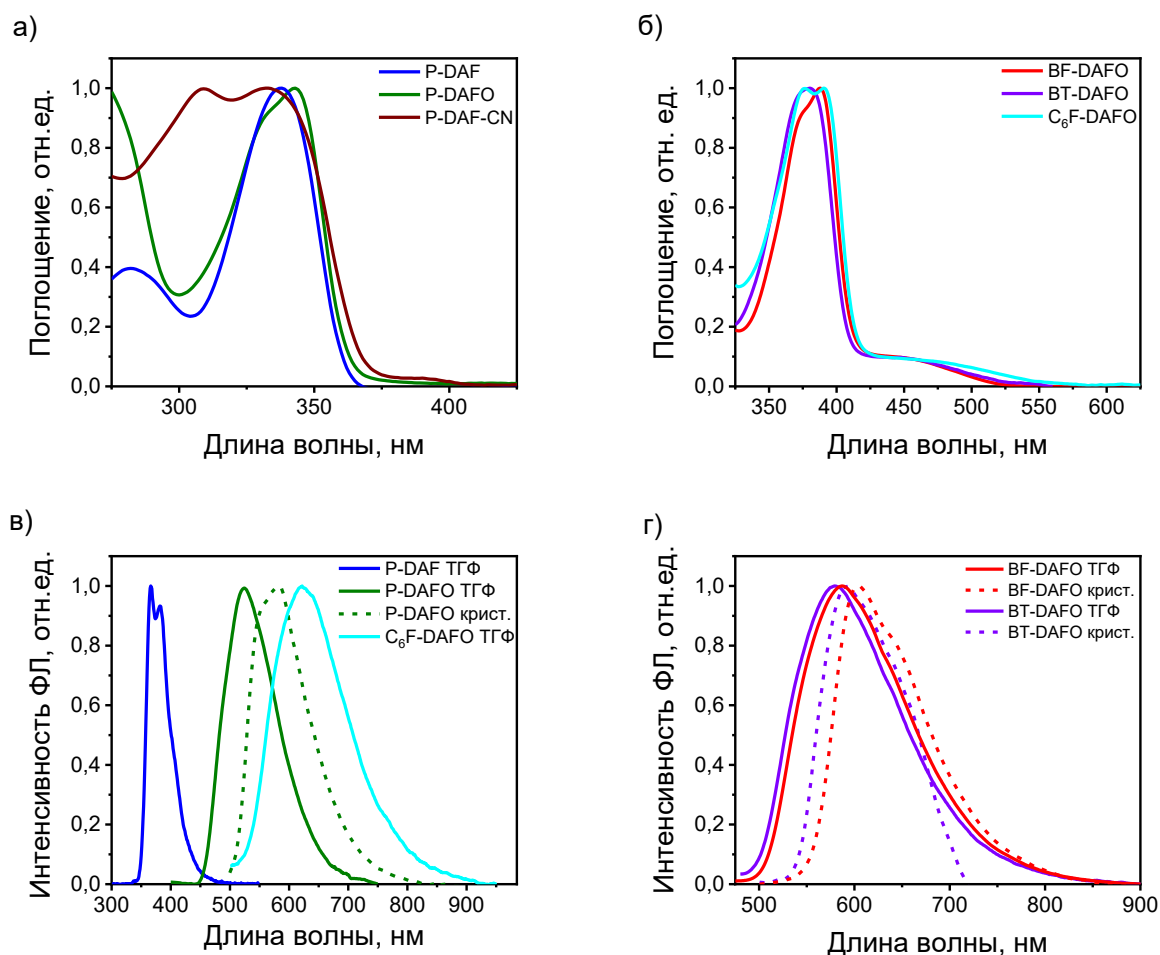


Рисунок 23. Данные оптической спектроскопии для исследуемых соединений: а), б) спектры поглощения в растворе ТГФ (10^{-5} М) в), г) спектры излучения в растворе ТГФ (сплошной линией) и кристалле (пунктирной линией). Обозначения соединений представлены на рисунке.

Таблица 6. Данные оптической спектроскопии для исследуемых соединений в растворе ТГФ (10^{-5} М) и кристаллическом виде.

	Раствор				Кристалл	
	λ_{abs} (нм)	λ_{em} (нм)	Сдвиг Стокса (эВ)	КВ ФЛ (%)	λ_{em} (нм)	КВ ФЛ (%)
P-DAFO	343	521	1.23	21	582	22
P-DAF	338	366, 382	0.28	60	-	-
C₆F-DAFO	376, 390	622	1.18	50	-	-
BF-DAFO	388	586	1.08	32	606	15
BT-DAFO	380	583	1.14	29	591	9
P-DAF-CN	309, 332	-	-	-	-	-

Электрохимические свойства 2,7-диарилзамещенных производных 4,5-диазафлуорена

Методом циклической вольтамперометрии в дихлорметане изучены электрохимические свойства полученных производных; соответствующие циклические вольтамперограммы приведены на рис. 24, а рассчитанные значения потенциалов и энергий граничных орбиталей – в табл. 7.

Для карбонилсодержащих соединений (**P-DAFO**, **C₆F-DAFO**, **BF-DAFO**, **BT-DAFO**) показано наличие обратимого восстановления с потенциалами полуволны -1.30 – -1.48 В (отн. Fc/Fc⁺), что свидетельствует об их электроноакцепторном характере, обусловленном наличием карбонильной группы и атомами азота. 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 ввиду более высокого уровня НСМО. При окислении **P-DAF** на поверхности рабочего электрода наблюдается образование пленки, вероятно, за счет окислительной димеризации по радикальному механизму, что указывает на меньшую стабильность восстановленной формы по сравнению с карбонилсодержащими аналогами.

Наиболее сильным электроноакцепторным характером обладает дицианометилиден-содержащее производное **P-DAF-CN**, для которого обнаружено обратимое восстановление с $E_{1/2} = -0.95$ В, а уровень НСМО оценивается как -3.93 эВ. Это является хорошей предпосылкой для достижения электронного транспорта.

Исходя из уровней ВЗМО/НСМО были оценены электрохимические зазоры исследуемых производных (табл. 7), которые хорошо согласуются с данными спектроскопии электронного поглощения в растворах. Электрохимические зазоры карбонилсодержащих соединений находятся в интервале 2.08–2.35 эВ, в то время как оптический зазор для **P-DAF** существенно шире (3.37 эВ).

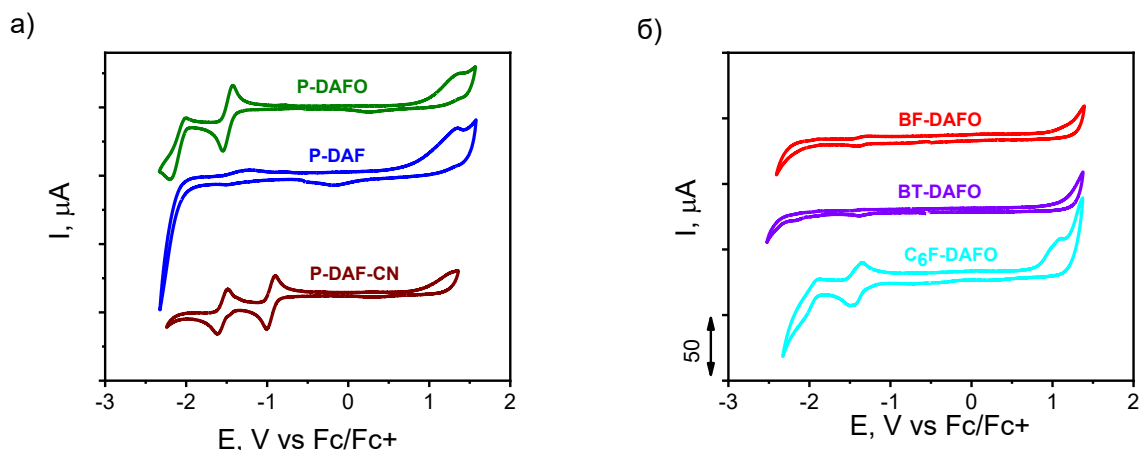


Рисунок 24. Циклические вольтамперограммы исследуемых соединений в растворе дихлорметана; обозначения соединений представлены на рисунках.

Таблица 7. Сводные данные электрохимических исследований и термического анализа для целевых соединений.

	$E_{Ox}^{1/2}$, В отн. Fc/Fc ⁺	$E_{Red}^{1/2}$, В отн. Fc/Fc ⁺	$E_{ВЗМО}$, эВ	$E_{НСМО}$, эВ	E_g^{El} , эВ	E_g^{opt} , эВ
P-DAFO	1.14	-1.48	-5.75	-3.40	2.35	2.64
P-DAF	1.07	-	-5.55	-	-	3.37
BF-DAFO	1.11	-1.34	-5.76	-3.52	2.24	2.36
P-DAF-CN	-	-0.95	-6.98 ^a	-3.93	-	3.05
BT-DAFO	1.19	-1.30	-5.73	-3.60	2.13	2.37
C₆F-DAFO	0.96	-1.34	-5.61	-3.53	2.08	2.27

^aрассчитано как $E_{ВЗМО} = E_{НСМО} - E_g^{opt}$

Таким образом, исследованные 2,7-диарилзамещенные производные 4,5-диазафлуорена, особенно **P-DAF-CN**, характеризуются низкими уровнями НСМО (до -3.93 эВ) и обратимыми волнами восстановления, что указывает на их потенциал в качестве электронных полупроводников.

3.3. Координационные свойства производных 4,5-диазафлуорена

Наличие пиридиновых фрагментов в структуре 4,5-диазафлуореновых производных обеспечивает возможность их координации с ионами различных металлов, что подтверждается множеством литературных примеров, описанных в главе 1 настоящей работы. В рамках данной работы изучены координационные свойства некоторых полученных производных и представлены новые комплексные соединения на основе **4,5-BDFMP**, **BDFMT** и **4,5-DPDAF** с хлоридом цинка.

Сенсорный отклик на катионы металлов

На первом этапе сенсорная активность соединений **4,5-BDFMP** и **BDFMT** была оценена в разбавленном растворе ТГФ при добавлении катионов металлов в мольном соотношении 1:2 (соединение:соль). В качестве аналитов были использованы следующие неорганические соли: $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CuBr , CuCl_2 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, HgCl_2 , $\text{Ni}(\text{OAc})_2$, PbI_2 , $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Для раствора соединения **4,5-BDFMP** наблюдалось существенное (до 50 раз) увеличение интенсивности фотолюминесценции в присутствии Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Pd^{2+} и Zn^{2+} (рис. 25а). Однако необходимо отметить, что селективного сенсорного отклика не обнаружено, тем не менее качественный эффект позволяет обнаружить в растворе некоторые двухзарядные соли металлов. Для соединения **BDFMT** сенсорный отклик был существенно ниже (рис. 25б).

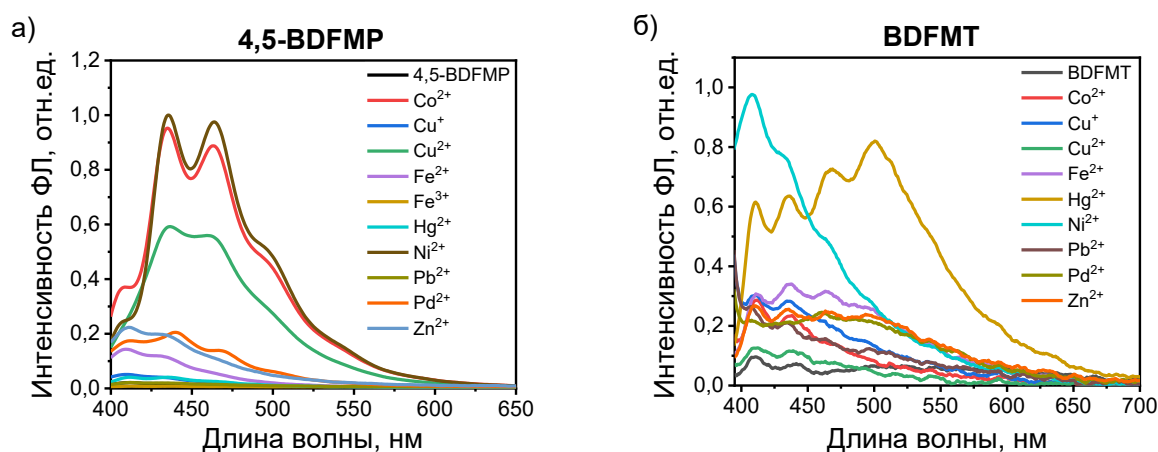


Рисунок 25. Спектры фотолюминесценции **4,5-BDFMP** (а) и **BDFMT** (б) в 10^{-5}M растворе в ТГФ при добавлении солей металлов в соотношении 1:2 (исследуемое соединение:металл). Длина волны возбуждения - 365 нм.

Для сравнения, соединения **P-DAFO**, **BF-DAFO** (из серии 2,7-диарилзамещенных производных 4,5-диазафлуорен-9-она) не показали выраженного люминесцентного отклика на какие-либо катионы металлов (рис. 26а,б); снижение интенсивности ФЛ в данном случае обусловлено разбавлением раствора при смешивании.

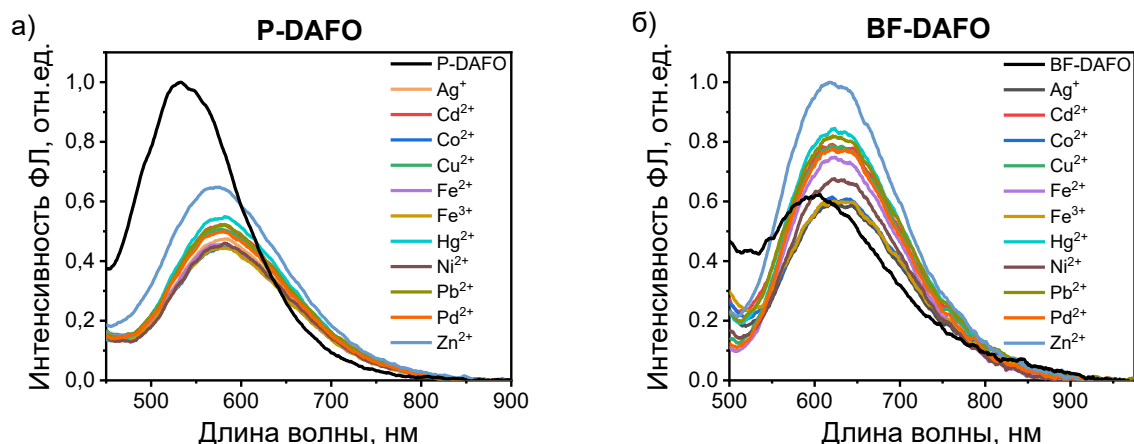


Рисунок 26. Спектры фотолуминесценции **P-DAFO** (a) и **BF-DAFO** (b) в 10^{-5} М растворе в ТГФ при добавлении солей металлов в соотношении 1:2 (исследуемое соединение:металл). Длина волны возбуждения - 365 нм.

На следующем этапе работы были изучены сенсорные свойства агрегатов соединений **4,5-BDFMP** и **BDFMT** (рис. 27а,б). Такие материалы могли бы быть востребованы, например, для исследования водных растворов. В качественных экспериментах к суспензии образцов исследуемых соединений в смеси ТГФ-вода (1:9) добавляли насыщенные растворы солей в воде. В этих условиях наиболее выраженный отклик для **4,5-BDFMP** наблюдался на катионы цинка и сопровождался батохромным сдвигом спектра и увеличением интенсивности ФЛ по сравнению с исходным образцом. Для **BDFMT** сенсорный отклик был существенно слабее. Этот эффект может быть объяснен координацией катионов цинка на поверхности агрегатов.

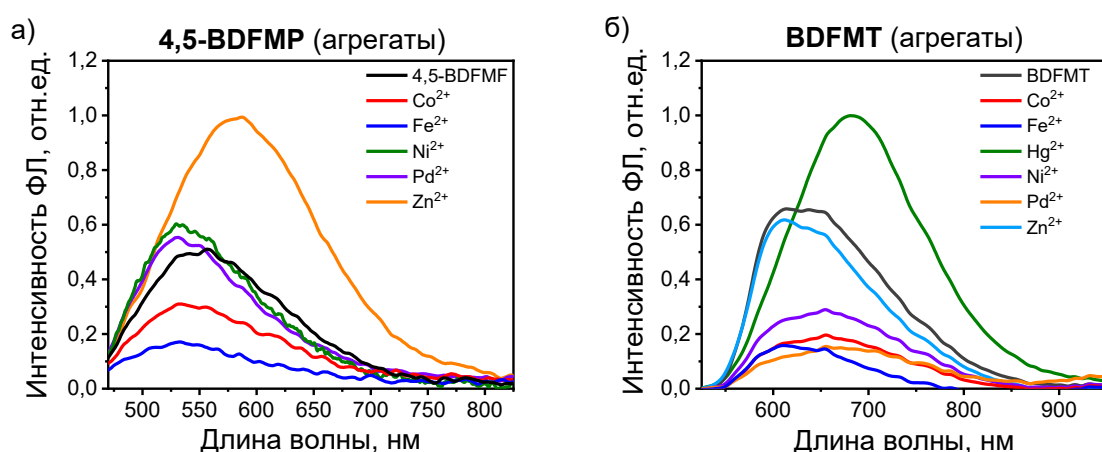


Рисунок 27. Спектры ФЛ агрегатов соединения **4,5-BDFMP** (a) и **BDFMT** (б) в бинарных смесях ТГФ:Н₂О с соотношением 1:9 после добавления капли насыщенных растворов солей металлов в воде; длина волны возбуждения - 365 нм.

Учитывая также литературные данные о люминесцентных комплексах производных

4,5-диазафлуорена с катионами цинка [119], дальнейшие исследования координационных свойств были сфокусированы на взаимодействии соединений **4,5-BDFMP** и **BDFMT**, а также **DPDAF** с ZnCl_2 .

Координационные соединения Zn-4,5-BDFMP, Zn-BDFMT, Zn-4,5-DPAF

Взаимодействием соединений **4,5-BDFMP** и **BDFMT** с избытком хлорида цинка при нагревании в смеси ТГФ/ CHCl_3 – CH_3OH были получены и охарактеризованы люминесцентные координационные соединения, обозначенные как **Zn-4,5-BDFMP** и **Zn-BDFMT**. Образцы охарактеризованы методами термического и элементного анализов, ИК- и оптической спектроскопии, а также рентгеноструктурным анализом (рис. 28, 29). Взаимодействием **4,5-DPAF** с ZnCl_2 было получено координационное соединение **Zn-4,5-DPAF**, для которого были выращены кристаллы, пригодные для PCA (рис. 30).

Комплексы **4,5-BDFMP** с Zn^{2+} были получены в виде двух полиморфов, соответствующих **Zn-4,5-BDFMP-I** (люминесцентная гидратированная пористая форма) и **Zn-4,5-BDFMP-II** (слабоизлучающая форма).

Рентгеноструктурный анализ Zn-4,5-BDFMP, Zn-BDFMT, Zn-4,5-DPAF

Согласно данным PCA, **Zn-4,5-BDFMP-I** соответствует химической формуле $[\text{Zn}(\text{BDFMP})\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Структура представлена координационным соединением, в котором атомы цинка координированы только с одним атомом азота диазафлуоренового фрагмента, формируя зигзагообразные цепи вдоль кристаллографической оси *a* (рис. 28б). Длины связей Zn-N и Zn-Cl составили 2.11 Å и 2.31 Å соответственно. Молекула имеет непланарную конформацию с двугранным углом $\phi_1 = 36(2)^\circ$. Зигзагообразные цепи связываются между собой π -стекинг-взаимодействиями между диазафлуореновыми фрагментами, $\text{C-H} \cdots \text{Cl}$ и $\text{C-H} \cdots \pi$ взаимодействиями с фенильным фрагментом (рис. 28в). В структуре имеются бесконечные каналы объемом $\sim 365 \text{ Å}^3$ на элементарную ячейку, что соответствует 13% объема, в которых расположены остаточные молекулы воды, связанные с атомами хлора водородными связями (рис. 28г). Объем пор координационного каркаса **Zn-4,5-BDFMP-I** позволяет абсорбировать до 36% воды по массе, что может стабилизировать структуру и, предположительно, влиять на молекулярную конформацию лиганда, приводя к ее планаризации и изменению оптических свойств.

Вторая слабоизлучающая полиморфная форма – **Zn-4,5-BDFMP-II** – соответствует формуле $[\text{Zn}(\text{BDFMP})\text{Cl}_2]$ с двумя независимыми молекулами в элементарной ячейке (рис. 28е). Двугранные углы в лиганде составили $\phi_1/\phi'_1 = 28(1)^\circ/32(1)^\circ$ и $\phi_2/\phi'_2 = 44(1)^\circ/43(1)^\circ$. Значения длин связей Zn-N и Zn-Cl составили 2.10 Å и 2.30 Å соответственно. Слои молекул образуют цепи с π -стекинг-взаимодействиями между диазафлуоренами и $\text{C-H} \cdots \text{Cl}$ взаимодействиями

(рис. 28ж). Структура **Zn-4,5-BDFMP-II** также имеет свободный объем, образованный атомами цинка и фрагментами диазафлуорена, при этом объем одной поры составил $8 \text{ \AA}^3$ ($16 \text{ \AA}^3$ на одну элементарную ячейку, 0.3%), что недостаточно для абсорбирования молекул воды (рис. 28з).

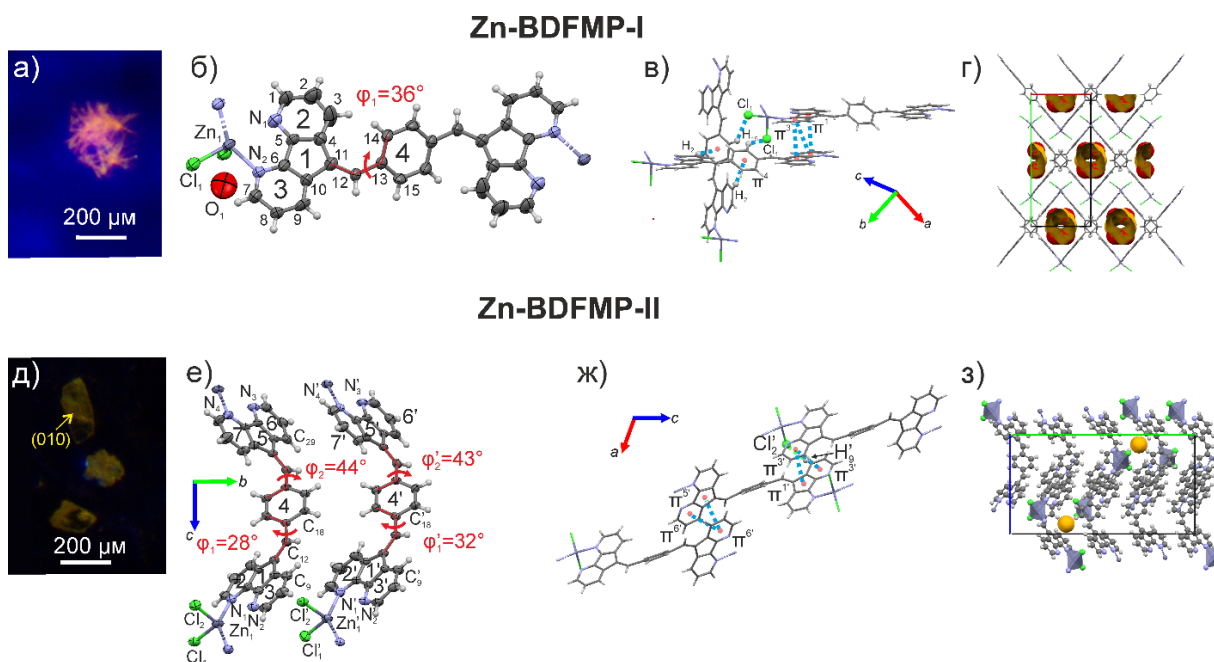


Рисунок 28. Структурные данные для **Zn-4,5-BDFMP-I** и **II**: оптическое микроизображение кристаллов при облучении светом с длиной волны 405 нм (а, д); молекулярная структура, нумерация атомов и циклов и двугранные углы (молекулы воды представлены без атомов водорода) (б, е); фрагменты структур с π -стекинг- и $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$ взаимодействиями (в, ж). Пористая структура с молекулами воды для **Zn-4,5-BDFMP-I** и отсутствие пористости для **Zn-4,5-BDFMP-II** (г, з).

Структура **Zn-BDFMT** соответствует формуле $[\text{Zn}\cdot\text{BDFMT}\cdot\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, в которой атомы цинка также координированы к одному азоту диазафлуоренового фрагмента (рис. 29б). Конформация соединения практически планарная с двугранным углом $\phi_1 = 0.8^\circ$. Структура **Zn-BDFMT** образована π -стекинг- и $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$ взаимодействиями (рис. 29в). Молекулы воды занимают $\sim 18\%$ свободного объема ($508 \text{ \AA}^3$ на одну элементарную ячейку), в структуре имеется свободный объем, образованный полиэдрами цинка (0.02%, $64 \text{ \AA}^3$ на одну элементарную ячейку, объем одной поры $\sim 16 \text{ \AA}^3$).

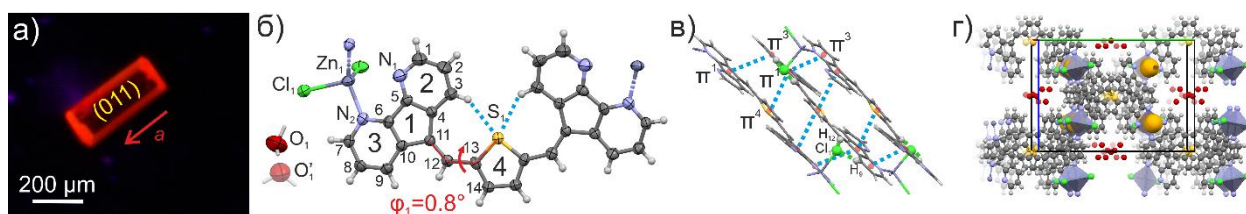


Рисунок 29. Структурные данные для **Zn-BDFMT**: флуоресцентное микроизображение кристаллов (а); молекулярная структура, нумерация атомов и циклов, а также двугранный угол (ϕ_1) (б); фрагмент кристаллической структуры с π -стекинг- (пунктирные синие линии) и C-H $\cdots$ Cl (пунктирные зеленые линии) межмолекулярными взаимодействиями (в); фрагмент структуры, иллюстрирующий каналы с молекулами воды и свободный объем в структуре (г). Стрелками показаны направления кристаллографических осей.

В **Zn-4,5-DPDAF** атом цинка координирован с атомами азота диазафлуоренового и пиридинового фрагментов, образуя димерную структуру (рис. 30а). Димеры комплекса расположены в паркетной упаковке за счёт π -стекинг-, C-H $\cdots$ π и Cl $\cdots$ π взаимодействий между диазафлуореном и пиридином (рис. 30б). Слои молекул чередуются со слоем $\text{ZnCl}_3(\text{H}_2\text{O})^-$, содержащим свободный доступный растворителю объём $284 \text{ \AA}^3$ с неупорядоченными молекулами воды (рис. 30г).

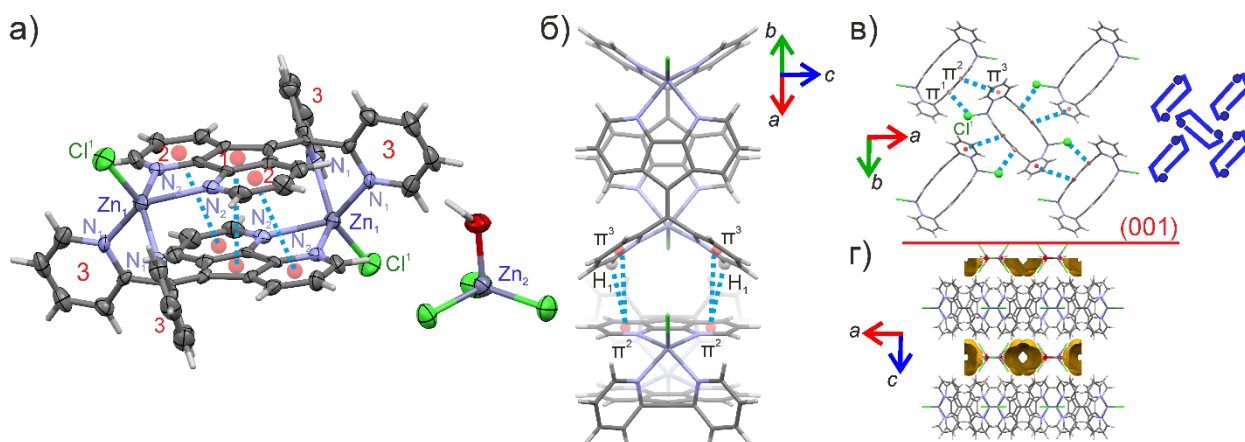


Рисунок 30. Молекулярная структура, нумерации атомов и циклов **Zn-4,5-DPDAF** (а); π -стекинг-взаимодействия между димерами (б); вид сверху (в), слоистая структура **Zn-4,5-DPDAF** (г). Пунктирные синие линии представляют нековалентные взаимодействия. Стрелки указывают ориентацию кристаллографических осей.

Оптические свойства Zn-4,5-BDFMP и Zn-BDFMT

На следующем этапе работы были исследованы оптические свойства полученных координационных соединений **Zn-4,5-BDFMP** и **Zn-BDFMT**. На рис. 30а представлены спектры ФЛ и флуоресцентные изображения поликристаллического образца **Zn-4,5-BDFMP**. Установлено, что спектр фотолуминесценции комплекса имеет батохромный сдвиг ($\sim 85 \text{ нм}$) относительно свободного лиганда, при этом квантовый выход ФЛ составляет

5%. При нагревании до 200°C вследствие дегидратации наблюдается гипсохромный сдвиг спектра ФЛ и снижение квантового выхода ФЛ до 1%. Таким образом, **4,5-BDFMP** и координационные соединения на его основе, благодаря конформационной подвижности и хелатирующей способности диазафлуорена, являются перспективными для создания материалов, чувствительных к влажности и температуре. Кроме того, несмотря на относительно небольшие квантовые выходы ФЛ образцов, большой батохромный (/гипсохромный) сдвиг спектров излучения материалов при дегидратации/регидратации достаточен для того, чтобы наблюдать изменения в люминесценции невооруженным глазом (рис. 31). Для образца **Zn-BDFMT** спектр ФЛ комплекса близок к спектру лиганда, КВ ФЛ составляет 1% (рис. 31). Нагревание образца также приводит к гипсохромному сдвигу спектра излучения, однако квантовый выход практически не меняется.

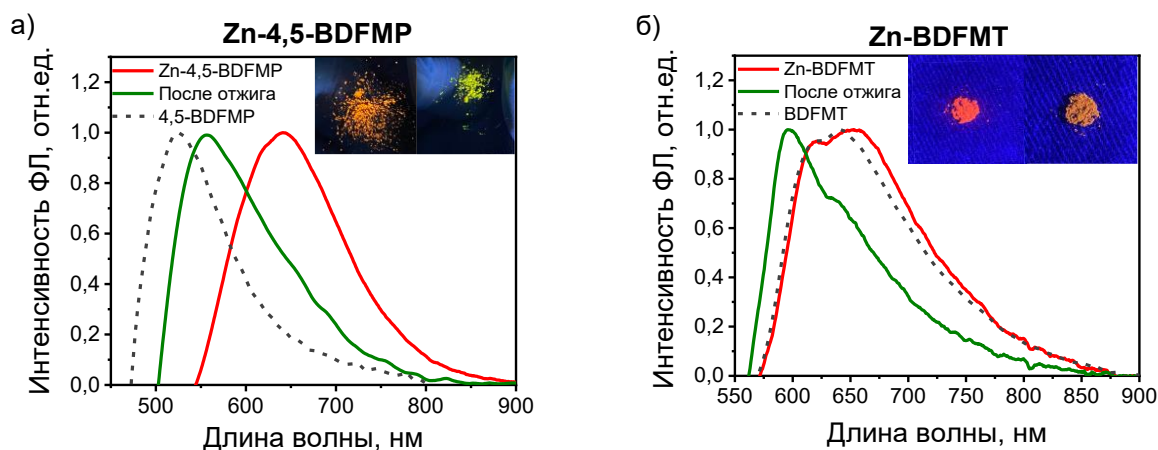


Рисунок 31. Спектры ФЛ **Zn-4,5-BDFMP** (а) и **Zn-BDFMT** (б) до (сплошная красная линия) и после отжига при 200°C (сплошная зеленая линия) в сравнении со спектром ФЛ соответствующих лигандов. На вставках показаны соответствующие флуоресцентные оптические изображения кристаллических образцов до (слева) и после (справа) отжига.

3.4. Практические приложения

Люминесцентные метки, сенсоры влажности и температуры

Для демонстрации практического применения полученного координационного соединения **Zn-4,5-BDFMP** на поверхность фильтровальной бумаги были нанесены секретные изображения. На рис. 32а 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 батохромным сдвигом относительно исходного соединения и большей эффективностью излучения. Высушивание

бумаги на воздухе в течение нескольких часов (или нагрев при $\sim 50^\circ\text{C}$ в течение 20 мин) приводит к исчезновению надписи вследствие дегидратации образца (рис. 32в). Процесс обратим: выдерживание образца над парами воды в течение ~ 3 минут позволяет восстановить изображение (рис. 32г). Такое поведение обусловлено способностью **Zn-4,5-BDFMP** обратимо поглощать и терять молекулы воды, причём изменения в люминесцентной надписи можно легко различить невооруженным глазом.

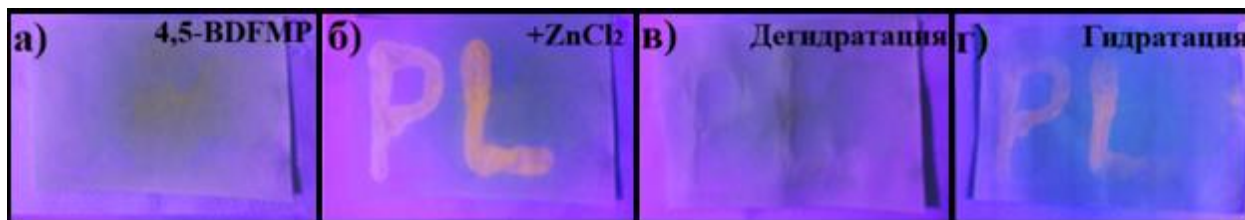


Рисунок 32. Серия флуоресцентных изображений, нанесенных на фильтровальную бумагу: а) пропитанная раствором **4,5-BDFMP** в CH_2Cl_2 ; б) надпись, нанесенная стеклянным капилляром с раствором ZnCl_2 в H_2O ; в) высушенная на воздухе в течение ночи; г) выдержанная над кипящей водой в течение 3 минут.

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**, **P-DAF-CN** были изготовлены несколько серий тонкопленочных органических полевых транзисторов (ОПТ). Подробное описание изготовления устройств и их характеристик приведено в работах [120-121]. Несмотря на большое число устройств и использование различных конфигураций, работоспособность обнаружена только для ОПТ на основе соединения **P-DAF-CN**. Устройства на его основе демонстрируют электронный транспорт (n-тип) и стабильны на воздухе. Подвижность электронов для тонких пленок составила $\mu = 2 \times 10^{-4} \text{ см}^2/\text{Вс}$, пороговое напряжение 27 В (рис. 33а). Следует отметить, что на примере **P-DAF-CN** впервые для производных 4,5-диазафлуорена показан электронный транспорт и получены устройства n-типа, работоспособные на воздухе [120].

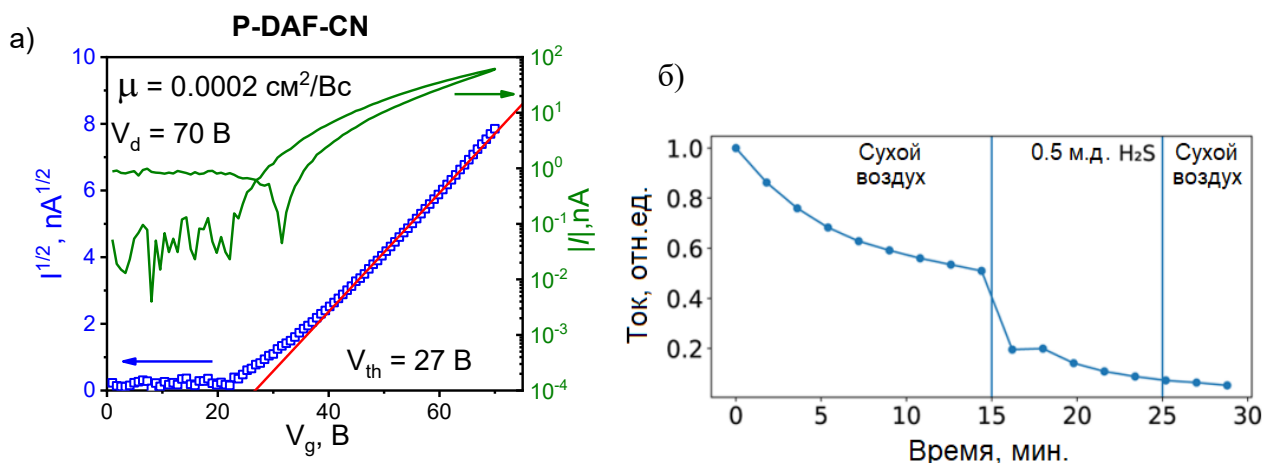


Рисунок 33. Передаточные в режиме насыщения вольтамперные характеристики ОПТ на основе тонкой пленки (а) соединения **P-DAF-CN**; зависимость тока через тонкопленочный транзистор на основе соединения **P-DAF-CN** в атмосфере 0.5 м.д. сероводорода в воздухе (б). V_{sd} , V_g и V_{th} – напряжение на стоке, на затворе и пороговое напряжение соответственно.

Для демонстрации практического потенциала тонкопленочных транзисторов на основе **P-DAF-CN** был оценен их сенсорный отклик на H_2S . Устройства показали высокочувствительный отклик на сероводород при концентрации ниже 1 м.д. (рис. 33б) Предполагаемый механизм сенсорного отклика связан с протонированием атомов азота диазафлуоренового остова молекулами кислоты. Деградация при действии H_2S необратима в обычных условиях, что, однако, приемлемо для одноразового применения.

Важно отметить, что большинство газовых сенсоров основаны на р-канальных ОПТ [122-124], тогда как полупроводники n-типа используются редко. Чувствительность ОПТ **P-DAF-CN** к сероводороду является одной из лучших для n-канальных органических полевых транзисторов. 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.

ГЛАВА 4. Экспериментальная часть

Материалы. Исходные материалы были приобретены у коммерческих поставщиков (Sigma-Aldrich, Acros Organics, Alfa Aesar, Macklin, BD Chemicals) и использовались без дополнительной очистки. 4,5-Диазафлуорен (**4,5-daf**) был получен в две стадии из моногидрата 1,10-фенантролина (**1,10-phen**) согласно литературной методике [44]. Тетракис(трифенилфосфин)палладий получен по методике [125]. 2,7-Дибром-4,5-диазафлуорен-9-он (**101**) был получен при окислении 3,8-дибром-1,10-фенантролина (**134**) смесью концентрированных серной и азотной кислот по методике, описанной в работе [74]. 2,5-тиофендикарбоксальдегид (**131**) был получен из тιοфена по методике, представленной в работе [111]. (5-Фенилтиофен-2-ил)борную кислоту (**132**) синтезировали из 2-фенилтиофена по методике, описанной в работе [126]. (2,2'-Битиофен-5-ил)борная кислота (**133**) синтезирована из 2,2'-битиофена согласно литературной методике [114]. 5-Гексил-2-(три-*n*-бутилстаннил)фуран (**138**) получен по литературной методике, представленной в работе [127]. Бензофуран-2-илборная и бензотиофен-2-илборная кислоты (**139**) и (**140**) синтезированы согласно литературной методике [128].

Синтез. Контроль за ходом реакций осуществляли с помощью тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинках фирмы «Macherey-Nagel» Alugram Xtra SIL G/UV-254. Для колоночной хроматографии – силикагель фирмы «Macherey-Nagel», Silica 60 (фракция 0.063–0.200 мм). Упаривание растворов во всех случаях проводили при пониженном давлении в вакууме водоструйного насоса (10–14 мм рт. ст.).

Характеризация соединений. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометрах «Bruker AV 300», «Bruker AV 400», «Bruker DRX 500» и «Bruker AV 600», для 0.1–5% растворов в CDCl_3 , $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, DMCO-d_6 и D_2O ; ИК спектры регистрировали на спектрометре Bruker Tensor 27 FT-IR в таблетках бромида калия (концентрация 0.25%, толщина пластины 1 мм). Масс-спектры высокого разрешения исследуемых соединений регистрировали на приборе Thermo Scientific DFS. Элементный анализ проводили с помощью CHN-анализатора (EURO EA). Циклическую вольтамперометрию проводили в растворе CH_2Cl_2 с помощью управляемого компьютером потенциостата P-8nano в сочетании с трехэлектродной ячейкой; в качестве фоновой электролита использовали 0.1 М раствор гексафторфосфата тетрабутиламмония. В качестве рабочего электрода, противоиэлектрода и электрода сравнения использовали Pt, Pt-проволоку и Ag/AgCl_2 соответственно. Измерения стандартизировали путем измерения окислительно-восстановительного потенциала ферроцена после анализа каждого соединения. Все

потенциалы приведены относительно пары Fc/Fc^+ . Энергии ВЗМО и НСМО оценивали с использованием начальных потенциалов Red/Ox согласно уравнениям:

$$E_{\text{ВЗМО}} = -(E_{\text{Ox}}^{\text{onset}} + 4.8) \text{ (eV)}$$

$$E_{\text{НСМО}} = -(E_{\text{Red}}^{\text{onset}} + 4.8) \text{ (eV)}$$

Спектры поглощения и фотолюминесценции (ФЛ) регистрировали в разбавленных (10^{-5} М) растворах ТГФ, ДМСО, хлороформе и смеси ТГФ-вода с различным соотношением (при сохранении концентрации исследуемых веществ) в кварцевых кюветах размером 1×1 см с использованием спектрофотометров Varian Cary 5000 UV-vis-NIR. КВ ФЛ в растворах измеряли, используя в качестве стандартов родамин 6G в этаноле (КВ ФЛ = 0.94), перилен в циклогексане (КВ ФЛ = 0.94) и терфенил в циклогексане (КВ ФЛ = 0.92) [129]. КВ ФЛ кристаллических образцов измеряли с помощью интегрирующей сферы диаметром 3.3 дюйма (Newport 819C-SL-3.3), соединенной с УФ-видимым спектрометром (QE Pro, Ocean Optics). Возбуждение осуществляли диодным лазером с длиной волны 405 нм (Laserglow). Методика измерений квантового выхода представлена в работе [130]. Для изучения сенсорного отклика на катионы металлов к растворам исследуемых соединений в ТГФ (10^{-5} М) добавляли растворы солей металлов в ТГФ ($2 \cdot 10^{-5}$ М) в соотношении 1:2 (соединение:соль). В качестве аналитов были использованы следующие неорганические соли: $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CuBr , CuCl_2 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, HgCl_2 , $\text{Ni}(\text{OAc})_2$, PbI_2 , $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Спектры регистрировали после нагревания полученных растворов при 40°C в течение 5 мин. Для оценки сенсорного эффекта агрегатов к смесям ТГФ-вода (1:9) исследуемых веществ (10^{-5} М) добавляли каплю насыщенного водного раствора соли металлов.

Рост и исследование кристаллов. Кристаллы выращивали методом физического парового транспорта или диффузией паров растворителя в системах толуол/*i*-PrOH, CH_2Cl_2 /гексан, CHCl_3 /гексан. Соединение помещалось в трубу с фольгой со стороны нагревательного элемента. Поток высокочистого He (≈ 50 – 100 мл/мин) использовался как транспортный газ во время процесса роста кристаллов, который длится около 14 ч. Сублимированные вещества кристаллизовались за счет градиента температур на расстоянии 20–40 мм от нагревательного элемента. Далее кристаллы исследовали с помощью оптического микроскопа (МС-2, «Микромед», Россия) при облучении светом с длиной волны 405 нм. Монокристалльный рентгеновский эксперимент проводили на дифрактометре «Bruker KAPPA APEX II» с графитовым монохроматором и излучением MoK α . Интеграция и масштабирование данных интенсивности выполнены с помощью

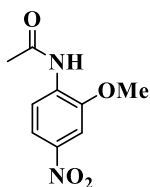
программы SAINT [131]. Коррекция поглощения проведена с использованием программы SADABS [132]. Структура определена с помощью программы SHELXT [133] и уточнялась по программе SHELXL [134] в программном обеспечении Olex2 [135]. Положения атомов водорода рассчитывались геометрически и уточнялись в изотропном приближении в модели «наездника». Анализ межмолекулярных взаимодействий выполнялся по программам PLATON [136] и Mercury [137]. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджский центр кристаллографических данных (www.ccdc.cam.ac.uk/structures) CCDC 2357597 (**DPTT**), 2364100 (**1,8-BDFMP**), 2334465 (**4,5-BDFMP-I**), 2334466 (**4,5-BDFMP-II**), 2334467 (**Zn-4,5-BDFMP-I**), 2334468 (**Zn-4,5-BDFMP-II**), 2334469 (**BDFMT**), 2334470 (**Zn-BDFMT**), 2517007 (**4,5-DPDAF**), 2517008 (**1,8-DPDAF**), 2517006 (**Zn-4,5-DPDAF**), 2457582 (**P-DAFO-I**), 2457580 (**P-DAFO-II**), 2457581 (**BF-DAFO-I**), 2457579 (**BFDAFO-II**), 2531911 (**BT-DAFO**), 2457578 (**P-DAF**), 2457583 (**P-DAF-CN**). Параметры, характеризующие сбор и уточнение данных, приведены в таблице (приложение 3).

Органические полевые транзисторы (ОПТ). Тонкопленочные ОПТ были изготовлены в конфигурации с верхними электродами и нижним затвором на кремниевых подложках с 300 нм слоем SiO₂. Для уменьшения плотности ловушек для электронов использовали 50 нм слой буферного диэлектрика из поли(метилметакрилата) (ПММА, 996 000 г/моль). Слой наносили на подложки центрифугированием при 3000 об/мин в течение 1 мин из 30 мкл 10 г/л раствора в толуоле. Далее образцы отжигали сначала при 70 °С на воздухе в течение 3 ч, а затем в перчаточном боксе, заполненном аргоном (<1 м.д. O₂ и H₂O), при 110 °С в течение 20 ч. Материалы наносились методом термического осаждения на подложки Si/SiO₂, покрытые ПММА, с использованием вакуумной системы при остаточном давлении газа ~10⁻⁵ Торр со скоростью осаждения в диапазоне 0,2–0,6 Å·с⁻¹ до достижения толщины 50–90 нм, согласно данным датчика толщины. Толщина активного слоя составляла ~50 нм. Истоковые и стоковые серебряные электроды (90 нм) наносились методом термического осаждения в вакууме через трафаретные маски (Ossila) на подложки с вакуумно-осажденными тонкими пленками, что позволило получить 20 устройств на подложке с длиной канала L около 30 мкм и шириной канала W = 1 мм. После этапов осаждения устройства с **P-DAF-CN** хранились в атмосфере воздуха. Вольтамперные характеристики ОПТ регистрировались с помощью источников-измерителей (Agilent B2902A или Keithley 2636A) в темноте, в атмосфере воздуха/сероводорода и при комнатной температуре. Скорость развертки напряжения составляла 2 В·с⁻¹. Подвижность носителей заряда и пороговое напряжение оценивались согласно уравнению Шоккли в режиме насыщения:

$$I_D = \frac{W}{2L} \mu C (V_G - V_{th})^2$$

где μ – подвижность носителей заряда в режиме насыщения; C – емкость подзатворного диэлектрика на единицу площади; V_G – напряжение затвора; и V_{th} – пороговое напряжение.

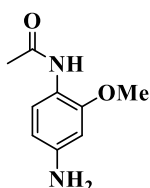
N-(2-метокси-4-нитробензол)ацетамид, (108)



Смесь, содержащую 2-метокси-4-нитроанилин (**107**) (71.43 г, 425 ммоль), уксусную кислоту (400 мл) и уксусный ангидрид (44.3 мл), нагревали до 80 °С и при перемешивании поддерживали температуру в течение часа. Далее раствор охлаждали до 5 °С. Выпавший осадок отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре (16 пор) от остатков уксусной кислоты, промывали водой и высушивали. Выход: 87.34 г (98%), желтый порошок.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 500.13 МГц, δ , м.д.): 8.54 (д, $J = 9.0$ Гц, 1H), 7.97 (уш. с, 1H), 7.87 (дд, $J = 2.3$ Гц, $J = 9.0$ Гц, 1H), 7.70 (д, $J = 2.3$ Гц, 1H), 3.97 (с, 3H), 2.24 (с, 3H). Данные спектра ЯМР ^1H совпадают с литературными [138].

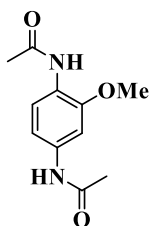
N-(2-метокси-4-аминбензол)ацетамид, (108')



N-(2-метокси-4-нитробензол)ацетамид (**108**) (2.00 г, 9.51 ммоль) растворяли в метаноле (200 мл), добавляли катализатор (4% палладий на угле, 0.2 г) и при интенсивном перемешивании проводили восстановление водородом (700 мл) при комнатной температуре и атмосферном давлении. После окончания гидрирования реакцию смесь отфильтровывали от катализатора, промывали катализатор метанолом (мл), содержащий продукт растворитель упаривали. Выход: 1.55 г (90%), желтый порошок.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 500.13 МГц, δ , м.д.): 8.00 (д, $J = 8.5$ Гц, 1H), 7.45 (уш. с, 1H), 6.24 (дд, $J = 2.4$ Гц, $J = 8.5$ Гц, 1H), 6.22 (д, $J = 2.4$ Гц, 1H), 3.78 (с, 3H), 3.61 (уш. с, 2H), 2.12 (с, 3H). Данные спектра ЯМР ^1H совпадают с литературными [138].

N,N'-(2-метокси-1,4-фенилен)диацетамид, (109)



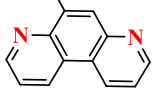
Синтез проводился аналогично синтезу *N*-(2-метокси-4-нитробензол)ацетамида (**108**) из соединения **108'** (1.55 г, 8.60 ммоль), уксусной кислоты (10 мл) и уксусного ангидрида (0.89 мл, 9.46 ммоль). Выход: 1.53 г (80%), желтый порошок.

Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6 , 300.19 МГц, δ , м.д.): 9.91 (с, 1H), 9.06 (с, 1H), 7.74 (д, $J = 8.6$ Гц, 1H), 7.40 (д, $J = 1.6$ Гц, 1H), 7.01 (дд, $J = 1.6$ Гц $J = 8.6$ Гц, 1H), 3.77 (с, 3H),

3.37 (с, 2H), 2.04 (с, 3H), 2.02 (с, 3H). Данные спектра ^1H ЯМР соответствуют литературным, указанным в работе [139].

Дигидросульфат 5-метокси-4,7-фенантролина, (4,7-phen)

MeO *2H₂SO₄



Метод 1:

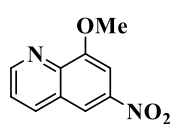
Синтез выполнялся по модифицированной методике, описанной в работе [140]. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и термометром, загружали соединение **109** (10.00 г, 45 ммоль), нитробензол (9.14 г, 45 ммоль), гептагидрат сульфата железа (4.16 г, 15 ммоль) и глицерин (50 мл). В реакционную смесь добавляли по каплям серную кислоту (6.2 мл), не допуская при этом повышения температуры выше 40 °С. После окончания добавления серной кислоты, температуру в смеси повышали до 98 °С и оставляли при перемешивании на 1 час. Затем температуру увеличивали до 140 °С и поддерживали в течение 1 часа. После этого раствор охлаждали до 70 °С, добавляли вторую порцию серной кислоты (6.2 мл), нагревали до 145 °С и оставляли при перемешивании на 4 ч. По окончании 4 часов реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, выливали в лед (100 г). Остатки кислоты нейтрализовывали аммиаком (~50 мл) до значения pH = 6. Осадок отфильтровывали на бумажном фильтре, фильтрат экстрагировали хлороформом (5x150 мл). Объединенные органические экстракты сушили MgSO₄, растворитель упаривали на ротационном испарителе. К темному маслу, оставшемуся после упаривания, добавляли метанол (6.5 мл) и по каплям приливали H₂SO₄ (15 мл) при перемешивании и охлаждении. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали этанолом, затем диэтиловым эфиром и высушивали на воздухе. Выход: 1.67 г (33%), светло-желтый порошок.

Метод 2:

К смеси 6-амино-8-метоксихинолина (**111**) (7.38 г, 42.41 ммоль), глицерина (9.77 г, 7.8 мл, 106.03 ммоль) и йода (0.88 г, 3.48 ммоль) добавляли по каплям концентрированную серную кислоту (8 мл). Температуру реакции повышали до 80–90 °С и поддерживали в течение 1 ч. Затем повышали до 160–170 °С и поддерживали в течение 2 часов. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, выливали в дистиллированную воду (100 мл) и нейтрализовывали гидроксидом натрия (pH = 6–7). Водный раствор экстрагировали CH₂Cl₂, объединенные экстракты сушили MgSO₄, а растворитель упаривали при пониженном давлении. Полученное темно-коричневое масло (8.76 г) растворяли в метаноле (20 мл) и при перемешивании и охлаждении по каплям добавляли серную кислоту (10 мл). Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали метанолом и диэтиловым эфиром и высушивали на воздухе. Выход: 5.00 г (38%), светло-желтый порошок.

Спектр ЯМР ^1H (D_2O , 300.13 МГц, δ , м.д.): 9.78 (дд, $J = 1.3$ Гц, $J = 8.5$ Гц, 1H), 9.74 (дд, $J = 1.2$ Гц, $J = 8.7$ Гц, 1H), 9.20 (дд, $J = 1.2$ Гц, $J = 5.3$ Гц, 1H), 9.11 (дд, $J = 1.3$ Гц, $J = 5.7$ Гц, 1H), 8.36 (дд, $J = 5.3$ Гц, $J = 8.7$ Гц, 1H), 8.15 (дд, $J = 5.7$ Гц, $J = 8.5$ Гц, 1H), 7.79 (с, 1H), 4.30 (с, 3H). Данные спектра ^1H ЯМР совпадают с литературными [140].

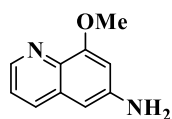
6-Нитро-8-метоксихинолин, (110)



Синтез проводился аналогично синтезу 5-метокси-4,7-фенантролина (**4,7-phen**) (метод 2) из 2-метокси-4-нитроанилина (**107**) (50 г, 0.30 моль), глицерина (52 г, 50 мл, 0.57 моль) и иода (1.67 г, 5.42 ммоль). После нейтрализации реакционной смеси гидроксидом натрия (pH ~ 6) образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе. Продукт очищали колоночной хроматографией, используя в качестве элюента этилацетат. Выход: 19.8 г (33%), желтый порошок.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 300.13 МГц, δ , м.д.): 9.08 (дд, $J = 1.7$ Гц, $J = 4.1$ Гц, 1H), 8.38 (д, $J = 2.3$ Гц, 1H), 8.31 (дд, $J = 1.7$ Гц, $J = 8.2$ Гц, 1H), 7.80 (д, $J = 2.3$ Гц, 1H), 7.59 (дд, $J = 4.3$ Гц, $J = 8.2$ Гц, 1H), 4.18 (с, 3H). Данные спектра ^1H ЯМР совпадают с литературными [141].

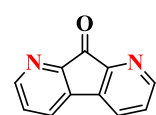
6-Амино-8-метоксихинолин, (111)



Синтез проводили аналогично синтезу *N*-(4-амино-2-метоксифенил)ацетамида (**108'**) восстановлением 8-метокси-6-нитрохинолина (**110**) (10.0 г, 0.049 моль) водородом в этилацетате (900 мл), используя 4% палладий на угле (~1 г) в качестве катализатора. Продукт очищали колоночной хроматографией в этилацетате. Выход: 8.34 г (98%), желтый порошок.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 300.13 МГц, δ , м.д.): 8.63 (дд, $J = 1.5$ Гц, $J = 4.5$ Гц, 1H), 7.83 (дд, $J = 1.5$ Гц, $J = 8.3$ Гц, 1H), 7.27 (дд, $J = 4.5$ Гц, $J = 8.3$ Гц, 1H), 7.25 (2H перекрывается с сигналом растворителя), 6.49 (с, 2H), 4.02 (с, 3H). Данные спектра ^1H ЯМР совпадают с литературными [141].

1,8-Диазафлуорен-9-он, (1,8-dafo)

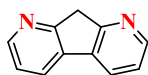


Дигидросульфат 5-метокси-4,7-фенантролина (**4,7-phen**) (0.50 г, 2.37 ммоль) растворяли в серной кислоте (1.8 мл). Далее при охлаждении по каплям добавляли азотную кислоту (1 мл) и нагревали реакционную смесь при температуре 96 °С в течение 6 часов. По истечении указанного времени раствор охлаждали до комнатной температуры и выливали в лед (50 г). С помощью насыщенного раствора карбоната натрия доводили pH раствора до значений в интервале 9–10. После чего раствор нагревали до 80 °С и выдерживали при этой температуре 2 часа. Далее охлаждали реакционную смесь, добавляли концентрированную соляную кислоту до pH = 6–7. Осадок

отфильтровывали, а фильтрат экстрагировали хлороформом (3x100 мл). Экстракт высушивали MgSO_4 и упаривали при пониженном давлении. Выход: 0.074 г (33%), светло-желтый порошок.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 400.13 МГц, δ , м.д.): 8.60 (дд, $J = 1.5$ Гц, $J = 4.9$ Гц, 2H), 7.89 (дд, $J = 1.5$ Гц, $J = 7.7$ Гц, 2H), 7.37 (дд, $J = 4.9$ Гц, $J = 7.7$ Гц, 2H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 100.61 МГц, δ , м.д.): 191.7, 151.3, 151.1, 138.0, 128.8, 128.0. Данные спектра ^1H ЯМР совпадают с литературными [68].

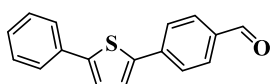
1,8-Диазафлуорен, (1,8-daf)



1,8-Диазафлуорен-9-он (**1,8-dafo**) (0.50 г, 5.49 ммоль) растворяли при нагревании в этиленгликоле (19 мл) в атмосфере аргона при температуре 90 °С. Добавляли по каплям гидразин-гидрат (0.85 мл) и нагревали реакционную смесь в течение часа при температуре 170–175 °С в сплаве Вуда. После чего раствор охлаждали до 110 °С, добавляли мелко растертый гидроксид калия (0.5 г) и, повысив температуру до 170–175 °С, нагревали в течение 2 часов. Затем реакционную смесь охлаждали, добавляли дистиллированную воду (50 мл) и экстрагировали хлороформом (3x30мл), экстракт высушивали над MgSO_4 и упаривали. Выход: 0.42 г (90%), бледно-розовый порошок.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 400.13 МГц, δ , м.д.): 8.55 (дд, $J = 1.6$ Гц, $J = 5.0$ Гц, 2H), 8.00 (дд, $J = 1.6$ Гц, $J = 7.8$ Гц, 2H), 7.30 (дд, $J = 5.0$ Гц, $J = 7.8$ Гц, 2H), 4.12 (с, 2H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 100.61 МГц, δ , м.д.): 162.7, 148.7, 133.3, 128.1, 122.2, 40.7. Данные спектра ^1H ЯМР совпадают с литературными [101].

4-(5-Фенилтиофен-2-ил)бензальдегид, (129)

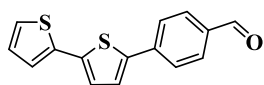


Через смесь 4-бромбензальдегида (**113**) (0.35 г, 1.89 ммоль), (5-фенилтиофен-2-ил)борной кислоты (**132**) (0.46 г, 2.27 ммоль), толуола (15 мл) и метанола (7 мл) пропускали ток аргона в течение 20 минут. Параллельно через водный раствор (15 мл) карбоната натрия (2.00 г, 18.9 ммоль) также пропускали ток аргона в течение 20 минут. После чего растворы смешивали, добавляли тетракис(трифенилфосфин)палладий (0.11 г, 0.09 ммоль) и одну каплю Aliquat 336®. Смесь нагревали с обратным воздушным холодильником на песчаной бане в атмосфере аргона при температуре 85 °С в бане в течение 48 часов. После окончания реакции (после выпадения палладиевой черни) толуол отгоняли при пониженном давлении на ротационном испарителе, в реакционную смесь добавляли воду (50 мл) и оставляли в холодильнике на ночь. Сформировавшийся осадок отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре (16 пор.), промывали метанолом (3x30 мл), гексаном (3x30 мл) и высушивали на воздухе.

Полученные альдегиды очищали колоночной хроматографией на силикагеле, используя хлористый метилен в качестве элюента. Выход: 0.325 г (65%), желтый порошок.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 600.18 МГц, δ , м.д.): 9.98 (с, 1H), 7.87 (д, $J = 8.3$ Гц, 2H), 7.75 (д, $J = 8.3$ Гц, 2H), 7.63 (дд, $J = 1.2$ Гц, $J = 7.8$ Гц, 2H), 7.43 (д, $J = 3.8$ Гц, 1H), 7.39 (дд, $J = 7.5$ Гц, $J = 7.8$ Гц, 2H), 7.32 (д, $J = 3.8$ Гц, 1H), 7.31 (тт, $J = 1.2$ Гц, $J = 7.5$ Гц, 1H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 150.92 МГц, δ , м.д.): 191.5, 146.1, 141.8, 140.2, 135.2, 134.0, 130.6, 129.2, 128.2, 126.2, 125.9, 125.8, 124.5. Элем. анализ, найдено (%): С, 77.32; Н, 4.54; S, 12.13; вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{OS}$ (%): С, 77.24; Н, 4.58; S, 12.13.

4-([2,2'-Битиофен]-5-ил)бензальдегид, (130)



Синтез проводили аналогично синтезу соединения **131** из [2,2'-бителиофен]-5-ил)борной кислоты (**133**) (0.48 г, 2.27 ммоль) и 4-бромбензальдегида (**113**) (0.35 г, 1.89 ммоль). Выход: 0.103 г (20%), желтый порошок.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 300.13 МГц, δ , м.д.): 9.99 (с, 1H), 7.88 (д, $J = 8.2$ Гц, 2H), 7.77 (д, $J = 8.2$ Гц, 2H), 7.34 (д, $J = 3.5$ Гц, 1H), 7.27–7.20 (м, 2H), 7.18 (д, $J = 3.5$ Гц, 1H), 7.04 (дд, $J = 3.7$ Гц, 5.0 Гц, 1H). Элем. анализ, найдено (%): С, 66.44; Н, 3.70; S, 23.66; вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{OS}_2$ (%): С, 66.63; Н, 3.73; S, 23.72.

Общая методика конденсации в уксусной кислоте (A1):

Смесь диазафлуорена (30.0 мг, 0.18 ммоль), ацетата аммония (60.5 мг, 0.79 ммоль) и альдегида (0.20 ммоль) в ледяной уксусной кислоте (5 мл) нагревали в атмосфере аргона до 85 °С в песчаной бане и оставляли при перемешивании на 12 ч. Раствор охлаждали до комнатной температуры и нейтрализовали водным раствором аммиака (25%) до pH 6. Образовавшийся осадок отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре, промывали последовательно водой, метанолом и диэтиловым эфиром и высушивали на воздухе.

Общая методика конденсации в присутствии кислоты (A2):

Смесь диазафлуорена (30.0 мг, 0.18 ммоль), ацетата аммония (60.5 мг, 0.79 ммоль), альдегида (0.20 ммоль), растворяли в этаноле или толуоле (5 мл), добавляли ледяную уксусную кислоту (0.02 мл, 0.36 ммоль) и нагревали в атмосфере аргона до 85 °С в песчаной бане, оставляли при перемешивании в течение 12 ч. Затем раствор охлаждали до комнатной температуры и нейтрализовывали водным раствором аммиака (25%) до pH 6. Выпавшие в осадок соединения отфильтровывали, промывали порциями воды, метанола, гексана и высушивали на воздухе. Если после охлаждения продукты реакции не выпадали в осадок, то растворы экстрагировали хлороформом, высушивали над MgSO_4 , растворитель упаривали. Продукты очищали либо методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: этилацетат), либо добавлением диэтилового эфира к остатку после упаривания с

последующей фильтрацией образовавшегося осадка, который затем промывали диэтиловым эфиром и высушивали на воздухе.

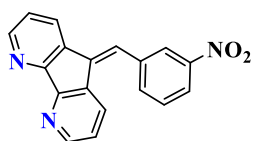
Общая методика конденсации в присутствии основания (B1):

Раствор диазафлуорена (30.0 мг, 0.18 ммоль) в безводном ДМФА (5 мл) продували аргоном в течение 20 минут. Затем к раствору добавляли *t*-BuONa (20.6 мг, 0.21 ммоль) и закрывали колбу септой. Смесь интенсивно перемешивали в течение 10 минут, затем по каплям добавляли раствор альдегида (0.20 ммоль) в безводном ДМФА (2 мл). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 часов, после чего выливали в воду и экстрагировали хлороформом. Экстракт высушивали над MgSO_4 и упаривали. Продукты очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле, используя в качестве элюента этилацетат.

Общая методика конденсации в присутствии основания (B2):

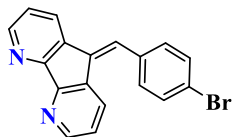
Раствор диазафлуорена (30.0 мг, 0.18 ммоль) в *t*-BuOH (5 мл) продували аргоном в течение 20 минут при нагревании до 35 °C. К раствору добавляли *t*-BuONa (20.6 мг, 0.21 ммоль) и закрывали колбу септой. Смесь перемешивали в течение 10 минут, по каплям добавляли раствор альдегида (0.20 ммоль) в *t*-BuOH (2 мл). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 12 часов, выливали в воду и экстрагировали хлороформом. Экстракт высушивали над MgSO_4 и упаривали. Продукты очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле, используя в качестве элюента этилацетат.

((4,5-Диазафлуорен-9-илиден)метил)-3-нитробензол, (116)



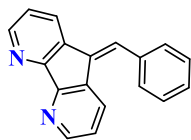
Получен по методикам A1, B1, B2. Желтый порошок. Выход: 20.4 мг (38%, метод A1); 7.5 мг (14%, метод B1); 15.1 мг (28%, метод B2).

Т.пл. = 209.1–209.9 °C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 500.13 МГц, δ , м.д.): 8.75 (д, $J = 4.8$ Гц, 1H), 8.67 (д, $J = 4.8$ Гц, 1H), 8.42 (с, 1H), 8.30 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 8.11 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.90 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.76 (с, 1H), 7.69 (д, $J = 7.9$ Гц, 1H), 7.67 (dd, $J = 7.6$ Гц, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.36 (dd, $J = 4.8$ Гц, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.09 (dd, $J = 4.8$ Гц, $J = 7.9$ Гц, 1H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 125.76 МГц, δ , м.д.): 158.7, 156.8, 151.2 (2 сигнала), 148.6, 137.5, 135.4, 133.4, 133.2, 131.2, 130.6, 130.1, 128.0, 127.7, 124.3, 123.7, 123.3, 122.8. Масс-спектр, найдено: $[\text{M}]^+$ 301.0847; $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$, вычислено: $[\text{M}]^+$ 301.0846. Элем. анализ, найдено (%): C, 71.68; H, 3.75; N, 13.82; вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$ (%): C, 71.75; H, 3.68; N, 13.95.

((4,5-Диазафлуорен-9-илиден)метил)-4-бромбензол (117)

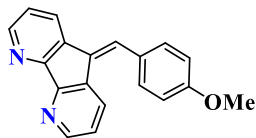
Получен по методикам А1, В1, В2. Белый порошок Выход: 50.2 мг (84%, метод А1); 16.7 мг (28%, метод В1); 16.7 мг (28%, метод В2).

Т.пл. = 209.2–210.4 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 400.13 МГц, δ , м.д.): 8.70 (дд, $J = 1.4$ Гц, $J = 4.8$ Гц, 1H), 8.63 (дд, $J = 1.4$ Гц, $J = 4.8$ Гц, 1H), 8.05 (дд, $J = 1.4$ Гц, $J = 7.8$ Гц, 1H), 7.79 (дд, $J = 1.4$ Гц, $J = 7.9$ Гц, 1H), 7.64 (с, 1H), 7.59 (д, $J = 8.4$ Гц, 2H), 7.41 (д, $J = 8.4$ Гц, 2H), 7.30 (дд, $J = 4.8$ Гц, $J = 7.8$ Гц, 1H), 7.07 (дд, $J = 4.8$ Гц, $J = 7.9$ Гц, 1H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 100.62 МГц, δ , м.д.): 158.4, 156.5, 150.7 (2 сигнала), 134.6, 133.7, 132.1, 131.5, 131.4, 131.0, 130.9, 129.8, 127.7, 123.2, 123.1, 122.6. Масс-спектр, найдено: $[\text{M}]^+$ 334.0099; $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Br}$, вычислено: $[\text{M}]^+$ 334.0100. Элем. анализ, найдено (%): С, 64.52; Н, 3.34; Br, 23.92; N, 8.22; вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Br}$ (%): С, 64.50; Н, 3.31; Br, 23.84; N, 8.36.

((4,5-Диазафлуорен-9-илиден)метил)бензол (118)

Получен по методикам А1, В2. Белый порошок. Выход: 20.6 мг (45%, метод А1); 15.5 мг (34%, метод В2).

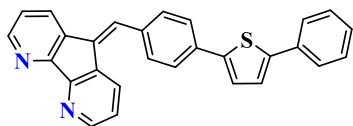
Т.пл. = 155.8–159.1 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 500.13 МГц, δ , м.д.): 8.74 (д, $J = 4.3$ Гц, 1H), 8.65 (д, $J = 4.3$ Гц, 1H), 8.12 (д, $J = 7.5$ Гц, 1H), 7.87 (д, $J = 7.5$ Гц, 1H), 7.80 (с, 1H), 7.55 (д, $J = 7.1$ Гц, 2H), 7.5–7.4 (м, 3H), 7.35 (дд, $J = 4.3$ Гц, $J = 7.5$ Гц, 1H), 7.09 (дд, $J = 4.3$ Гц, $J = 7.5$ Гц, 1H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 125.76 МГц, δ , м.д.): 158.3, 156.4, 150.5 (2 сигнала), 135.8, 133.9, 131.5 (2 сигнала), 131.3, 131.0, 129.4, 129.0, 128.9, 127.7, 123.1, 122.6. Данные спектров ЯМР совпадают с литературными, указанными в работе [44]. Масс-спектр, найдено: $[\text{M}-1]^+$ 255.0916; $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{N}_2$, вычислено: $[\text{M}-1]^+$ 255.0917. Элем. анализ, найдено (%): С, 84.12; Н, 4.94; N, 10.94; вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{N}_2$ (%): С, 84.35; Н, 4.72; N, 10.93.

((4,5-Диазафлуорен-9-илиден)метил)-4-метоксибензол (119)

Получен по методикам А1, В2. Светло-желтый порошок. Выход: 34.2 мг (67%, метод А1); 14.8 мг (29%, метод В2).

Т.пл. = 235.5–237.3 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 300.13 МГц, δ , м.д.): 8.70 (дд, $J = 1.3$ Гц, $J = 4.9$ Гц, 1H), 8.63 (дд, $J = 1.3$ Гц, $J = 4.9$ Гц, 1H), 8.06 (дд, $J = 1.3$ Гц, $J = 7.8$ Гц, 1H), 8.00 (дд, $J = 1.3$ Гц, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.71 (с, 1H), 7.51 (д, $J = 8.7$ Гц, 2H), 7.30 (дд, $J = 4.9$ Гц, $J = 7.8$ Гц, 1H), 7.09 (дд, $J = 4.8$ Гц, $J = 8.0$ Гц, 1H), 6.99 (д, $J = 8.7$ Гц, 2H), 3.87 (с, 3H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 75.47 МГц, δ , м.д.): 160.4, 158.1, 156.1, 150.2, 150.1, 134.1, 131.6, 131.3, 131.2 (2 сигнала), 129.6, 128.0, 127.5, 122.9, 122.5, 114.3, 55.5. Масс-спектр, найдено: $[\text{M}]^+$ 286.1103; $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$, вычислено: $[\text{M}]^+$ 286.1101. Элем. анализ, найдено (%): С, 80.02; Н, 4.91; N, 9.71; вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ (%): С, 79.70; Н, 4.93; N, 9.78.

9-(4-(5-Фенилтиофен-2-ил)фенилилиден)-9H-4,5-диазафлуорен (DPTP)

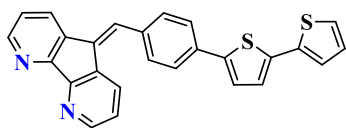


Получен по методике А1 с использованием 4,5-диазафлуорена (**4,5-daf**) (90.0 мг, 0.54 ммоль), ацетата аммония (165 мг, 214 ммоль), альдегида **131** (155.8 мг, 0.59 ммоль) и ледяной

уксусной кислоты (15 мл). Оранжевый порошок. Выход: 0.111 г (50%).

Т.пл. = 199.8 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 500.13 МГц, δ , м.д.): 8.74 (д, $J = 4.5$ Гц, 1H), 8.67 (д, $J = 4.5$ Гц, 1H), 8.10 (д, $J = 7.9$ Гц, 1H), 8.03 (д, $J = 7.9$ Гц, 1H), 7.74 (д, $J = 4.3$ Гц, 2H), 7.72 (с, 1H), 7.64 (д, $J = 7.9$ Гц, 2H), 7.59 (д, $J = 7.9$ Гц, 2H), 7.41–7.37 (м, 3H), 7.33 (дд, $J = 4.5$ Гц, $J = 7.9$ Гц, 1H), 7.32 (д, $J = 3.6$ Гц, 1H), 7.30 (т, $J = 7.3$ Гц, 1H), 7.12 (дд, $J = 4.5$ Гц, $J = 7.9$ Гц, 1H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 125.77 МГц, δ , м.д.): 158.2, 156.3, 150.4 (2 сигнала), 144.7, 142.7, 135.1, 134.8, 134.2, 134.1, 131.6, 131.3, 131.0, 130.9, 130.3, 129.2, 128.0, 127.8, 125.8 (2 сигнала), 124.9, 124.4, 123.1, 122.7. ИК-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 3050, 2924, 1558, 1489, 1394, 1275, 1167, 810, 760, 748, 688. Элем. анализ, найдено (%): С, 81.24; Н, 4.27; N, 6.82; S, 7.67; вычислено для $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}$ (%): С, 81.13; Н, 4.38; N, 6.76; S, 7.73.

9-(4-([2,2'-Битиофен]-5-ил)фенилилиден)-9H-4,5-диазафлуорен (DPTT)

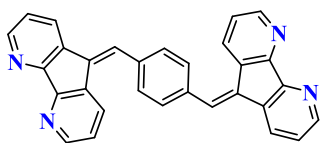


Получен по методике А1 с использованием 4,5-диазафлуорена (**4,5-daf**) (90.0 мг, 0.54 ммоль), ацетата аммония (165 мг, 214 ммоль), альдегида **132** (159.3 мг, 0.59 ммоль) и ледяной уксусной

кислоты (15 мл). Желтый порошок. Выход: 0.180 г (80%).

Т.пл. = 163.9 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 400.13 МГц, δ , м.д.): 8.73 (дд, $J = 1.4$ Гц, $J = 4.9$ Гц, 1H), 8.66 (дд, $J = 1.4$ Гц, $J = 4.9$ Гц, 1H), 8.11 (дд, $J = 1.4$ Гц, $J = 7.8$ Гц, 1H), 8.03 (дд, $J = 1.4$ Гц, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.76 (с, 1H), 7.71 (д, $J = 8.2$ Гц, 2H), 7.60 (д, $J = 8.2$ Гц, 2H), 7.34 (дд, $J = 4.9$ Гц, $J = 7.8$ Гц, 1H), 7.34 (д, $J = 3.8$ Гц, 1H), 7.24 (дд, $J = 1.1$ Гц, $J = 5.1$ Гц, 1H), 7.23 (дд, $J = 1.1$ Гц, $J = 3.7$ Гц, 1H), 7.19 (д, $J = 3.8$ Гц, 1H), 7.12 (дд, $J = 4.9$ Гц, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.04 (дд, $J = 3.7$ Гц, $J = 5.1$ Гц, 1H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 75.47 МГц, δ , м.д.): 150.6 (2 сигнала), 150.3 (2 сигнала), 132.1 (2 сигнала), 131.6, 131.5, 131.0, 130.9 (2 сигнала), 130.3, 130.0, 128.1, 127.9, 127.8, 125.7, 124.9, 124.6, 124.0, 123.2, 123.1, 122.7 (2 сигнала). ИК-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 3057, 2921, 1626, 1556, 1495, 1394, 1167, 800, 748, 713. Элем. анализ, найдено (%): С, 74.32; Н, 3.79; N, 6.54; S, 15.35; вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2$ (%): С, 74.26; Н, 3.83; N, 6.66; S, 15.25.

1,4-Бис((9H-(4,5-диазафлуорен)-9-илиден)метил)бензол, (4,5-BDFMP)

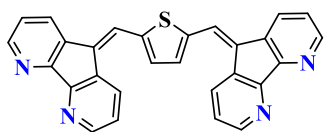


Получен по методике А1 с использованием 4,5-диазафлуорена (**4,5-daf**) (516 мг, 3.07 ммоль), ацетата аммония (1041 мг, 13.5 ммоль), альдегида **76** (187.2 мг, 1.4 ммоль) и ледяной уксусной

кислоты (60 мл). Желтый порошок. Выход: 0.486 г (80%).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 400.13 МГц, δ , м.д.): 8.75 (дд, $J = 1.2$ Гц, $J = 4.8$ Гц, 2H), 8.68 (дд, $J = 1.3$ Гц, $J = 4.8$ Гц, 2H), 8.14 (дд, $J = 1.2$ Гц, $J = 7.7$ Гц, 2H), 8.00 (дд, $J = 1.3$ Гц, $J = 8.0$ Гц, 2H), 7.83 (с, 2H), 7.72 (с, 4H), 7.37 (дд, $J = 4.8$ Гц, $J = 7.7$ Гц, 2H), 7.13 (дд, $J = 4.8$ Гц, $J = 8.0$ Гц, 2H). Спектр ЯМР ^{13}C не был записан из-за низкой растворимости соединения. ИК-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 3414, 3072, 3037, 3007, 1695, 1637, 1585, 1574, 1558, 1502, 1396, 1344, 1300, 1173, 1103, 1090, 939, 889, 847, 829, 811, 804, 750, 723, 636, 577, 471. Масс-спектр, найдено: $[\text{M}]^+$ 434.1522; $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{N}_4$, вычислено: $[\text{M}]^+$ 434.1526. Элем. анализ, найдено (%): С, 82.91; Н, 4.17; N, 12.74; вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{N}_4$ (%): С, 82.93; Н, 4.18; N, 12.89.

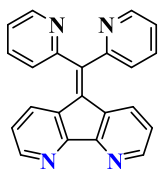
2,5-Бис((9H-(4,5-диазафлуорен)-9-илиден)метил)тиофен, (BDFMT)



Получен по методике А1 с использованием 4,5-диазафлуорена (**4,5-daf**) (568 мг, 3.38 ммоль), ацетата аммония (1145 мг, 14.9 ммоль), альдегида **131** (215 мг, 1.5 ммоль) и ледяной уксусной кислоты (60 мл). Оранжевый порошок. Выход: 0.339 г (55%).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 400.13 МГц, δ , м.д.): 8.73 (дд, $J = 1.4$ Гц, $J = 4.9$ Гц, 2H), 8.71 (дд, $J = 1.4$ Гц, $J = 4.8$ Гц, 2H), 8.60 (дд, $J = 1.4$ Гц, $J = 8.0$ Гц, 2H), 8.09 (дд, $J = 1.4$ Гц, $J = 7.8$ Гц, 2H), 7.72 (с, 2H), 7.54 (с, 2H), 7.35 (дд, $J = 4.8$ Гц, $J = 7.8$ Гц, 2H), 7.27 (дд, $J = 4.9$ Гц, $J = 8.0$ Гц, 2H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 100.62 МГц, δ , м.д.): 158.6, 156.3, 150.8 (2 сигнала), 141.4, 134.1, 131.9, 131.5, 131.2, 130.6, 127.6, 123.2, 122.7, 121.8. ИК-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 3419, 3063, 3032, 2999, 2924, 2852, 1718, 1666, 1608, 1583, 1558, 1471, 1412, 1394, 1344, 1327, 1300, 1273, 1254, 1207, 1173, 1115, 1090, 1084, 895, 887, 874, 808, 744, 636, 555, 527, 469. Масс-спектр, найдено: $[\text{M}]^+$ 440.1086; $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}$, вычислено: $[\text{M}]^+$ 440.1090. Элем. анализ, найдено (%): С, 76.47; Н, 3.70; N, 12.78; S, 7.30; вычислено для $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}$ (%): С, 76.34; Н, 3.66; N, 12.72; S, 7.28.

9-(Ди(пиридин-2-ил)метилен)-9H-4,5-диазафлуорен (4,5-DPDAF)



Получен по методике А2. Белый порошок. Выход: 32.2 мг (54%).

Т.пл. = 252.9–257.1 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 500.13 МГц, δ , м.д.): 8.75 (д, $J = 3.6$ Гц, 2H), 8.57 (д, $J = 3.6$ Гц, 2H), 7.80 (дд, $J = 7.0$ Гц, $J = 7.7$ Гц, 2H), 7.55 (д, $J = 7.5$ Гц, 2H), 7.39 (дд, $J = 4.9$ Гц, $J = 7.0$ Гц, 2H), 6.95 (дд, $J = 4.9$ Гц, $J = 7.5$ Гц, 2H), 6.66 (д, $J = 7.7$ Гц, 2H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 125.76 МГц, δ , м.д.): 158.3, 158.0, 150.5 (2 сигнала), 144.6, 137.3, 132.6, 132.0, 131.8, 125.5, 123.8, 122.6. Масс-спектр, найдено: $[\text{M}-1]^+$ 333.1138; $\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{N}_4$, вычислено: $[\text{M}-1]^+$ 333.1135. Элем. анализ, найдено (%): С, 79.25; Н, 4.18; N, 16.57; вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{N}_4$ (%): С, 79.02; Н, 4.22; N, 16.76.

**Комплекс 1,4-бис((9H-(4,5-диазафлуорен)-9-илиден)метил)бензола с цинком:
Zn₃(4,5-BDFMP)₇Cl₆·8H₂O (Zn-4,5-BDFMP)**

Смесь **4,5-BDFMP** (0.10 г, 0.23 ммоль) и ZnCl₂ (0.16 г, 1.15 ммоль) в ТГФ (100 мл) кипятили в течение 4 часов. Образовавшийся осадок отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре, последовательно промывали водой, MeOH, Et₂O и высушивали в токе воздуха. Оранжевый порошок, выход: 0.11 г (90%).

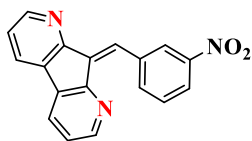
Т. пл. = 421 °С (с последующим разложением). ИК-спектр (KBr, ν, см⁻¹): 3400, 3342, 3041, 2993, 2947, 2449, 2029, 1624, 1562, 1506, 1475, 1416, 1396, 1354, 1304, 1263, 1211, 1178, 1117, 1068, 1047, 1009, 978, 930, 901, 839, 814, 775, 741, 725, 687, 651, 634, 575, 523, 447, 438. Элем. анализ, найдено (%): С, 70.00; Н, 4.17; N, 10.85; Cl, 6.03; вычислено для C₂₁₀H₁₄₂N₂₈Zn₃Cl₆O₈ (%): С, 70.17; Н, 3.98; N, 10.91; Cl, 5.92.

**Комплекс 2,5-бис((9H-(4,5-диазафлуорен)-9-илиден)метил)тиофена с цинком:
Zn(BDFMT)Cl₂·2H₂O (Zn-BDFMT)**

Смесь **BDFMT** (0.040 г, 0.091 ммоль) и ZnCl₂·2H₂O (0.78 г, 0.45 ммоль) в CHCl₃ (50 мл) и MeOH (50 мл) кипятили в течение 3 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре, последовательно промывали водой, Et₂O и высушивали в токе воздуха. Оранжевый порошок, выход: 0.043 г (77 %).

Т.пл.= 299 °С (с последующим разложением). ИК-спектр (KBr, ν, см⁻¹): 3481, 3400, 3045, 3008, 2949, 2922, 2850, 1606, 1583, 1562, 1491, 1423, 1408, 1398, 1340, 1301, 1252, 1207, 1171, 1146, 1092, 1076, 927, 903, 812, 744, 687, 584, 538, 476, 465, 445. Элем. анализ, найдено (%): С, 55.94; Н, 2.96; N, 9.19; S, 5.38; Cl, 11.83; вычислено для for C₂₈H₁₈N₄SOZnCl₂ requires: С, 56.54; Н, 3.05; N, 9.42; S, 5.39; Cl, 11.92 %.

((1,8-Диазафлуорен-9-илиден)метил)-3-нитробензол, (120)

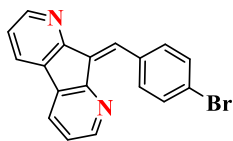


Получен по методикам А2, В1, В2. Желтый порошок. Выход: 36.01 мг (67%, метод А2, этанол); 26.9 мг (50%, метод А2, толуол); 25.3 мг (47%, метод В1); 15.1 мг (28%, метод В2).

Т.пл. = 184.7–186.0 °С. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 500.13 МГц, δ, м.д.): 10.03 (с, 1H), 8.67 (д, J = 7.7 Гц, 1H), 8.64 (дд, J = 1.2 Гц, J = 4.9 Гц, 1H), 8.56 (дд, J = 1.2 Гц, J = 4.9 Гц, 1H), 8.25 (с, 1H), 8.23 (дд, J = 1.2 Гц, J = 7.7 Гц, 1H), 8.00 (дд, J = 1.2 Гц, J = 7.7 Гц, 1H), 7.95 (дд, J = 1.2 Гц, J = 7.7 Гц, 1H), 7.61 (дд, J = 7.7 Гц, J = 7.7 Гц, 1H), 7.31 (дд, J = 7.7 Гц, J = 4.9 Гц, 1H), 7.30 (дд, J = 7.7 Гц, J = 4.9 Гц, 1H). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 125.76 МГц, δ, м.д.): 157.0, 155.0, 148.8, 148.4, 138.7, 136.7 (2 сигнала), 134.8, 132.8, 132.3, 130.3, 129.1, 128.0, 127.9, 127.8, 124.3, 123.3 (2 сигнала). Масс-спектр, найдено: [M-1]⁺ 300.0767; C₁₈H₁₀N₃O₂,

вычислено: $[M-1]^+ \cdot 300.0768$. Элем. анализ, найдено (%): C, 71.72; H, 3.64; N, 13.89; вычислено для $C_{18}H_{11}N_3O_2$ (%): C, 71.75; H, 3.68; N, 13.95.

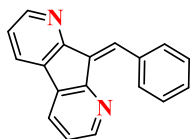
((1,8-Диазафлуорен-9-илиден)метил)-4-бромбензол, (121)



Получен по методикам A2, B1, B2. Светло-желтый порошок. Выход: 35.9 мг (60%, метод A2, этанол); 16.2 мг (27%, метод A2, толуол); 19.1 мг (32%, метод B1); 26.8 мг (45%, метод B2).

Т.пл. = 162.3–163.6 °C. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, 500.13 МГц, δ , м.д.): 8.62 (д, $J = 4.8$ Гц, 1H), 8.58 (д, $J = 8.4$ Гц, 2H), 8.56 (д, $J = 4.8$ Гц, 1H), 8.22 (с, 1H), 8.00 (дд, $J = 1.1$ Гц, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.95 (дд, $J = 1.1$ Гц, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.60 (д, $J = 8.4$ Гц, 2H), 7.28 (дд, $J = 4.8$ Гц, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.27 (дд, $J = 4.8$ Гц, $J = 7.6$ Гц, 1H). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, 125.76 МГц, δ , м.д.): 157.5, 155.4, 148.7, 148.2, 134.8, 134.4, 134.2, 132.9, 132.4, 131.6, 129.8, 127.7, 127.6, 124.9, 122.7, 122.6. Масс-спектр, найдено: $[M-1]^+ \cdot 333.0016$; $C_{18}H_{10}N_2Br$, вычислено: $[M-1]^+ \cdot 333.0022$. Элем. анализ, найдено (%): C, 64.57; H, 3.35; Br, 23.96; N, 8.16; вычислено для $C_{18}H_{11}N_2Br$ (%): C, 64.50; H, 3.31; Br, 23.84; N, 8.36.

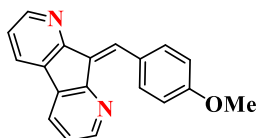
((1,8-Диазафлуорен-9-илиден)метил)бензол (122)



Получен по методикам A2, B2. Светло-желтый порошок. Выход: 38.9 мг (85%, метод A2, этанол); 18.7 мг (41%, метод A2, толуол); 26.1 мг (57%, метод B2).

Т.пл. = 112.1–115.9 °C. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, 400.13 МГц, δ , м.д.): 8.69 (д, $J = 7.7$ Гц, 2H), 8.63 (дд, $J = 1.4$ Гц, $J = 4.7$ Гц, 1H), 8.56 (дд, $J = 1.4$ Гц, $J = 4.7$ Гц, 1H), 8.32 (с, 1H), 7.99 (дд, $J = 1.4$ Гц, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.94 (дд, $J = 1.4$ Гц, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.50 (дд, $J = 7.3$ Гц, $J = 7.7$ Гц, 2H), 7.43 (т, $J = 7.3$ Гц, 1H), 7.25 (дд, $J = 4.7$ Гц, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.26 (дд, $J = 4.7$ Гц, $J = 7.6$ Гц, 1H). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, 75.47 МГц, δ , м.д.): 157.7, 155.6, 148.6, 148.3, 136.0, 135.2, 133.3, 132.2 (2 сигнала), 130.4, 129.7, 128.4, 127.7, 127.6, 122.5 (2 сигнала). Масс-спектр, найдено: $[M-1]^+ \cdot 255.0913$; $C_{18}H_{11}N_2$, вычислено: $[M-1]^+ \cdot 255.0917$. Элем. анализ, найдено (%): C, 84.42; H, 4.79; N, 10.79; вычислено для $C_{18}H_{12}N_2$ (%): C, 84.35; H, 4.72; N, 10.93.

((1,8-Диазафлуорен-9-илиден)метил)-4-метоксибензол (123)

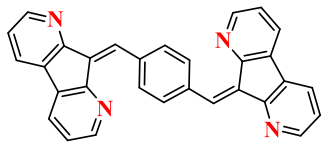


Получен по методикам A2, B2. Желтый порошок. Выход: 19.9 мг (39%, метод A2, этанол); 26.6 мг (52%, метод A2, толуол); 13.8 мг (27%, метод B2).

Т.пл. = 155.9 °C с последующим разложением. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, 300.13 МГц, δ , м.д.): 8.80 (д, $J = 8.8$ Гц, 2H), 8.67 (дд, $J = 1.2$ Гц, $J = 4.9$ Гц, 1H), 8.57 (дд, $J = 1.2$ Гц, $J = 4.9$ Гц, 1H), 8.30 (с, 1H), 8.04 (дд, $J = 1.2$ Гц, $J = 7.7$ Гц, 1H), 7.99 (дд, $J = 1.2$ Гц, $J = 7.7$ Гц, 1H), 7.28 (дд, $J = 4.9$ Гц, $J = 7.7$ Гц, 1H), 7.26 (дд, $J = 4.9$ Гц, $J = 7.7$ Гц, 1H), 7.03 (д, $J = 8.8$ Гц, 2H),

3.89 (с, 3H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 125.76 МГц, δ , м.д.): 161.5, 157.9, 155.6, 148.4, 148.0, 136.0, 135.8, 131.7, 129.7, 129.1, 128.3, 127.6 (2 сигнала), 122.0, 121.9, 113.9, 55.5. Масс-спектр, найдено: $[\text{M}-1]^+$ 285.1023; $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}$, вычислено: $[\text{M}-1]^+$ 285.1022. Элем. анализ, найдено (%): С, 79.81; Н, 4.89; N, 9.69; вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ (%): С, 79.70; Н, 4.93; N, 9.78.

1,4-Бис((9H-(1,8-диазафлуорен)-9-илиден)метил)бензол, (1,8-BDFMP)



Метод 1:

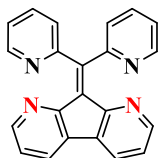
К терефталевому альдегиду (**76**) (0.08 г, 0.589 ммоль) в атмосфере аргона осторожно по каплям добавляли хлорид титана (IV) (0.23 г, 1.19 ммоль). Смесь оставляли на 24 часа при перемешивании при комнатной температуре для образования титанового комплекса. 1,8-Диазафлуорен (**1,8-daf**) (0.20 г, 1.19 ммоль) растворяли в 1.5 мл ТГФ в атмосфере аргона. Полученный раствор по каплям добавляли к смеси, содержащей комплекс титана. Реакционную смесь оставляли при перемешивании на 10 минут, после чего добавляли пиридин (3.76 г, 47.59 ммоль). Реакционную смесь нагревали до 50 °С и оставляли на 4 дня. Вещество очищали методом колоночной хроматографии в этилацетате. Выход: 0.028 г (11%). Оранжевый порошок.

Метод 2:

Получен по методике А2 с использованием 1,8-диазафлуорена (**1,8-daf**) (275 мг, 1.64 ммоль), ацетата аммония (555 мг, 7.2 ммоль), альдегида **76** (99.8 мг, 74.5 ммоль) и ледяной уксусной кислоты (60 мл). Выход: 0.210 г (65%). Оранжевый порошок.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 500.13 МГц, δ , м.д.): 8.86 (с, 4H), 8.73 (дд, $J = 1.4$ Гц, $J = 4.5$ Гц, 2H), 8.61 (дд, $J = 1.4$ Гц, $J = 4.5$ Гц, 2H), 8.40 (с, 2H), 8.05 (д, $J = 1.4$ Гц, $J = 7.5$ Гц, 2H), 8.00 (д, $J = 1.4$ Гц, $J = 7.5$ Гц, 2H), 7.33-7.26 (м, 4H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 125.76 МГц, δ , м.д.): 155.5, 148.5, 148.4, 137.0, 135.4, 133.4, 132.3, 129.9, 127.7, 122.7, 122.6. ИК-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 2955, 2926, 2854, 1628, 1599, 1462, 1435, 1408, 1369, 798, 775. Масс-спектр, найдено: $[\text{M}-1]^+$ 433.1443; $\text{C}_{30}\text{H}_{17}\text{N}_4$, вычислено: $[\text{M}-1]^+$ 433.1448. Элем. анализ, найдено (%): С, 82.91; Н, 4.17; N, 12.92; вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{N}_4$ (%): С, 82.93; Н, 4.18; N, 12.89.

9-(Ди(пиридин-2-ил)метилен)-9H-1,8-диазафлуорен (1,8-DPDAF)



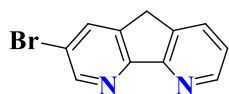
Получен по методике А2. Светло-желтый порошок. Выход: 20.3 мг (34%).

Т.пл. = 189.4 °С с последующим разложением. Спектр ЯМР ^1H ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 500.13 МГц, δ , м.д.): 8.53 (ддд, $J = 1.0$ Гц, $J = 1.8$ Гц, $J = 4.9$ Гц, 2H), 8.19 (дд, $J = 1.6$ Гц,

$J = 7.7$ Гц, 2H), 8.16 (дд, $J = 1.6$ Гц, $J = 4.9$ Гц, 2H), 7.75 (ддд, $J = 1.8$ Гц, $J = 7.7$ Гц, $J = 7.7$ Гц, 2H), 7.64 (ддд, $J = 1.0$ Гц, $J = 1.0$ Гц, $J = 7.7$ Гц, 2H), 7.30 (ддд, $J = 1.0$ Гц, $J = 4.9$ Гц, $J = 7.7$ Гц, 2H), 7.27 (дд, $J = 4.9$ Гц, $J = 7.7$ Гц, 2H). Спектр ЯМР ^{13}C ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 125.76 МГц, δ , м.д.): 159.9, 157.1, 149.6, 148.8 (2 сигнала), 135.7, 133.6, 132.4, 128.5, 127.3, 123.8, 123.2. Масс-спектр,

найдено: $[M-1]^+ \cdot 333.1133$; $C_{22}H_{13}N_4$, вычислено: $[M-1]^+ 333.1135$. Элем. анализ, найдено (%): C, 79.15; H, 4.25; N, 16.60; вычислено для $C_{22}H_{14}N_4$ (%): C, 79.02; H, 4.22; N, 16.76.

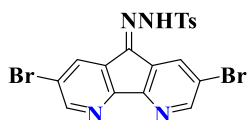
2-Бром-4,5-диазафлуорен (142)



2,7-Дибром-4,5-диазафлуорен-9-он (**101**) (0.28 г, 0.82 ммоль) растворяли при нагревании в этиленгликоле (10 мл) в атмосфере аргона при температуре 120 °С. Добавляли по каплям гидразин-гидрат (0.26 мл, 5.25 ммоль) и нагревали реакционную смесь в течение 1.5 часов в сплаве Вуда при температуре 155 °С. После чего раствор охлаждали до 100 °С, добавляли мелко растертый гидроксид калия (0.28 г, 5.00 ммоль) и, повысив температуру в бане до 160-170 °С, нагревали в течение 2 часов. Затем реакционную смесь охлаждали, добавляли дистиллированную воду (100 мл) и экстрагировали хлороформом (3x50мл), экстракт высушивали над $MgSO_4$ и упаривали. Розовый осадок продукта формировался при добавлении этилацетата к остатку после упаривания. Выход: 0.03 г (15%), бледно-розовый порошок.

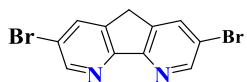
Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, 500.13 МГц, δ , м.д.): 8.76 (с, 1H), 8.71 (д, $J = 4.2$ Гц, 1H), 8.00 (с, 1H), 7.86 (д, $J = 7.0$ Гц, 1H), 7.30 (дд, $J = 4.2$ Гц, $J = 7.0$ Гц, 1H), 3.85 (с, 2H). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, 125.76 МГц, δ , м.д.): 158.0, 157.5, 150.7, 149.9, 139.0, 137.4, 135.8, 133.1, 123.1, 120.1, 32.1. ГХ-МС, найдено: $[M]^+ 246$; $C_{11}H_7BrN_2$. Элем. анализ, найдено (%): C, 53.68; H, 2.77; N, 11.26; Br, 32.30; вычислено для $C_{11}H_7BrN_2$ (%): C, 53.47; H, 2.86; N, 11.34, Br, 32.34.

N'-(2,7-4,5-9-илиден)-4-метилбензолсульфоногидразид (143)



Смесь 2,7-дибром-4,5-диазафлуорен-9-он (**101**) (0.36 г, 1.06 ммоль) и тозилгидразина (0.24 г, 1.29 ммоль) в метаноле (19 мл) кипятили с обратным холодильником в течение 2 часов. Осадок, выпавший после охлаждения реакционной смеси до температуры ~ 10 °С отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре, промывали эфиром и высушивали в токе воздуха. Продукт использовали на следующей стадии без дополнительной очистки. Выход: 0.40 г (75%), желтый порошок. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, 400.13 МГц, δ , м.д.): 9.05 (уш. с, 1H), 8.68 (д, $J = 1.8$ Гц, 1H), 8.65 (д, $J = 2.0$ Гц, 1H), 8.40 (д, $J = 1.8$ Гц, 1H), 8.12 (д, $J = 2.0$ Гц, 1H), 7.92 (д, $J = 8.2$ Гц, 2H), 7.35 (д, $J = 8.2$ Гц, 2H), 2.42 (с, 3H). Элем. анализ, найдено (%): C, 42.39; H, 2.47; Br, 31.49; N, 11.14; S, 6.27; вычислено для $C_{18}H_{12}Br_2N_4O_2S$ (%): C, 42.54; H, 2.38; Br, 31.45; N, 11.03; S, 6.31.

2,7-Дибром-4,5-диазафлуорен (141)

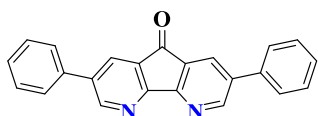


К раствору N'-(2,7-дибром-4,5-диазафлуорен-9-илиден)-4-тозилгидразида (**143**) (0.1 г, 0.20 ммоль) в хлороформе (5 мл) при комнатной температуре и перемешивании медленно по каплям добавляли раствор DIBAL-

H (1.97 мл, 1.0 М в гексане). После прибавления всего количества реакционную смесь перемешивали 12 часов затем по каплям добавляли водный раствор NaOH (1 М) до pH = 10. Затем полученную смесь экстрагировали этилацетатом (3x10 мл), объединенный органический экстракт высушивали над MgSO₄ и упаривали. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент - этилацетат. Выход: 0.01 г (18%).

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 300.13 МГц, δ, м.д.): 8.74 (д, *J* = 1.7 Гц, 2H), 8.00 (д, *J* = 1.7 Гц, 2H), 3.81 (с, 2H). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 125.76 МГц, δ, м.д.): 156.1, 150.7, 138.8, 135.7, 120.3, 31.7. Данные спектров ЯМР совпадают с литературными, указанными в работе [50].

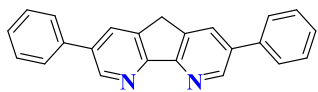
2,7-Дифенил-4,5-диазафлуорен-9-он (*P-DAFO*)



2,7-Дибром-4,5-диазафлуорен-9-он (**101**) (0.41 г, 1.2 ммоль) и фенолборную кислоту (**135**) (0.31 г, 2.5 ммоль) растворяли в 15 мл толуола и 6 мл метанола, смесь продували аргоном в течение 20 мин. К раствору добавляли водный раствор Na₂CO₃ (1.30 г, 11.8 ммоль в 12 мл воды), [Pd(PPh₃)₄] (0.07 г, 0.06 ммоль) и 1 каплю Aliquat 336. Колбу закрывали обратным холодильником и нагревали смесь при 110 °С в песчаной бане в течение 48 часов в атмосфере аргона. Затем растворители выпаривали при пониженном давлении, к смеси добавляли воду (50 мл) и оставляли в холодильнике в течение ночи. Образовавшийся желтый осадок отфильтровывали, промывали метанолом, гексаном и высушивали на воздухе. Продукт очищали вакуумной сублимацией (215 °С / 1 торр). Выход: 0.32 г (80%), желтый порошок.

Т.пл. = 256 °С. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 500.13 МГц, δ, м.д.): 9.03 (д, *J* = 2.0 Гц, 2H), 8.19 (д, *J* = 2.0 Гц, 2H), 7.65 (д, *J* = 7.5 Гц, 4H), 7.53 (дд, *J* = 7.5 Гц, *J* = 7.5 Гц, 4H), 7.46 (т, *J* = 7.5 Гц, 2H). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 125.76 МГц, δ, м.д.): 189.8, 162.0, 153.9, 138.2, 136.8, 130.1, 129.8, 129.5, 129.1, 127.2. ИК-спектр (KBr, ν, см⁻¹): 3054, 3037, 2920, 1727 (C=O), 1599, 1579, 1549, 1466, 1443, 1400, 1369, 1350, 1319, 1304, 1254, 1219, 1086, 1034, 910, 789, 761, 729, 687, 660, 557. Масс-спектр, найдено: [M]⁺ 334.1095; C₂₃H₁₄N₂O, вычислено: [M]⁺ 334.1101. Элем. анализ, найдено (%): C, 82.24; H, 4.27; N, 8.26; вычислено для C₂₃H₁₄N₂O (%): C, 82.62; H, 4.22; N, 8.38.

2,7-Дифенил-4,5-диазафлуорен (*P-DAF*)

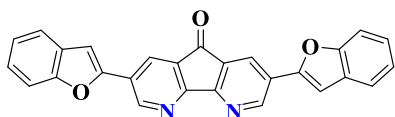


2,7-Дифенил-4,5-диазафлуорен-9-он (**P-DAFO**) (0.1 г, 0.3 ммоль) растворяли при нагревании в этиленгликоле (10 мл) в атмосфере аргона при температуре 90 °С. К смеси добавляли по каплям гидразингидрат (0.09 мл, 1.8 ммоль) и нагревали в сплаве Вуда в течение часа при температуре 175 °С. Затем раствор охлаждали до 110 °С, добавляли мелко растертый гидроксид калия (0.05 г, 1.0 ммоль) и,

повысив температуру до 175 °С, нагревали в течение 4 часов. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, добавляли 25 мл воды. Образовавшийся оранжевый осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали на воздухе. Продукт очищали вакуумной сублимацией (206 °С / 1 торр). Выход: 0.7 г (70%), белый порошок.

Т.пл. = 315 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 500.13 МГц, δ , м.д.): 8.99 (д, $J = 1.5$ Гц, 2H), 8.07 (д, $J = 1.5$ Гц, 2H), 7.67 (д, $J = 7.6$ Гц, 4H), 7.51 (дд, $J = 7.6$ Гц, $J = 7.6$ Гц, 4H), 7.43 (т, $J = 7.6$ Гц, 2H), 3.98 (с, 2H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 125.76 МГц, δ , м.д.): 157.6, 148.6, 138.1, 137.8, 135.8, 131.2, 129.1, 128.1, 127.3, 32.3. ИК-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 3060, 3023, 2914, 1599, 1577, 1545, 1460, 1441, 1379, 1251, 1178, 1072, 874, 760, 698, 567, 517. Масс-спектр, найдено: $[\text{M}]^+$ 320.1310; $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_2$, вычислено: $[\text{M}]^+$ 320.1308. Элем. анализ, найдено (%): С, 86.29; Н, 5.02; N, 8.69; вычислено для $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_2$ (%): С, 86.22; Н, 5.03; N, 8.74.

2,7-Ди(бензофуран-2-ил)-4,5-диазафлуорен-9-он (BF-DAFO)

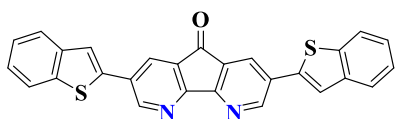


Смесь 2,7-дибром-4,5-диазафлуорен-9-она (**101**) (0.5 г, 1.5 ммоль) и бензофуран-2-илборной кислоты (**139**) (0.57 г, 3.5 ммоль) в 15 мл ДМФА продували аргоном в течение 20

минут. Затем к раствору добавляли перетертую смесь $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.02 г, 0.07 ммоль) и K_2CO_3 (0.81 г, 6.0 ммоль) и нагревали при 110 °С в песчаной бане в течение 48 часов в атмосфере аргона. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и выливали в 50 мл воды. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой, метанолом, гексаном и высушивали на воздухе. Продукт очищали методом физического парового транспорта. Выход: 0.19 г (31%), оранжевые кристаллы.

Т.пл. = 363 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 400.13 МГц, δ , м.д.): 9.30 (д, $J = 2.0$ Гц, 2H), 8.42 (д, $J = 2.0$ Гц, 2H), 7.64 (д, $J = 7.7$ Гц, 2H), 7.57 (д, $J = 8.2$ Гц, 2H), 7.37 (дд, $J = 7.5$ Гц, $J = 8.2$ Гц, 2H), 7.28 (дд, $J = 7.5$ Гц, $J = 7.7$ Гц, 2H), 7.26 (с, 2H). Спектр ЯМР ^{13}C отсутствует из-за низкой растворимости вещества. ИК-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 3068, 1728 (C=O), 1579, 1540, 1477, 1461, 1441, 1377, 1309, 1255, 1232, 1199, 1167, 1141, 1105, 983, 921, 881, 827, 798, 789, 750, 611, 553. Масс-спектр, найдено: $[\text{M}]^+$ 414.0991; $\text{C}_{27}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$, вычислено: $[\text{M}]^+$ 414.0999. Элем. анализ, найдено (%): С, 77.87; Н, 3.31; N, 6.74; вычислено для $\text{C}_{27}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ (%): С, 78.25; Н, 3.41; N, 6.76.

2,7-Бис(бензо[*b*]тиофен-2-ил)-4,5-диазафлуорен-9-он (BT-DAFO)



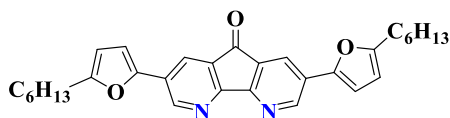
Смесь 2,7-дибром-4,5-диазафлуорен-9-она (**101**) (0.5 г, 1.5 ммоль) и бензо[*b*]тиофен-2-илборной кислоты (**140**) (0.58 г, 3.2 ммоль), толуола (20 мл) и метанола (8 мл) продували

аргоном в течение 20 минут, затем последовательно добавляли водный раствор Na_2CO_3 (1.6

г, 14.7 ммоль в 15 мл H₂O), [Pd(PPh₃)₄] (0.08 г, 0.07 ммоль) и 1 каплю Aliquat 336. Колбу закрывали обратным холодильником и нагревали при 110 °С в песчаной бане в течение 48 часов в атмосфере аргона. Затем растворители выпаривали при пониженном давлении, к остатку добавляли воду (25 мл) и оставляли в холодильнике на ночь. Образовавшийся осадок отфильтровывали, последовательно промывали метанолом, гексаном и высушивали на воздухе. Продукт очищали методом физического парового транспорта. Выход: 0.06 г (10%), оранжевые кристаллы.

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C отсутствуют ввиду низкой растворимости вещества. Элем. анализ, найдено (%): С, 73.00; Н, 3.24; N, 6.38; S, 14.30; вычислено для C₂₇H₁₄N₂OS₂ (%): С, 72.62; Н, 3.61; N, 6.27; S, 14.36.

2,7-Бис(5-гексил-2-фурилен)-4,5-диазафлуорен-9-он (C₆F-DAFO)



Смесь 2,7-дибром-4,5-диазафлуорен-9-она (**101**) (0.26 г, 0.7 ммоль), 5-гексил-2-(три-*n*-бутилстаннил)фуран (**138**) (0.73 г, 1.6 ммоль) растворяли в 15 мл толуола и

продували аргоном в течение 20 минут. Затем к раствору добавляли тетраakis(трифенилфосфин)палладий (0.043 мг, 0.04 ммоль) и полученную реакционную смесь нагревали при 110 °С в песчаной бане в течение 48 часов в атмосфере аргона. После чего толуол выпаривали при пониженном давлении, к смеси добавляли гексан (25 мл) и оставляли на ночь в холодильнике для формирования осадка. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали гексаном и высушивали на воздухе. Продукт очищали колоночной хроматографией, используя в качестве элюента смесь этилацетата с хлороформом в соотношении 1:10. Выход: 0.150 г (41%), коричневый порошок.

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 500.13 МГц, δ, м.д.): 9.01 (д, *J* = 1.9 Гц, 2H), 8.81 (д, *J* = 1.0 Гц, 2H), 6.77 (д, *J* = 3.5 Гц, 2H), 6.13 (д, *J* = 3.5 Гц, 2H), 2.69 (т, *J* = 7.6 Гц, 4H), 1.73–1.67 (м, 4H), 1.40–1.35 (м, 4H), 1.35–1.28 (м, 8H), 0.91–0.85 (м, 6H). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 125.76 МГц, δ, м.д.): 188.4, 160.6, 159.3, 148.6, 148.5, 134.2, 128.7, 121.9, 109.6, 108.0, 31.7, 29.0, 28.4, 28.1, 22.7, 14.2. Элем. анализ, найдено (%): С, 76.92; Н, 7.18; N, 5.67; вычислено для C₂₃H₁₄N₂O (%): С, 77.15; Н, 7.10; N, 5.80.

(2,7-Дифенил-4,5-диазафлуорен-9-илиден)малонитрил (P-DAF-CN)



Смесь 2,7-дифенил-4,5-диазафлуорен-9-она (**P-DAFO**) (0.08 г, 0.2 ммоль) и малонитрила (0.02 г, 1.2 ммоль) растворяли в 5 мл ДМСО, продували аргоном при перемешивании в течение 20

минут. Затем раствор нагревали при 110 °С в песчаной бане в течение 4 часов в атмосфере аргона. Красный осадок, образовавшийся после охлаждения реакционной смеси и

добавления воды (20 мл), отфильтровывали, промывали водой, ацетонитрилом и высушивали на воздухе. Продукт очищали методом физического парового транспорта. Выход: 0.06 г (68%), темно-красные кристаллы.

Т.пл. = 318 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 400.13 МГц, δ , м.д.): 9.01 (с, 2H), 8.87 (с, 2H), 7.65 (д, $J = 7.3$ Гц, 4H), 7.53 (дд, $J = 7.3$ Гц, $J = 7.3$ Гц, 4H), 7.47 (т, $J = 7.3$ Гц, 2H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 100.61 МГц, δ , м.д.): 158.2, 156.8, 154.0, 138.0, 136.3, 131.8, 129.8, 129.7, 129.4, 127.3, 112.4, 80.2. ИК-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 3059, 3028, 2931, 2229 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1577, 1551, 1504, 1464, 1441, 1392, 1375, 1317, 1267, 1244, 1188, 1157, 1078, 1026, 929, 906, 840, 760, 694, 573, 530. Масс-спектр, найдено: $[\text{M}]^+$ 382.1209; $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{N}_4$, вычислено: $[\text{M}]^+$ 382.1213. Элем. анализ, найдено (%): C, 81.44; H, 3.75; N, 14.81; вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{N}_4$ (%): C, 81.66; H, 3.69; N, 14.65.

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 Pd(0)/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. Продемонстрирована возможность использования этих устройств в качестве высокочувствительных сенсоров на сероводород.

Список сокращений и условных обозначений

ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь

ДМСО – диметилсульфоксид

ДМФА – *N,N*-диметилформамид

КВ ФЛ – квантовый выход фотолюминесценции

к.т. – комнатная температура

НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь

ОПТ – органический полевой транзистор

ПММА – полиметилметакрилат

РСА – рентгеноструктурный анализ

ТГФ – тетрагидрофуран

ТСХ – тонкослойная хроматография

ФЛ – фотолюминесценция

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

АсОН – уксусная кислота

АIE – агрегационно-индуцируемая люминесценция

daf – диазафлуорен

dafo – диазафлуорен-9-он

E_g – энергетический зазор

E_g^{opt} – оптический зазор

$E_{ВЗМО}$ – энергия высшей занятой молекулярной орбитали

$E_{НСМО}$ – энергия низшей свободной молекулярной орбитали

E_{Ox} – потенциал полуволны окисления

E_{Red} – потенциал полуволны восстановления

EWG – электроноакцепторная группа

i-Pr – изопропил

MsOH – метансульфоновая кислота

n-BuLi – *n*-бутиллитий

OLED – органический светоизлучающий диод

OLET – органический светоизлучающий транзистор

Phen – фенантролин

Ph – фенил

Pu – пиридин

TfOH – трифторметансульфокислота

Ts – тозил

λ_{abs} – максимум поглощения

λ_{em} – максимум фотолюминесценции

μ – подвижность носителей заряда

Список литературы

1. Fang H.-H., Yang J., Feng J., Yamao T., Hotta S., Sun H.-B. Functional organic single crystals for solid-state laser applications. // *Laser & Photonics Reviews*. – 2014. – Vol. 8. – No. 5. – P. 687-715.
2. Gierschner J., Varghese S., Park S. Y. Organic Single Crystal Lasers: A Materials View. // *Advanced Optical Materials*. – 2016. – Vol. 4. – No. 3. – P. 348-364.
3. Hong Y. N., Lam J. W. Y., Tang B. Z. Aggregation-induced emission. // *Chemical Society Reviews*. – 2011. – Vol. 40. – No. 11. – P. 5361-5388.
4. Mei J., Leung N. L. C., Kwok R. T. K., Lam J. W. Y., Tang B. Z. Aggregation-Induced Emission: Together We Shine, United We Soar! // *Chemical Reviews*. – 2015. – Vol. 115. – No. 21. – P. 11718-11940.
5. Chen Y., Lam J. W. Y., Kwok R. T. K., Liu B., Tang B. Z. Aggregation-induced emission: fundamental understanding and future developments. // *Materials Horizons*. – 2019. – Vol. 6. – No. 3. – P. 428-433.
6. Gierschner J., Luer L., Milian-Medina B., Oelkrug D., Egelhaaf H.-J. Highly Emissive H-Aggregates or Aggregation-Induced Emission Quenching? The Photophysics of All-Trans para-Distyrylbenzene. // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2013. – Vol. 4. – No. 16. – P. 2686-2697.
7. Shi J., Yoon S.-J., Viani L., Park S. Y., Milián-Medina B., Gierschner J. Twist-Elasticity-Controlled Crystal Emission in Highly Luminescent Polymorphs of Cyano-Substituted Distyrylbenzene (β DCS). // *Advanced Optical Materials*. – 2017. – Vol. 5. – No. 21. – P. 1700340.
8. Liu D., Liao Q., Peng Q., Gao H., Sun Q., De J., Gao C., Miao Z., Qin Z., Yang J., Fu H., Shuai Z., Dong H., Hu W. High Mobility Organic Lasing Semiconductor with Crystallization-Enhanced Emission for Light-Emitting Transistors. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2021. – Vol. 60. – No. 37. – P. 20274-20279.
9. Liu D., De J., Gao H., Ma S., Ou Q., Li S., Qin Z., Dong H., Liao Q., Xu B., Peng Q., Shuai Z., Tian W., Fu H., Zhang X., Zhen Y., Hu W. Organic Laser Molecule with High Mobility, High Photoluminescence Quantum Yield, and Deep-Blue Lasing Characteristics. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2020. – Vol. 142. – No. 13. – P. 6332-6339.
10. Annibale V. T., Song D. Coordination chemistry and applications of versatile 4,5-diazafluorene derivatives. // *Dalton Transactions*. – 2016. – Vol. 45. – No. 1. – P. 32-49.
11. Cardinaels T., Ramaekers J., Nockemann P., Driesen K., Van Hecke K., Van Meervelt L., Lei S., De Feyter S., Guillon D., Donnio B., Binnemans K. Imidazo[4,5-*f*]-1,10-phenanthrolines: Versatile Ligands for the Design of Metallomesogens. // *Chemistry of Materials*. – 2008. – Vol. 20. – No. 4. – P. 1278-1291.

12. Hiort C., Lincoln P., Norden B. DNA binding of .DELTA.- and .LAMBDA.-[Ru(phen)2DPPZ]²⁺. // Journal of the American Chemical Society. – 1993. – Vol. 115. – No. 9. – P. 3448-3454.
13. Zhao Y.-L., Hu L., Grüner G., Stoddart J. F. A Tunable Photosensor. // Journal of the American Chemical Society. – 2008. – Vol. 130. – No. 50. – P. 16996-17003.
14. Newkome G. R., Roper J. M. Chemistry of heterocyclic compounds. 36. Reduction reactions of pyridyl ketones with low valent titanium reagents. // The Journal of Organic Chemistry. – 1979. – Vol. 44. – No. 4. – P. 502-505.
15. Imor S., Morgan R. J., Wang S., Morgan O., Baker A. D. An Improved Preparation of 4,7-Phenanthrolino-5,6:5',6'-pyrazine. // Synthetic Communications. – 1996. – Vol. 26. – No. 11. – P. 2197-2203.
16. Druey J., Schmidt P. Phenanthrolinquinone und Diazafluorene. // Helvetica Chimica Acta. – 1950. – Vol. 33. – No. 4. – P. 1080.
17. Chou S. S., Juan J. C., Tsay S. C., Huang K. P., Hwu J. R. Oxime esters of 2,6-diazaanthracene-9,10-dione and 4,5-diazafluoren-9-one as photo-induced DNA-cleaving agents. // Molecules. – 2012. – Vol. 17. – No. 3. – P. 3370-3382.
18. Cao J., Wang X.-M. An investigation of the deprotonation of hydrazone-based receptors on interaction with anion: develop a colorimetric system distinguishing cyanide from anions. // Tetrahedron. – 2013. – Vol. 69. – No. 48. – P. 10267-10271.
19. Murat Saltan G. Sensing behaviours to Fe³⁺, Co²⁺ ions and cyanide detection performance of 4,5-diazafluorene-based colorimetric chemosensors. // Bulletin of Materials Science. – 2023. – Vol. 46. – No. 3. – P. 175.
20. Wang Y., Rillema D. P. Altering the Reaction Pathways of Aminopyridine With 4,5-Diazafluorenone : Metal Ion Control. // Tetrahedron Letters. – 1997. – Vol. 38. – No. 38. – P. 6627-6630.
21. Wang Y., Rillema D. P. Synthesis, electronic and ¹H NMR properties of a new type of polypyridyl ligand: Long-range ring current effects. // Tetrahedron. – 1997. – Vol. 53. – No. 37. – P. 12377-12390.
22. Zhou G., Harruna I. I. Synthesis of ligand monomers derived from 4,5-diazafluoren-9-one. // Tetrahedron Letters. – 2003. – Vol. 44. – No. 24. – P. 4617-4619.
23. Cang H., Wang S., Yang W., Wang J. Synthesis of New Bipyridine-Containing Polystyrene Derived from 1,10-phenanthroline. // Journal of Chemical Research. – 2009. – Vol. 2009. – No. 2. – P. 101-103.
24. Lam P. L., Lu G. L., Hon K. M., Lee K. W., Ho C. L., Wang X., Tang J. C., Lam K. H., Wong R. S., Kok S. H., Bian Z. X., Li H., Lee K. K., Gambari R., Chui C. H., Wong W. Y.

Development of ruthenium(II) complexes as topical antibiotics against methicillin resistant *Staphylococcus aureus*. // *Dalton Transaction*. – 2014. – Vol. 43. – No. 10. – P. 3949-3957.

25. Wilkinson D. Study of the reaction mechanism of 1,8-diazafluoren-9-one with the amino acid, L-alanine. // *Forensic Science International*. – 2000. – Vol. 109. – No. 2. – P. 87-103.

26. Sandin-Mazzondo L., Trejo A., Mammone M., Perrone M. G., Contino M., Rico-Martínez S., Alonso C., Bartolomé C. 4,5-Diazafluorene derivatives and their silver(I) complexes: Synthesis and biological evaluation as antiproliferative agents. // *European Journal of Medicinal Chemistry*. – 2025. – Vol. 292. – P. 117680.

27. Li X., Zhang D., Li W., Chu B., Han L., Li T., Su Z., Zhu J., Wu S., Chen Y., Lei P., Hu Z., Zhang Z. New rhenium complexes containing 4,5-diazafluorene ligand for high-efficiency green electrophosphorescence. // *Synthetic Metals*. – 2009. – Vol. 159. – No. 13. – P. 1340-1344.

28. Okuda H., Koyama Y., Kojima T., Takata T. 9,9-Diaryl-4,5-diazafluorene-based Cardo polymer; Synthesis and characteristic properties. // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2013. – Vol. 51. – No. 21. – P. 4541-4549.

29. Wu H., Wang W., Ji J., Li H., Li J., Zhang W., Li K., Pei Q., Zhang X., Zhang S., Li W., Gong C. Thermal cure-induced crosslinked polybenzimidazole containing 4,5-diazafluorene and pyridine for high-temperature proton exchange membrane. // *Journal of Power Sources*. – 2023. – Vol. 567. – P. 232972.

30. Sivakumar R., Manivel A., Contreras D., Paulraj M. Carbazole-diazafluorene bipolar fluorophores: Synthesis, thermal stability, optical and electrochemical properties. // *Journal of Luminescence*. – 2021. – Vol. 236. – P. 118145.

31. Sivakumar R., Satheesh R., Manivel A., Contreras D., Paulraj M. Synthesis and Photophysical Properties of Bipolar Compound: Triphenylamine/Diazafluorene-Carbazole. // *Journal of Fluorescence*. – 2025. – Vol. 35. – No. 4. – P. 2273-2284.

32. Li N., Fan Z., Zhao H., Quan Y., Chen Q., Ye S., Li S., Fan Q., Huang W. A bipolar macrospirocyclic oligomer based on triphenylamine and 4,5-diazafluorene as a solution-processable host for blue phosphorescent organic light-emitting diodes. // *Dyes and Pigments*. – 2016. – Vol. 134. – P. 348-357.

33. Romain M., Tondelier D., Jeannin O., Geffroy B., Rault-Berthelot J., Poriol C. Properties modulation of organic semi-conductors based on a donor-spiro-acceptor (D-spiro-A) molecular design: new host materials for efficient sky-blue PhOLEDs. // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2015. – Vol. 3. – No. 37. – P. 9701-9714.

34. Thierry S., Tondelier D., Geffroy B., Jeannin O., Rault-Berthelot J., Poriol C. Modulation of the Physicochemical Properties of Donor–Spiro–Acceptor Derivatives through Donor Unit Planarisation: Phenylacridine versus Indoloacridine—New Hosts for Green and Blue

Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes (PhOLEDs). // *Chemistry – A European Journal*. – 2016. – Vol. 22. – No. 29. – P. 10136-10149.

35. Sako K., Mugishima Y., Iwanaga T., Toyota S., Takemura H., Watanabe M., Shinmyozu T., Shiotsuka M., Tatemitsu H. Synthesis and redox properties of π -conjugated 4,5-diazafluorene derivatives incorporating 9-cyanomethylene moiety as an electron acceptor. // *Tetrahedron Letters*. – 2011. – Vol. 52. – No. 44. – P. 5865-5868.

36. Zhao J.-F., Chen L., Sun P.-J., Hou X.-Y., Zhao X.-H., Li W.-J., Xie L.-H., Qian Y., Shi N.-E., Lai W.-Y., Fan Q.-L., Huang W. One-pot synthesis of 2-bromo-4,5-diazafluoren-9-one via a tandem oxidation–bromination–rearrangement of phenanthroline and its hammer-shaped donor–acceptor organic semiconductors. // *Tetrahedron*. – 2011. – Vol. 67. – No. 10. – P. 1977-1982.

37. Wang D., Lee M. M. S., Xu W., Shan G., Zheng X., Kwok R. T. K., Lam J. W. Y., Hu X., Tang B. Z. Boosting Non-Radiative Decay to Do Useful Work: Development of a Multi-Modality Theranostic System from an AIEgen. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2019. – Vol. 58. – No. 17. – P. 5628-5632.

38. Katoh K., Sasamori T., Tokitoh N., Sato N. Synthesis of a Donor Molecule with Metal Coordination Sites toward Multifunctional Complexes. // *Chemistry Letters*. – 2007. – Vol. 36. – No. 9. – P. 1122-1123.

39. Katoh K., Sato N. Preparation and Characterization of a π -Conjugated Donor–Acceptor-type Ligand Molecule with Redox Abilities. // *Chemistry Letters*. – 2008. – Vol. 37. – No. 6. – P. 618-619.

40. Sako K., Kakehi T., Nakano S., Oku H., Shen X. F., Iwanaga T., Yoshikawa M., Sugahara K., Toyota S., Takemura H., Shinmyozu T., Shiotsuka M., Tatemitsu H. Synthesis and properties of novel crown ether-annulated 4',5'-diaz-9'-(1,3-dithiole-2-ylidene)-fluorenes and their ruthenium(II) complexes. // *Tetrahedron Letters*. – 2014. – Vol. 55. – No. 3. – P. 749-752.

41. Bernhard S., Belser P. Synthesis of New Rigid, Bridging Ligands for the Study of Energy and Electron-Transfer Reactions. // *Synthesis*. – 1996. – Vol. 1996. – No. 2. – P. 192-194.

42. Querol M., Stoekli-Evans H., Belser P. 4,5-Diazafluorene-Based Overcrowded Alkene: A New Ligand for Transition Metal Complexes. // *Organic Letters*. – 2002. – Vol. 4. – No. 7. – P. 1067-1070.

43. Vasilyev E. S., Bizyaev S. N., Komarov V. Y., Tkachev A. V. Bistricyclic aromatic enes annulated with nopinane fragment. // *Tetrahedron*. – 2021. – Vol. 83. – P. 131979.

44. Plater M. J., Kemp S., Lattmann E. Heterocyclic free radicals. Part 1. 4,5-Diazafluorene derivatives of Koelsch's free radical: an EPR and metal-ion complexation study. // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*. – 2000. – No. 6. – P. 971-979.

45. Colombo A., Dragonetti C., Righetto S., Roberto D., Valore A., Benincori T., Colombo F., Sannicolò F. Novel highly conjugated push–pull 4,5-diazafluoren-9-ylidene based efficient NLO chromophores as a springboard for coordination complexes with large second-order NLO properties. // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – Vol. 22. – No. 37. – P. 19761-19766.
46. Zhou K., Liu J., Xiong X., Cheng M., Hu X., Narva S., Zhao X., Wu Y., Zhang W. Design, synthesis of 4,5-diazafluorene derivatives and their anticancer activity via targeting telomeric DNA G-quadruplex. // *European Journal of Medicinal Chemistry*. – 2019. – Vol. 178. – P. 484-499.
47. Wang Q., Yuen M. C., Lu G. L., Ho C. L., Zhou G. J., Keung O. M., Lam K. H., Gambari R., Tao X. M., Wong R. S., Tong S. W., Chan K. W., Lau F. Y., Cheung F., Cheng G. Y., Chui C. H., Wong W. Y. Synthesis of 9,9-dialkyl-4,5-diazafluorene derivatives and their structure-activity relationships toward human carcinoma cell lines. // *ChemMedChem*. – 2010. – Vol. 5. – No. 4. – P. 559-566.
48. Li S., Chen W., Yang Y., Zhao P., Cui H., Huang Y., He D., Ning Y., Feng Y., Zhang B. Regulating the Solvent Resistance of Hole Transport Layer for High-Performance Inverted Perovskite Solar Cells. // *Solar RRL*. – 2023. – Vol. 7. – No. 13. – P. 2300252.
49. Ma Y., Gao Y., Wang Y., Li Y., Yang X. Synthesis and Application of New Ruthenium Dye Containing 9,9-[di-(2-ethylhexane)]-4,5-diazafluorene Ligand. // *Modern Applied Science*. – 2011. – Vol. 5. – No. 4. – P. 232-235.
50. Li W.-J., Liu B., Qian Y., Xie L.-H., Wang J., Li S.-B., Huang W. Synthesis and characterization of diazafluorene-based oligofluorenes and polyfluorene. // *Polymer Chemistry*. – 2013. – Vol. 4. – No. 6. – P. 1796-1802.
51. Ghosh S., Alghunaim A. S., Al-mashhadani M. H., Krompiec M. P., Hallett M., Perepichka I. F. 4,5-Diazafluorene co-oligomers as electron-deficient light-emitting materials and selective fluorescence sensors for mercury(II) cations. // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2018. – Vol. 6. – No. 14. – P. 3762-3773.
52. Henke W. C., Hopkins J. A., Anderson M. L., Stiel J. P., Day V. W., Blakemore J. D. 4,5-Diazafluorene and 9,9'-Dimethyl-4,5-Diazafluorene as Ligands Supporting Redox-Active Mn and Ru Complexes. // *Molecules*. – 2020. – Vol. 25. – No. 14. – P. 3189.
53. Vasilyev E. S., Bagryanskaya I. Y., Tkachev A. V. Syntheses of chiral nopinane-annelated pyridines of C₂ and D₂-symmetry: X-ray structures of the fused derivatives of 4,5-diazafluorene, 4,5-diaza-9*H*-fluoren-9-one, and 9,9'-bi-4,5-diazafluorenylidene. // *Mendeleev Communications*. – 2017. – Vol. 27. – No. 2. – P. 128-130.
54. Kloc K., Młochowski J., Szulc Z. Reactions at the nitrogen atoms in azafluorene systems. // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1979. – Vol. 57. – No. 12. – P. 1506-1510.

55. Dickeson J. E., Summers L. A. Derivatives of 1,10-Phenanthroline-5,6-quinone. // Australian Journal of Chemistry. – 1970. – Vol. 23. – No. 5. – P. 1023-1027.
56. Harel T., Shefer N., Hagooly Y., Rozen S. Synthesis of diazafluorene- and diazafluorenone-*N,N'*-dioxides using $\text{HOF} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. // Tetrahedron. – 2010. – Vol. 66. – No. 18. – P. 3297-3300.
57. Młochowski J., Szulc Z. Electrophilic substitution in the azafluorenone systems — bromination of azafluorenones. // Journal für Praktische Chemie. – 2004. – Vol. 322. – No. 6. – P. 971-980.
58. Grigg R., Mongkolaussavaratana T., Anthony Pounds C., Sivagnanam S. 1,8-Diazafluorenone and related compounds. A new reagent for the detection of (α -amino acids and latent fingerprints). // Tetrahedron Letters. – 1990. – Vol. 31. – No. 49. – P. 7215-7218.
59. Yergeau S., Lam R., Hockey D., Moret S. The assessment of Solstice® PF as a carrier solvent for amino acid sensitive fingermark development techniques. // Forensic Science International. – 2025. – Vol. 370. – P. 112447.
60. Szulc Z., Młochowski J., Fikus M., Ingłot A. D. ChemInform Abstract: synthesis of potential interferon inducers and DNA intercalators. Part I. Derivatives of 1,8-diazafluorene - the novel analogs of tilorone. // Chemischer Informationsdienst. – 1984. – Vol. 15. – No. 27.
61. Levy A., Pogodin S., Cohen S., Agranat I. Thermochromism at Room Temperature in Overcrowded Bistricyclic Aromatic Enes: Closely Populated Twisted and Folded Conformations. // European Journal of Organic Chemistry. – 2007. – Vol. 2007. – No. 31. – P. 5198-5211. – P. 211.
62. Gillard R. D., Houghton R. P., Tucker J. N. Equilibria in complexes of *N*-heterocyclic molecules. Part 30. Reaction of 5-nitro-1,10-phenanthroline with aqueous bases. // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 1980. – No. 11. – P. 2102-2107.
63. König B., Bubenitschek P., Jones P. G. Synthesis of fluorenylidene- and 9-alkylidene-3,6-dimethyl-4,5-diazafluorene compounds from 2,2'-biarene-3,3'-diyl bis(triflate) by a palladium-catalyzed domino process. // Liebigs Annalen. – 1995. – P. 195-198.
64. Marquise N., Harford P. J., Chevallier F., Roisnel T., Dorcet V., Gagez A.-L., Sablé S., Picot L., Thiéry V., Wheatley A. E. H., Gros P. C., Mongin F. Synthesis of azafluorenones and related compounds using deprotocupration–arylation followed by intramolecular direct arylation. // Tetrahedron. – 2013. – Vol. 69. – No. 47. – P. 10123-10133.
65. Linsker F., Evans R. L. Phenanthroline Di-*N*-oxides. // Journal of the American Chemical Society. – 1946. – Vol. 68. – No. 3. – P. 403-403.
66. Smith G. F., Cagle F. W., Jr. THE IMPROVED SYNTHESIS OF 5-NITRO-1, 10-PHENANTHROLINE. // The Journal of Organic Chemistry. – 1947. – Vol. 12. – No. 6. – P. 781-784.
67. Eckhard I., Summers L. 4,5-Diazafluoren-9-one from the oxidation of 1,10-Phenanthroline by permanganate. // Australian Journal of Chemistry. – 1973. – Vol. 26. – No. 12. – P. 2727-2728.

68. Kloc K., Mlochowski J., Szulc Z. Synthesis of Azafluorenones. // *Journal für Praktische Chemie.* – 1977. – Vol. 319. – No. 6. – P. 959-967.
69. Gusak K. N., Kozlov N. G., Tereshko A. B. Oxidation of 4,7-phenanthroline derivatives. // *Russian Journal of Organic Chemistry.* – 2004. – Vol. 40. – No. 9. – P. 1322-1328.
70. Annibale V. T., Batcup R., Bai T., Hughes S. J., Song D. RuCp* Complexes of Ambidentate 4,5-Diazafluorene Derivatives: From Linkage Isomers to Coordination-Driven Self-Assembly. // *Organometallics.* – 2013. – Vol. 32. – No. 21. – P. 6511-6521.
71. Yamada M., Tanaka Y., Yoshimoto Y., Kuroda S., Shimao I. ChemInform Abstract: Synthesis and Properties of Diamino-Substituted Dipyrido(3,2-*a*:2',3'-*c*)phenazine. // *ChemInform.* – 1992. – Vol. 23. – No. 31.
72. Ettehadgui J., Diskin-Posner Y., Weiner L., Neumann R. Photoreduction of Carbon Dioxide to Carbon Monoxide with Hydrogen Catalyzed by a Rhenium(I) Phenanthroline–Polyoxometalate Hybrid Complex. // *Journal of the American Chemical Society.* – 2011. – Vol. 133. – No. 2. – P. 188-190.
73. Miltsov S. A., Karavan V. S., Borin V. A. Efficient Synthesis of 1,10-Phenanthroline-5,6-dione. // *Russian Journal of General Chemistry.* – 2019. – Vol. 89. – No. 5. – P. 1055-1057.
74. Peng Y.-X., Hu B., Huang W. Oxidation for unsymmetrical bromo-1,10-phenanthrolines and subsequent hydroxylation, decarbonylation and chlorination reactions. // *Tetrahedron.* – 2018. – Vol. 74. – No. 34. – P. 4495-4503.
75. Deshpande M. S., Kumbhar A. S. Mixed-ligand complexes of ruthenium(II) incorporating a diazo ligand: Synthesis, characterization and DNA binding. // *Journal of Chemical Sciences.* – 2005. – Vol. 117. – No. 2. – P. 153-159.
76. Cheng F., Tang N., Yue X. A new family of Ru(II) polypyridyl complexes containing open-chain crown ether for Mg²⁺ and Ca²⁺ probing. // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* – 2009. – Vol. 71. – No. 5. – P. 1944-1951.
77. Yenel E., Yildirim M., Cebeci C., Erden I., Kocyigit A., Kus M. Design and synthesis of 4,5-diazafluorene ligands and their ruthenium (II) complexes for photoresponse performance on organic photodiodes. // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* – 2023. – Vol. 34. – P. 1605.
78. Kraft B. J., Eppley H. J., Huffman J. C., Zaleski J. M. Cu(II)-Mediated Intramolecular Carbene Cation Radical Formation: Relevance to Unimolecular Metal–Ligand Radical Intermediates. // *Journal of the American Chemical Society.* – 2002. – Vol. 124. – No. 2. – P. 272-280.
79. Wang Y., Perez W. J., Zheng G. Y., Rillema D. P., Huber C. L. Preparation, Purification, and Characterization of Binuclear Ruthenium(II) Complexes: Bridging Ligands Based on Diazafluorenes. // *Inorganic Chemistry.* – 1998. – Vol. 37. – No. 9. – P. 2227-2234.

80. Levy A., Cohen S., Agranat I. Overcrowded 1,8-diazafluorenylidene-chalcoxanthenes. Introducing nitrogens at the fjord regions of bistricyclic aromatic enes. // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2003. – Vol. 1. – No. 15. – P. 2755-2763.
81. Shang S., Chen P.-P., Wang L., Lv Y., Li W.-X., Gao S. Metal-Free Nitrogen- and Boron-Codoped Mesoporous Carbons for Primary Amides Synthesis from Primary Alcohols via Direct Oxidative Dehydrogenation. // *ACS Catalysis*. – 2018. – Vol. 8. – No. 11. – P. 9936-9944.
82. Lin D., Wei Y., Ou C., Huang H., Xie L., Tang L., Huang W. Carbon Cationic Relay via Superelectrophiles: Synthesis of Spiro-diazafluorenes. // *Organic Letters*. – 2016. – Vol. 18. – No. 24. – P. 6220-6223.
83. Li H., Fan B., Sun D. Synthesis and properties of novel polyimides based on 2',7'-bis(4-aminophenoxy)-spiro(4,5-diazafluorene-9,9'-xanthene). // *Journal of Macromolecular Science, Part A*. – 2021. – Vol. 58. – No. 11. – P. 811-819.
84. Ustimenko Y. P., Vasilyev E. S., Bizyaev S. N., Rybalova T. V., Tkachev A. V. Synthesis of chiral spiro-diazafluorenes. // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 2020. – Vol. 56. – No. 11. – P. 1429-1433.
85. Maguire L., Seward C. M., Baljak S., Reumann T., Ortin Y., Banide E., Nikitin K., Müller-Bunz H., McGlinchey M. J. A Synthetic and X-ray Crystallographic Study of Zinc and Platinum Complexes of 4,5-Diazafluorene-9-one (Dafone) and Dicobalt Hexacarbonyl Derivatives of 9-Phenylethynyl-4,5-Diazafluorene-9-ol: Chelation versus Monocoordination. // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2009. – Vol. 2009. – No. 22. – P. 3250-3258.
86. Yu Y., Bian L.-Y., Chen J.-G., Ma Q.-H., Li Y.-X., Ling H.-F., Feng Q.-Y., Xie L.-H., Yi M.-D., Huang W. 4,5-Diazafluorene-Based Donor–Acceptor Small Molecules as Charge Trapping Elements for Tunable Nonvolatile Organic Transistor Memory. // *Advanced Science*. – 2018. – Vol. 5. – No. 12. – P. 1800747.
87. Ohkuma H., Nakagawa T., Shizu K., Yasuda T., Adachi C. Thermally Activated Delayed Fluorescence from a Spiro-diazafluorene Derivative. // *Chemistry Letters*. – 2014. – Vol. 43. – No. 7. – P. 1017-1019.
88. Wong K. T., Chen R. T., Fang F. C., Wu C. C., Lin Y. T. 4,5-Diazafluorene-incorporated ter(9,9-diarylfluorene): a novel molecular doping strategy for improving the electron injection property of a highly efficient OLED blue emitter. // *Organic Letters*. – 2005. – Vol. 7. – No. 10. – P. 1979-1982.
89. Chi C.-C., Chiang C.-L., Liu S.-W., Yueh H., Chen C.-T., Chen C.-T. Achieving high-efficiency non-doped blue organic light-emitting diodes: charge-balance control of bipolar blue fluorescent materials with reduced hole-mobility. // *Journal of Materials Chemistry*. – 2009. – Vol. 19. – No. 31. – P. 5561-5571.

90. Keshtov M. L., Pozin S. I., Marochkin D. V., Perevalov V. P., Petrovskii P. V., Blagodatskikh I. V., Khokhlov A. R. Synthesis and photophysical properties of novel conjugated polymers with 4,5-diaza-9,9'-spirobifluorene fragments in the main chain. // *Doklady Chemistry*. – 2012. – Vol. 442. – No. 2. – P. 50-56.
91. Bilgili H., Yakalı G., Kaya N., Karaman M., Demic Ş. Structure–Property Relationship on Aggregation-Induced Enhanced Emission of the Spirobifluorene Derivatives including Herringbone, T, and Helical Aggregation Mode in Solid-Phase: Synthesis, Crystallography, Density Functional Theory, Optical, and Thermal Properties. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2021. – Vol. 125. – No. 8. – P. 4893-4908.
92. Lin D., Wei Y., Peng A., Zhang H., Zhong C., Lu D., Zhang H., Zheng X., Yang L., Feng Q., Xie L., Huang W. Stereoselective gridization and polygridization with centrosymmetric molecular packing. // *Nature Communications*. – 2020. – Vol. 11. – No. 1. – P. 1756.
93. Wei Y., Gao Y., Lin D., Li Y., Tao F., Pu Y., Ma S., Ren B.-Y., Xie L. Superelectrophilic-initiated Friedel–Crafts reaction of diazafluorenols: Synthesis of multi-diazafluorene units (MDAFs). // *Tetrahedron Letters*. – 2023. – Vol. 132. – P. 154816.
94. Nengquan L., Kun C., Zhaokang F., Yiwu Q., Qingmin C. Synthesis and Characterization of Bipolar Hosts Based on Triphenylamine and 4,5-Diazafluorene Through Friedel-Crafts Reaction. // *Current Organic Synthesis*. – 2015. – Vol. 12. – No. 1. – P. 71-75.
95. Seitz G., Lehmann H.-G., Mönnighoff H. Cyclopentadienylidene, X. Dipyridinoheterosesquifulvalene. // *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. – 1972. – Vol. 757. – No. 1. – P. 93-99.
96. Seitz G., Olsen R. A., Kämpchen T., Matusch R. Cyclopentadienylidene, XV. Cyclohepta[*c*]pyrrol-6(2*H*)-thion, ein stabiles Tropothion. // *Chemische Berichte*. – 1979. – Vol. 112. – No. 6. – P. 2087-2094.
97. Abdel-Wahab A.-M. A., Ismail M. T., Mohamed O. S., Dürr H., Ma Y. 4,5-Diazafluorenylidene: Preparation, Reactivity, Multiplicity, and Selectivity Studies. // *Liebigs Annalen*. – 1997. – Vol. 1997. – No. 7. – P. 1611-1618.
98. Li Y. Z., Schuster G. B. An investigation of 1,8-diazafluorenylidene. A carbene with unusual properties. // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1986. – Vol. 51. – No. 20. – P. 3804-3811.
99. Li Y. Z., Schuster G. B. Photochemistry of 9-diazo-3,6-diazafluorene: through-space or through-bond transmission of electronic effects. // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1987. – Vol. 52. – No. 18. – P. 3975-3979.
100. Tu C., Zhu D.-R., Xu Y., Ke X.-K., Guo Z. 4,5-Diazafluoren-9-ol. // *Acta Crystallographica Section C*. – 2000. – Vol. 56. – No. 11. – P. 1334-1335.

101. Mlochowski J., Kloc K., Szulc Z. The Reduction of Azafluorenones. // *Heterocycles*. – 1978. – Vol. 9. – No. 7. – P. 849-852.
102. Vasilyev E. S., Bizyaev S. N., Komarov V. Y., Tkachev A. V. Syntheses of chiral fused 4,5-diazafluorene-bis(nopinane) derivatives. // *Mendeleev Communications*. – 2019. – Vol. 29. – No. 5. – P. 584-586.
103. Yu L., Zhu Q. Y., Zhang Y., Lei Z. X., Niu G. Y., Dai J. Proton effects on diazafluorene derivatives with sulfur-rich substituents, a structural, spectroscopic and theoretical study. // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2008. – Vol. 112. – No. 51. – P. 13672-13678.
104. Bader K., Baro A., Ehni P., Frey W., Gündemir R., Laschat S., Molard Y. Novel Luminescent Diazafluorenone Liquid Crystals. // *Crystal Growth & Design*. – 2019. – Vol. 19. – No. 8. – P. 4436-4452.
105. Li W.-J., Wu H.-M., Li Y.-B., Hu C.-P., Yi M.-D., Xie L.-H., Chen L., Zhao J.-F., Zhao X.-H., Shi N.-E., Qian Y., Wang C., Wei W., Huang W. Facile synthesis and self-assembly of diazafluorenone-based p–n (donor–acceptor) organic semiconductors. // *Tetrahedron*. – 2012. – Vol. 68. – No. 39. – P. 8216-8221.
106. Reichardt, C., Welton, T. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. – 4th ed. – Wiley-VCH: Weinheim, Germany, – 2011. – P. 645.
107. Kanakaraju S., Prasanna B., Basavoju S., Chandramouli G. V. P. Ammonium acetate catalyzed an efficient one-pot three component synthesis of pyrano[3,2-*c*]chromene derivatives. // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2017. – Vol. 10. – P. S2705-S2713.
108. 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.
109. 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. – No. 36. – P. 15070-15081.
110. 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.
111. Bromby A. D., Keller S. N., Bozek K. J., Williams V. E., Sutherland T. C. Pi-Extended Ethynyl 21,23-Dithiaporphyrins: A Synthesis and Comparative Study of Electrochemical, Optical, and Self-Assembling Properties. // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2015. – Vol. 80. – No. 19. – P. 9401-9409.

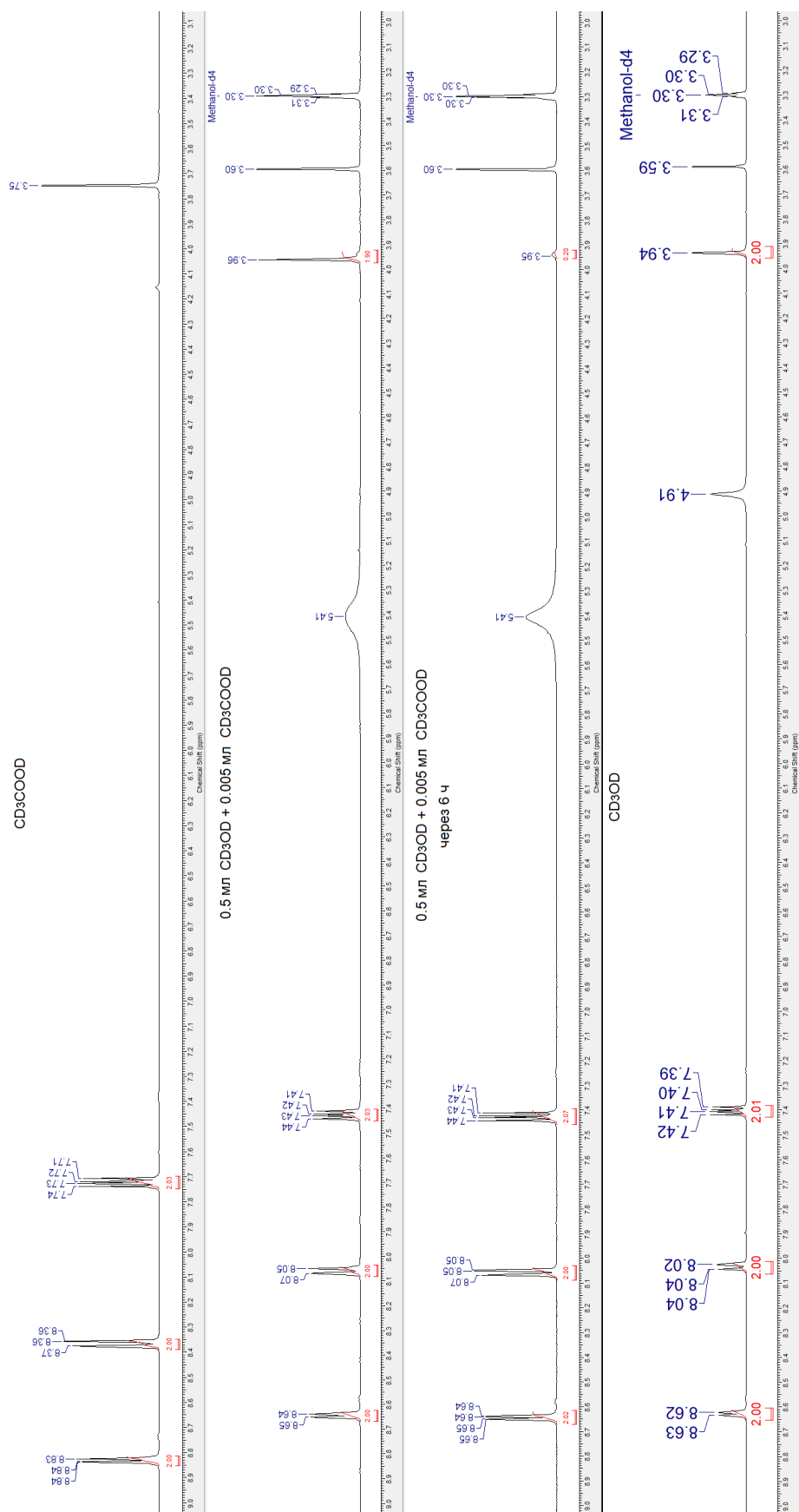
112. Cheshkina D. S., Becker C. S., Sonina A. A., Kazantsev M. S. Synthesis and physicochemical properties of ((9*H*-(4,5-diazafluoren)-9-ylidene)methyl)arylenes. // Chemistry for sustainable development. – 2024. – Vol. 32. – No. 4. – P. 548-555.
113. Liu D., De J., Gao H., Ma S., Ou Q., Li S., Qin Z., Dong H., Liao Q., Xu B., Peng Q., Shuai Z., Tian W., Fu H., Zhang X., Zhen Y., Hu W. Organic Laser Molecule with High Mobility, High Photoluminescence Quantum Yield, and Deep-Blue Lasing Characteristics. // Journal of the American Chemical Society – 2020. – Vol. 142. – No. 13. – P. 6332-6339.
114. Lightowler S., Hird M. Monodisperse Aromatic Oligomers of Defined Structure and Large Size through Selective and Sequential Suzuki Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions. // Chemistry of Materials. – 2005. – Vol. 17. – No. 22. – P. 5538-5549.
115. Hutchins R., Natale N. Correction. sodium Borohydride in Acetic Acid. A Convenient System for the Deoxygenation of Carbonyl Tosylhydrazones. // The Journal of Organic Chemistry. – 1978. – Vol. 43. – No. 26. – P. 5027-5027.
116. Pham C. C., Park M. H., Pham J. Y., Martin S. G., Schramm M. P. Modular Preparation of Diverse Dipyrrolemethanes. // Synthesis. – 2013. – Vol. 45. – No. 9. – P. 1165-1173.
117. Hutchins R. O., Milewski C. A., Maryanoff B. E. Selective deoxygenation of ketones and aldehydes including hindered systems with sodium cyanoborohydride. // Journal of the American Chemical Society. – 1973. – Vol. 95. – No. 11. – P. 3662-3668.
118. van der Stelt M., Cals J., Broeders-Josten S., Cottney J., van der Doelen A. A., Hermkens M., de Kimpe V., King A., Klomp J., Oosterom J., Pols-de Rooij I., de Roos J., van Tilborg M., Boyce S., Baker J. Discovery and optimization of 1-(4-(pyridin-2-yl)benzyl)imidazolidine-2,4-dione derivatives as a novel class of selective cannabinoid CB2 receptor agonists. // Journal of Medicinal Chemistry. – 2011. – Vol. 54. – No. 20. – P. 7350-7362.
119. Kokina T. E., Shekhovtsov N. A., Vasilyev E. S., Glinskaya L. A., Mikheylyis A. V., Plyusnin V. F., Tkachev A. V., Bushuev M. B. Efficient emission of Zn(ii) and Cd(ii) complexes with nopinane-annelated 4,5-diazafluorene and 4,5-diazafluoren-9-one ligands: how slight structural modification alters fluorescence mechanism. // Dalton Transactions. – 2023. – Vol. 52. – No. 22. – P. 7429-7446.
120. 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. – No. 37. – P. 52403-52415.
121. 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.

122. Lim S., Nguyen K. V., Lee W. H. Enhancing Sensitivity in Gas Detection: Porous Structures in Organic Field-Effect Transistor-Based Sensors. // *Sensors*. – 2024. – Vol. 24. – No. 9. – P. 2862.
123. Cao Z., Huo X., Ma Q., Song J., Pan Q., Chen L., Lai J., Shan X., Gao J. TFT-CN/P3HT blending active layer based two-component organic field-effect transistor for improved H₂S gas detection. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2023. – Vol. 385. – P. 133685.
124. Zhang C., Chen P., Hu W. Organic field-effect transistor-based gas sensors. // *Chemical Society Reviews*. – 2015. – Vol. 44. – No. 8. – P. 2087-2107.
125. Coulson D. R., Satek L. C., Grim S. O. Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0). // In *Inorganic Syntheses*. – 1972. – Vol. 13. – P. 121-124.
126. West M. J., Watson A. J. B. Ni vs. Pd in Suzuki–Miyaura sp²–sp² cross-coupling: a head-to-head study in a comparable precatalyst/ligand system. // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2019. – Vol. 17. – No. 20. – P. 5055-5059.
127. Ben Abba Amiel D., Kim C., Gidron O. Oligofuran–Benzothiadiazole Co-oligomers: Synthesis, Optoelectronic Properties and Reactivity. // *Organic Materials*. – 2021. – Vol. 3. – No. 2. – P. 303-308.
128. Górski K., Mech-Piskorz J., Leśniewska B., Pietraszkiewicz O., Pietraszkiewicz M. Toward Soluble 5,10-Diheterotruxenes: Synthesis and Reactivity of 5,10-Dioxatruxenes, 5,10-Dithiatruxenes, and 5,10-Diazatruxenes. // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2020. – Vol. 85. – No. 7. – P. 4672-4681.
129. Brouwer A. M. Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report). // *Pure and Applied Chemistry*. – 2011. – Vol. 83. – No. 12. – P. 2213-2228.
130. Kazantsev M. S., Frantseva E. S., Kudriashova L. G., Konstantinov V. G., Mannanov A. A., Rybalova T. V., Karpova E. V., Shundrina I. K., Kamaev G. N., Pshenichnikov M. S., Mostovich E. A., Paraschuk D. Y. Highly-emissive solution-grown furan/phenylene co-oligomer single crystals. // *RSC Advances*. – 2016. – Vol. 6. – No. 95. – P. 92325-92329.
131. SAINT Data Reduction and Frame Integration Program for the CCD Area-Detector System, Bruker Analytical X-ray Systems: Madison, Wisconsin, USA, 1997–2006.
132. Sheldrick G. M. SADABS, Program for area detector adsorption correction, Institute for Inorganic Chemistry, University of Goettingen: Goettingen, Germany, 1996.
133. Sheldrick G. M. A short history of SHELX. // *Acta Crystallographica Section A*. – 2008. – Vol. 64. – No. 1. – P. 112-122.
134. Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. // *Acta Crystallographica Section C*. – 2015. – Vol. 71. – No. 1. – P. 3-8.

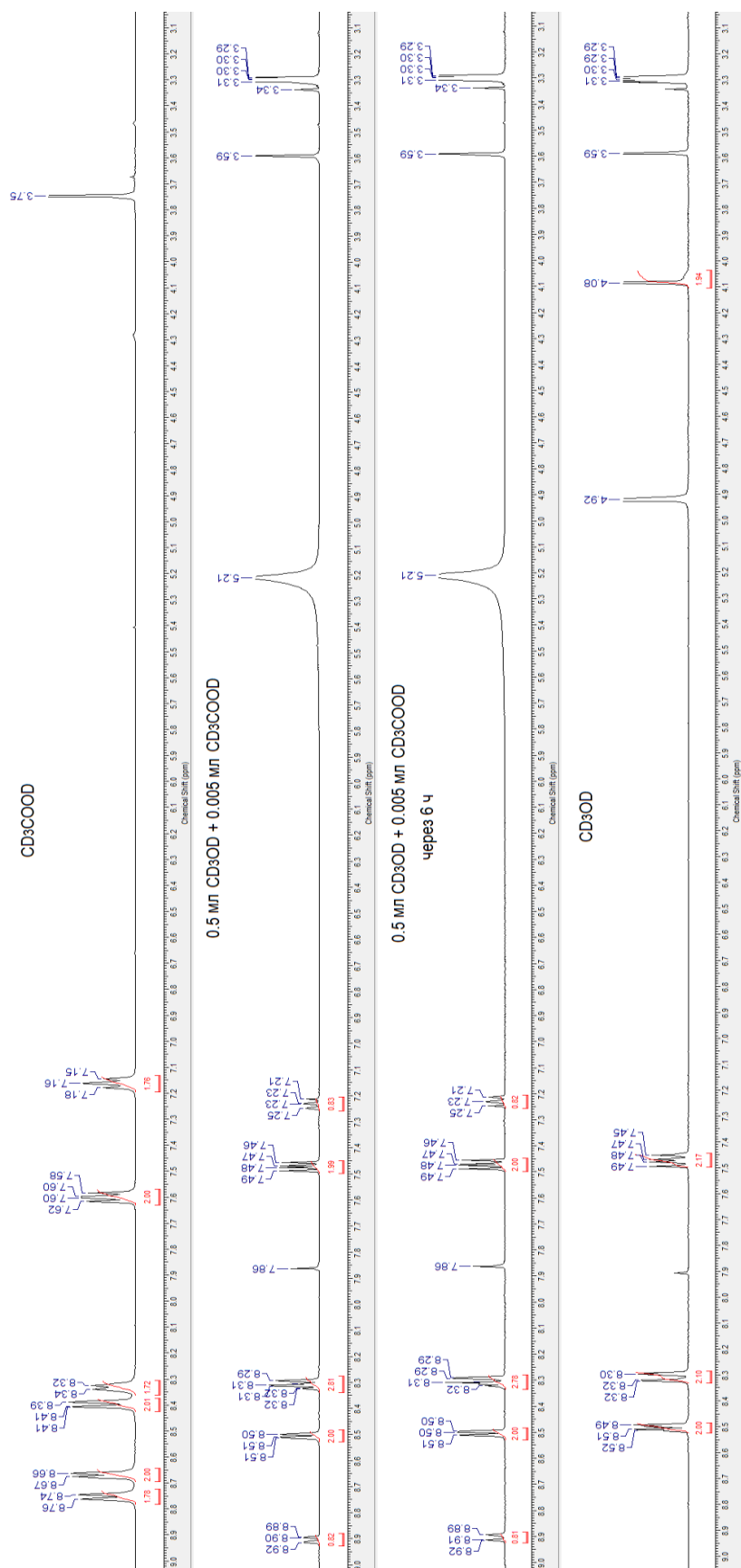
135. Dolomanov O. V., Bourhis L. J., Gildea R. J., Howard J. A. K., Puschmann H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. // *Journal of Applied Crystallography*. – 2009. – Vol. 42. – No. 2. – P. 339-341.
136. Spek A. L. Structure validation in chemical crystallography. // *Acta Crystallographica Section D*. – 2009. – Vol. 65. – No. 2. – P. 148-155.
137. Macrae C. F., Edgington P. R., McCabe P., Pidcock E., Shields G. P., Taylor R., Towler M., van de Streek J. Mercury: visualization and analysis of crystal structures. // *Journal of Applied Crystallography*. – 2006. – Vol. 39. – No. 3. – P. 453-457.
138. Mologni L., Dalla Via M., Chilin A., Palumbo M., Marzaro G. Discovery of wtRET and V804MRET Inhibitors: From Hit to Lead. // *ChemMedChem*. – 2017. – Vol. 12. – No. 16. – P. 1390-1398.
139. Polson M. I. J., Howell S. L., Flood A. H., Burrell A. K., Blackman A. G., Gordon K. C. Synthesis and electronic properties of mononuclear osmium(II) and rhenium(I) complexes containing ligands derived from [2,3-*a*:3',2'-*c*]dipyridophenazine (ppb). // *Polyhedron*. – 2004. – Vol. 23. – No. 8. – P. 1427-1439.
140. Bonhôte P., Wrighton M. S. Facile Synthesis of Tetrapyrido[2,3-*a*:3',2'-*c*:2'',3''-*h*:3''',2'''-*j*]phenazine. // *Synlett*. – 1997. – Vol. 1997. – No. 8. – P. 897-898.
141. Hochegger P., Dolensky J., Seebacher W., Saf R., Kaiser M., Mäser P., Weis R. 8-Amino-6-Methoxyquinoline—Tetrazole Hybrids: Impact of Linkers on Antiplasmodial Activity. // *Molecules*. – 2021. – Vol. 26. – No. 18. – P. 5530.

Приложения

Приложение 1. Спектры ЯМР ^1H 4,5-диазафлуорена (**4,5-daf**) в CD_3COOD ; в 0.5 мл CD_3OD + 0.005 мл CD_3COOD , 0.5 мл CD_3OD + 0.005 мл CD_3COOD через 6 часов, в CD_3OD .



Приложение 2. Спектр ЯМР ^1H 1,8-диазафлуорена (**1,8-daf**) в CD_3COOD ; в 0.5 мл CD_3OD + 0.005 мл CD_3COOD ; в 0.5 мл CD_3OD + 0.005 мл CD_3COOD через 6 часов, в CD_3OD .



Приложение 3. Сводная таблица кристаллографических параметров соединений.

Соединение	Хим. формула M_r ПГС	a, b, c (Å)	α, β, γ (°)	V (Å ³) Z/Z' $D_{\text{выч}}$ (г см ⁻³)	R_I/S $\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (е Å ⁻³) CCDC №.
BDFMP-I	C ₃₀ H ₁₈ N ₄	10.3042 (8),	90	1065.48 (15)	0.057/0.99
	434.48	9.6354 (7),	96.623 (3)	2/1	0.17, -0.17
	$P2_1/n$	10.8036 (10)	90	1.354	2334465
BDFMP-II	C ₃₀ H ₁₈ N ₄	4.9584 (17),	90	1096.5 (7)	0.079/0.98
	434.48	14.487 (5),	96.581 (18)	2/1	0.37, -0.35
	$P2_1/n$	15.365 (6)	90	1.316	2334466
Zn-BDFMP-I	C ₃₀ H ₁₈ N ₄ ZnCl ₂ ·(O)	10.331 (3),	90	2945.9 (14)	0.105/1.15
	602.75	22.637 (6),	95.882 (8)	4/1	1.45, -1.11
	$C2/c$	12.663 (4)	90	1.359	2334467
Zn-BDFMP-II	C ₃₀ H ₁₈ N ₄ ZnCl ₂	12.8141 (10),	90	4896.3 (8)	0.071/0.96
	570.75	26.704 (3),	110.153 (3)	8/2	0.72, -0.51
	$P2_1/n$	15.2420 (14)	90	1.549	2334468
BDFMT	C ₂₈ H ₁₆ N ₄ S	13.8763 (9),	90	2057.8(2)	0.062/1.00
	440.51	20.3612 (13),	102.790(3)	4/1	0.21, -0.36
	$P2_1/c$	7.4687 (4)	90	1.425	2334469
Zn-BDFMT	C ₂₈ H ₁₆ N ₄ S ZnCl ₂ ·(O)	9.2531 (13),	90	2797.6 (8)	0.058/0.97
	608.78	20.650 (4),	90	4/1	0.39, -0.33
	$Pnna$	14.642 (3)	90	1.445	2334470
1,8-BDFMP	C ₃₀ H ₁₈ N ₄	3.8746 (4),	90	1032.4 (2)	0.05/1.01
	434.48	15.178 (2),	94.545(6)	2/0.5	0.13, -0.17
	$P2_1/n$	17.611 (2)	90	1.398	2364100
DPTT	C ₂₆ H ₁₆ N ₂ S ₂	29.772(13),	90	8119.0(15)	0.0693/0.98
	841.05	7.5669(9),	93.953(7)	8/2	0.28, -0.34
	$C2/c$	36.125(4)	90	1.376	2357597
137	C ₂₁ H ₁₂ N ₂ OS	11.1896(11),	90	1568.2 (2)	0.063/0.99
	340.40	12.0269(10),	92.755 (5)	4/1	0.33, -0.19
	$P2_1/n$	11.6666(8)	90	1.442	-
P-DAFO-I	C ₂₃ H ₁₄ N ₂ O	11.995 (4),	90	1582.4 (8)	0.052/1.01
	334.36	5.4267(12),	97.002 (15)	4/1	0.18, -0.20
	$P2_1/c$	24.492 (8)	90	1.403	2457582
P-DAFO-II	C ₂₃ H ₁₄ N ₂ O	27.768 (12),	90	3336 (2)	0.060/1.01
	334.36	6.573 (2),	118.762 (11)	8/1	0.20, -0.17
	$C2/c$	20.847 (9)	90	1.332	2457580

BF-DAFO-I	$C_{27}H_{14}N_2O_3$	11.5268(10),	90	1907.5 (3)	0.068/0.98
	414.40	5.5457 (6),	93.670 (4)	4/1	0.20, -0.20
	$P2_1/n$	29.901 (3)	90	1.443	2457581
BF-DAFO-II	$C_{27}H_{14}N_2O_3$	13.362 (2),	90	1894.9 (5)	0.059/1.06
	414.40	6.3923(10),	97.302 (6)	4/1	0.33, -0.24
	$P2_1/n$	22.367 (3)	90	1.453	2457579
P-DAF	$C_{23}H_{16}N_2$	15.415 (4),	90	1601.1 (7)	0.066/1.06
	320.38	5.9431(12),	92.845 (10)	4/1	0.37, -0.25
	$P2_1/c$	17.497 (4)	90	1.329	2457578
P-DAF-CN	$C_{26}H_{14}N_4$	20.997 (2),	90	3743.2 (6)	0.061/1.01
	382.41	7.3436 (6),	105.894 (3)	8/2	0.26, -0.26
	$P2_1/n$	25.242 (3)	90	1.357	2457583
4,5-DPDAF	$C_{22}H_{14}N_4$	13.7111(8),	90	3285.1 (4)	0.037/1.03
	334.37	10.5932(6),	105.598 (7)	8/1	0.12, -0.18
	$C2/c$	23.4823 (15)	90	1.352	2517007
Zn-4,5-DPDAF	$C_{44}H_{28}Cl_2N_8Zn_2 \cdot$	15.659 (6),	90	2598.7 (16)	0.099/1.13
	$2(ZnCl_3 \cdot H_2O) \cdot 1.5(O)$	12.596 (4),	90	2/0.5	2.28, -1.28
	1273.85	13.175 (5)	90	1.628	2517006
	<i>Pbam</i>				
1,8-DPDAF	$C_{22}H_{14}N_4 \cdot H_2O \cdot 1[H_2O]$	19.9962(14),	90	4232.9 (6)	0.075/1.05
	370.40	7.1401 (7),	90	2/1	0.23, -0.20
	<i>Pbca</i>	29.647 (2)	90	1.162	2517008
BT-DAFO	$C_{27}H_{14}N_2OS_2$	13.297 (6),	90	2031.0 (14)	0.068/1.01
	446.52	6.521 (3),	100.975 (15)	4/1	0.27, -0.26
	$P2/n$	23.862 (9)	90	1.46	2531911