

УДК 544.23.022, 544.478.02

DOI: 10.15372/ChUR2024589

EDN: DYHLVY

Синтез и физико-химические свойства ((9*H*-(4,5-диазафлуорен)-9-илиден)метил)ариленов

Д. С. ЧЕШКИНА, К. С. БЕККЕР, А. А. СОНИНА, М. С. КАЗАНЦЕВ

*Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,
Новосибирск, Россия**E-mail: kazancev@nioch.nsc.ru*

(Поступила 29.05.2024; после доработки 18.06.2024; принята к печати 12.07.2024)

Аннотация

Представлен синтез ((9*H*-(4,5-диазафлуорен)-9-илиден)метил)ариленов и изучены их физико-химические характеристики методами циклической вольтамперометрии и оптической спектроскопии. Целевые соединения получены из коммерчески доступных реагентов в три стадии с использованием комбинации реакций кросс-сочетания Сузуки–Мияуры и конденсации. Установлено, что соединения обладают низким квантовым выходом фотолюминесценции в растворе, а 9-(4-([2,2'-битиофен]-5-ил)фенилиден)-9*H*-4,5-диазафлуорен (**ДРТТ**) обладает эффектом усиления люминесценции в агрегированном состоянии. Методом рентгеноструктурного анализа установлена кристаллическая структура **ДРТТ**. Монокристаллы данного соединения имеют морфологию вытянутых пластин и обладают фотолюминесценцией с квантовым выходом 5 %.

Ключевые слова: 4,5-диазафлуоренилиден, конденсация, фотолюминесценция, кристаллизация, агрегационно-индуцируемая люминесценция

ВВЕДЕНИЕ

Органические люминофоры востребованы и применяются в органических светоизлучающих диодах (OLED) [1] в молекулярной сенсорике [2–6], в медицине и биовизуализации [7–9]. Материалы с эффектом усиления люминесценции в агрегированном состоянии являются перспективными для данных областей, поскольку позволяют добиться высокой эффективности люминесценции в конденсированном состоянии, чувствительности к внешним воздействиям и высокого контраста [8, 9]. Производные дибензофульвена представляют интерес ввиду высокой конформационной подвижности и чувствительности к внешним воздействиям [10–13]. Данные соединения также можно дополнительно модифицировать по двойной связи и/или ввести заместители в флуореновый фрагмент, что позво-

ляет варьировать структуру и физико-химические свойства [14]. Кроме того, замена атомов углерода в флуореновом фрагменте на атомы азота позволяет увеличить электроноакцепторный характер молекул и привнести *N,N*-хелатирующую способность в данные соединения. Действительно, производные 4,5-диазафлуорена находят применение в органической оптоэлектронике и материаловедении в качестве сенсорных материалов [15] и лигандов для получения комплексных соединений [16]. Ранее нами были получены и исследованы производные ((9*H*-флуорен-9-илиден)метил)фенила, обладающие непланарной молекулярной конформацией, эффектом усиления люминесценции в агрегированном состоянии и чувствительностью к механическим и температурным воздействиям [17–19].

В данной работе проведен синтез ((9*H*-(4,5-диазафлуорен)-9-илиден)метил)ариленов и иссле-

дование их физико-химических свойств. Целевые соединения получены в три стадии с использованием комбинации реакций кросс-сочетания Сузуки–Мияуры и конденсации. Показано, что соединения обладают низкой эффективностью фотолюминесценции в растворе. Методом рентгеноструктурного анализа установлена кристаллическая структура 9-(4-((2,2'-битиофен]-5-ил)-фенилилиден)-9*H*-4,5-диазафлуорена (**DPFT**), в которой наблюдаются множественные C–H⋯π, C–H⋯N и C–H⋯S взаимодействия. Монокристаллы данного соединения обладают фотолюминесценцией с квантовым выходом 5 %.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

4,5-Диазафлуорен **5** был получен в две стадии из моногидрата 1,10-фенантролина согласно литературной методике [20]. (5-Фенилтиофен-2-ил)борную кислоту **2a** синтезировали из 2-фенилтиофена **1a** по методике, описанной в работе [21]. (2,2'-Битиофен-5-ил)борная кислота **2b** синтезирована из 2,2'-битиофена **1b** согласно литературной методике [22]. Тетракис(трифенилфосфин)палладий (Pd[P(Ph₃)₄]) получен по методике [23]. 4-Бромбензальдегид **3** (C₇H₅OBr) был получен в лаборатории ранее.

В работе использованы коммерчески доступные реактивы и растворители: Aliquat 336® (Acros Organics, Бельгия); метанол (CH₄O, технический, марка “А”, АО “Щекиноазот”, Россия); толуол (C₇H₈, квалификация “ч. д. а.”, НПП “ГАММА”, Россия); этилацетат (C₄H₈O₂, квалификация “ч.”, НПП “ГАММА”, Россия); гексан (C₆H₁₄, квалификация “ч.”, АО Реахим, Россия); дихлорметан (CH₂Cl₂, технический, НПП “ГАММА”, Россия); кислота уксусная (C₂H₄O₂, квалификация “х. ч.”, ООО “Лега” Россия).

Методы исследования

Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) регистрировали в CDCl₃ на спектрометрах Bruker AV 300, Bruker AV 400, Bruker AV 600 и Bruker DRX 500 (Германия). ИК-спектры соединений регистрировали в таблетках KBr в режиме пропускания с помощью спектрометра Bruker Tensor 27 FT-IR (Германия). Элементный анализ выполняли с помощью СН-анализатора EURO EA (Италия). Циклические вольтамперограммы записаны в растворе CH₂Cl₂ в трехэлектродной ячейке (Gamry) с помощью потен-

циостата Р-8nano (ООО “Элинс”, Россия). В качестве сопутствующего электролита использовался гексафторфосфат тетрабутиламмония. Платиновый электрод, платиновая проволока и хлорсеребряный электрод применялись в качестве рабочего, противоэлектрода и электрода сравнения соответственно. Измерения стандартизировались с помощью измерения окислительно-восстановительного потенциала ферроценовой пары (Fc/Fc⁺) после анализа каждого соединения. Представленные в работе потенциалы приведены относительно ферроценовой пары. Для оценки уровней высшей занятой и низшей свободной молекулярных орбиталей (ВЗМО и НСМО соответственно) использовались следующие уравнения:

$$E_{\text{ВЗМО}} = -(E_{\text{ox}}^{\text{onset}} + 4.8) \text{ эВ}$$

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

Монокристаллы были выращены с помощью диффузии паров изопропанола в раствор соединений в толуоле с концентрацией ~0.7 г/л. Кристаллы исследованы с помощью оптического микроскопа МС-2 (Микромед, Россия) при облучении светом с длиной волны 405 нм. Монокристалльные рентгеновские эксперименты были выполнены при 296(2) К на дифрактометре Bruker KAPPA APEX II (графитовый монохроматор, излучение MoK_α, двухкоординатный ПЗС-детектор). Обработка данных осуществлялась с использованием программы SAINT [24]. Поправка на поглощение учтена с помощью программы SADABS [25]. Структуры расшифрованы прямыми методами с помощью программы SHELXS-97 [26] и уточнены SHELXL-2017 [27] в программе Olex2 [28]. Положения атомов водорода рассчитывались геометрически и уточнялись в изотропном приближении в модели “наездника”. Межмолекулярные взаимодействия были проанализированы с помощью программы PLATON [29] и Mercury [30]. Полученные кристаллографические данные внесены в Кембриджскую базу структурных данных (CCDC No. 2357597).

Спектры поглощения и фотолюминесценции регистрировали в разбавленных растворах (10⁻⁵ М) в тетрагидрофуране и в бинарных смесях тетрагидрофуран/вода с различным соотношением с помощью спектрофотометров Varian Cary 5000 UV-VIS-NIR и Varian Cary Eclipse. Использовались кварцевые кюветы с длиной оптического пути 1 см. Квантовые выходы фотолюминесценции (КВ ФЛ) в растворе измеряли относительным методом, в качестве стандарта использовался раствор перилена в циклогексане (КВ ФЛ = 0.94) [31]. Длина волны возбуждения

365 нм. Квантовые выходы кристаллических образцов измерялись с помощью интегрирующей сферы диаметром 3.3 дюйма (Newport 819C-SL-3.3) в сочетании со спектрометром QE Pro (Ocean Insight, США). Длина волны возбуждения 405 нм. Методика измерений квантового выхода представлена в работе [32].

Контроль за ходом реакций осуществляли с помощью тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинах Alugram Xtra SIL G/UV-254 (Macherey-Nagel, Германия), элюент – дихлорметан, этилацетат. Для колоночной хроматографии использовали силикагель Silica 60 фракции 0.063–0.200 мм (Macherey-Nagel). Упаривание растворов во всех случаях проводили при пониженном давлении в вакууме водоструйного насоса (10–14 мм рт. ст.).

Методики синтеза

Общие методики получения альдегидов (4a, 4b). Через смесь 4-бромбензальдегида **3** (350 мг, 1.89 ммоль), соответствующей производной борной кислоты **2a**, **2b** (2.27 ммоль), толуола (15 мл) и метанола (7 мл) пропускали ток аргона в течение 20 мин. Параллельно через водный раствор (15 мл) карбоната натрия (2.00 г, 18.9 ммоль) также пропускали ток аргона в течение 20 мин. После чего растворы смешивали, добавляли тетракис(трифенилфосфин)палладий (109 мг, 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 ч. 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 пористом фильтре (пор. 16), промывали метанолом (3 × 30 мл), гексаном (3 × 30 мл) и высушивали на воздухе. Полученные альдегиды **4a**, **4b** очищали колоночной хроматографией на силикагеле, используя дихлорметан в качестве элюента.

4-(5-Фенилтиофен-2-ил)бензальдегид (4a). Получен из (5-фенилтиофен-2-ил)борной кислоты **2a**. Выход 65 %. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 600.18 МГц, δ, м. д.): 9.99 (с, 1H), 7.88 (д, J = 8.4 Гц, 2H), 7.77 (д, J = 8.4 Гц, 2H), 7.64 (м, 3H), 7.44 (д, J = 3.5 Гц, 1H), 7.40 (т, J = 7.8 Гц, J = 8.1 Гц, 3H), 7.32 (д, J = 3.5 Гц, 1H). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 150.92 МГц, δ, м. д.): 191.34, 145.93, 141.69,

140.00, 135.05, 133.83, 130.47, 129.01, 128.05, 126.02, 125.77, 125.66, 124.37. Найдено, %: С 77.32, Н 4.54, S 12.13; вычислено для C₁₇H₁₂OS, %: С 77.24, Н 4.58, S 12.13.

4-([2,2'-Битиофен]-5-ил)бензальдегид (4b). Получен из ([2,2'-битиофен]-5-ил)борной кислоты **2b**. Выход 20 %. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 300.13 МГц, δ, м. д.): 9.99 (с, 1H), 7.83 (м, 4H), 7.35 (дд, J = 3.8 Гц, J = 14.6 Гц, 1H), 7.23 (м, 2H), 7.19 (м, 1H), 7.05 (м, 1H). Найдено, %: С 66.44, Н 3.70, S 23.46; вычислено для C₁₅H₁₀OS₂, %: С 66.63, Н 3.73, S 23.72.

Общие методики получения целевых соединений (DPTP, DPTT). Смесь 4,5-диазафлуорена **5** (90 мг, 0.54 ммоль), альдегида **4a** или **4b** (0.59 ммоль) и ацетата аммония (165 мг, 2.14 ммоль) в уксусной кислоте (15 мл) нагревали при температуре 110 °С в песчаной бане в течение 24 ч. Далее реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и добавляли раствор водного аммиака (NH₃ · H₂O) для достижения нейтрального значения pH. Образовавшийся осадок отфильтровывали на пористом фильтре (пор. 16), промывали водой и высушивали на воздухе. Полученные вещества (DPTP или DPTT соответственно) очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент – этилацетат.

9-(4-(5-фенилтиофен-2-ил)фенилиден)-9H-4,5-диазафлуорен (DPTP). Получен из 4-(5-фенилтиофен-2-ил)бензальдегида **4a**. Выход 50 %. Т.пл. 199.8 °С. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 500.13 МГц, δ, м. д.): 8.71 (дд, J = 4.5 Гц, J = 32.5 Гц, 2H), 8.07 (дд, J = 7.6 Гц, J = 33.9 Гц, 2H), 7.76 (д, J = 4.1 Гц, 2H), 7.73 (с, 1H), 7.65 (д, J = 7.3 Гц, 2H), 7.60 (д, J = 8.2 Гц, 2H), 7.40 (м, 3H), 7.33 (м, 3H), 7.13 (дд, J = 4.7 Гц, J = 8.0 Гц, 1H). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, 125.77 МГц, δ, м. д.): 158.02, 156.11, 150.26, 144.53, 134.48, 131.14, 130.82, 130.82, 130.76, 130.14, 128.99, 127.80, 127.64, 125.68, 125.61, 124.73, 124.22, 122.95, 122.55. Найдено, %: С 81.24, Н 4.27, N 6.82, S 7.67; вычислено для C₂₈H₁₈N₂S, %: С 81.13, Н 4.38, N 6.76, S 7.73. ИК-спектр (KBr, ν, см⁻¹): 3050, 2924, 1558, 1489, 1394, 1275, 1167, 810, 760, 748, 688.

9-(4-([2,2'-битиофен]-5-ил)фенилиден)-9H-4,5-диазафлуорен (DPTT). Получен из 4-([2,2'-битиофен]-5-ил)бензальдегида **4b**. Выход 80 %. Т.пл. 163.9 °С. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 400.13 МГц, δ, м. д.): 8.74 (дд, J = 1.3 Гц, J = 4.8 Гц, 1H), 8.67 (дд, J = 1.4 Гц, J = 4.8 Гц, 1H), 8.12 (дд, J = 1.5 Гц, J = 7.9 Гц, 1H), 8.04 (дд, J = 1.5 Гц, J = 7.9 Гц, 1H), 7.77 (с, 1H), 7.72 (д, J = 8.3 Гц, 2H), 7.60 (д, J = 7.9 Гц, 2H), 7.35 (м, 2H), 7.24 (м, 2H), 7.20

(д, $J = 3.9$ Гц, 1H), 7.14 (дд, $J = 4.8$ Гц, $J = 7.8$ Гц, 1H), 7.05 (дд, $J = 3.6$ Гц, $J = 5.0$ Гц, 1H). Найде-но, %: С 74.32, Н 3.79, N 6.54, S 15.35; вычислено для $C_{26}H_{16}N_2S_2$, %: С 74.26, Н 3.83, N 6.66, S 15.25. ИК-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 3057, 2921, 1626, 1556, 1495, 1394, 1167, 800, 748, 713.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез и характеристика

На схеме 1 представлена синтетическая последовательность для получения целевых продуктов **DPTP** и **DPTT**. На первом этапе были получены производные борных кислот **2a**, **2b** из фенилтиофена **1a** [21] и битиофена **1b** [22], которые затем вводились в кросс-сочетание Сузуки-Мияуры с 4-бромбензальдегидом **3** в присутствии $Pd[P(Ph)_3]_4$ с образованием 4-(5-фенилтиофен-2-ил)бензальдегида **4a** и 4-([2,2'-битиофен]-5-ил)бензальдегида **4b** с выходами 65 и 20 % соответственно. Далее альдегиды **4a** и **4b** конденсировались с 4,5-диазафлуореном **5** в уксусной кислоте в присутствии ацетата аммония, что приводило к образованию целевых продуктов 9-(4-(5-фенилтиофен-2-ил)фенилилиден)-9*H*-4,5-диазафлуорена (**DPTP**) и 9-(4-([2,2'-битиофен]-5-ил)фенилилиден)-9*H*-4,5-диазафлуорена (**DPTT**) с выходами 50 и 88 % соответственно (см. схему 1). Полученные соединения были очищены колоночной хроматографией на силикагеле с использованием этилацетата в качестве элюента и охарактеризованы с помощью методов спектроскопии ЯМР 1H и ^{13}C , ИК-спектроскопии и элементного анализа.

Кристаллизация и рентгеновские исследования

Для кристаллизации использовали метод диффузии паров растворителей (толуол в качестве растворителя и изопропанол в качестве осадителя). На рис. 1 представлены флуоресцентные микроизображения кристаллов **DPTP** (а) и **DPTT** (б). Для **DPTP** кристаллы имеют морфологию тонких вытянутых игл и кристаллизуются в виде сростков, непригодных для рентгеноструктурного анализа. Кристаллы **DPTT** имеют морфологию вытянутых пластин с латеральными размерами до нескольких миллиметров. При облучении светом с длиной волны 405 нм для **DPTT** наблюдается фотолуминесценция в желтой области (см. рис. 1, б).

Структура монокристаллов **DPTT** была расшифрована с помощью рентгеноструктурного анализа. Данное производное кристаллизуется в моноклинной группе симметрии $C2/c$ и имеет две молекулы в независимой части (M и M'), одна из которых разупорядочена в терминальном тиофеновом фрагменте в соотношении 80 : 20 ($M : M^A$, рис. 2, а). Параметры решетки: $a = 29.772(13)$, $b = 7.5669(9)$, $c = 36.125(4)$ Å; $\beta = 93.953(7)^\circ$; $V = 8119.0(15)$ Å³; $Z/Z' = 8/2$; $d_{\text{выч}} = 1.376$ г/см³, $R = 0.0693$. В кристалле конформация **DPTT** является непланарной с торсионными углами $\varphi_1 = 50^\circ$ (C11-C12-C13-C14) и $\varphi_1' = 144^\circ$ (C11'-C12'-C13'-C14'), торсионные углы центрального тиофена составляют $\varphi_2 = -1^\circ$ (C15-C16-C19-S1) и $\varphi_2' = -11^\circ$ (C15'-C16'-C19'-S1'), а терминального тиофена – $\varphi_3 = 15^\circ$ (S1-C22-C23-C24), $\varphi_3' = -9^\circ$ (S1'-C22'-C23'-C24') и $\varphi_3^A = -158^\circ$ (S1'-C22'-C23'-C24^A) (см. рис. 2, б). Положение разупорядоченного терминального тиофенового фрагмента второй молекулы таково, что он раз-

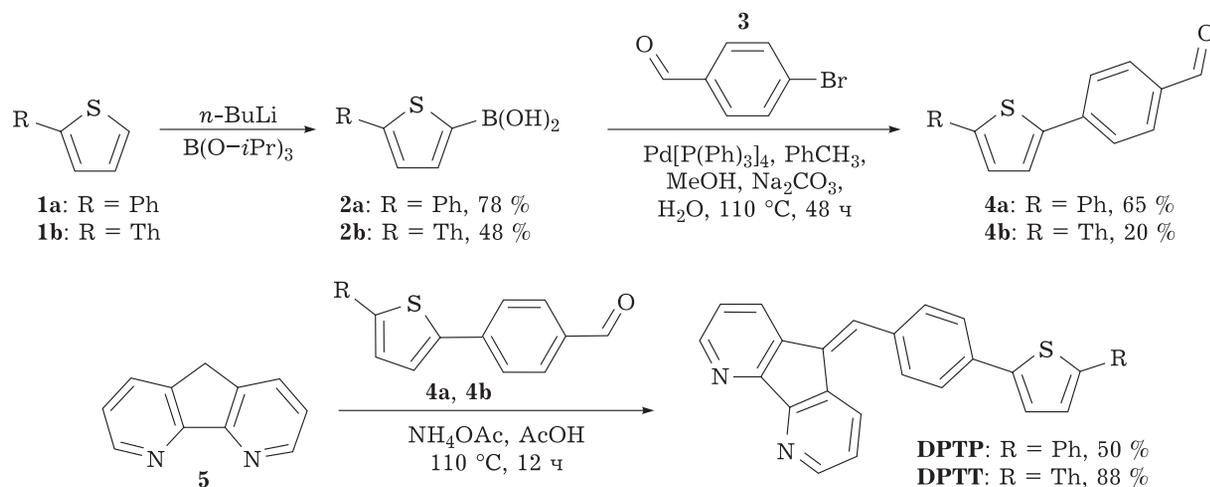


Схема 1. Синтетическая последовательность для получения 9-(4-(5-фенилтиофен-2-ил)фенилилиден)-9*H*-4,5-диазафлуорена (**DPTP**) и 9-(4-([2,2'-битиофен]-5-ил)фенилилиден)-9*H*-4,5-диазафлуорена (**DPTT**).

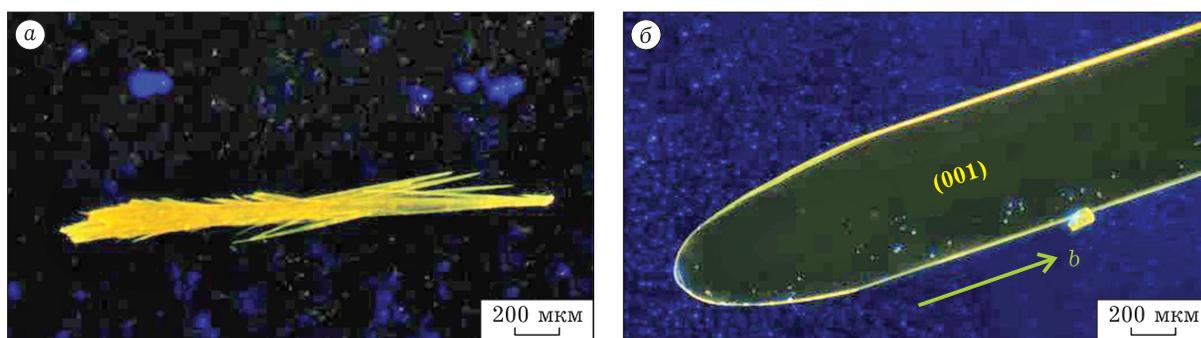


Рис. 1. Оптические микроизображения кристаллов **DPTP** (а) и **DPTT** (б) при облучении светом с длиной волны 405 нм.

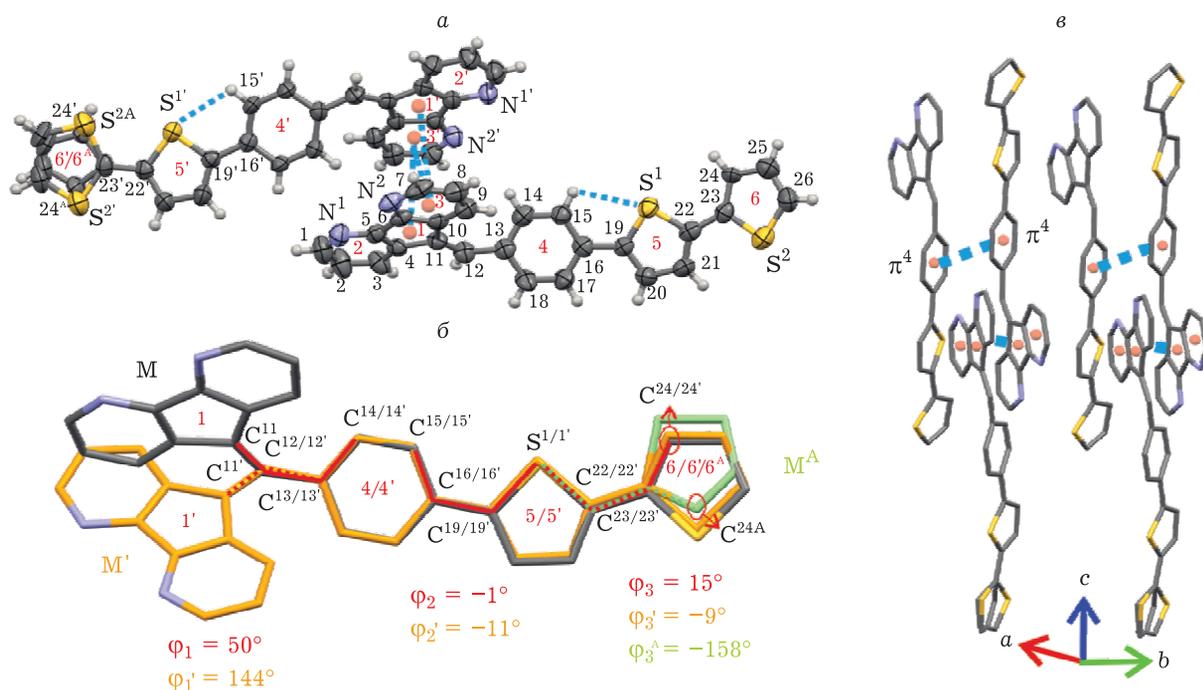


Рис. 2. Структура **DPTT**: а – нумерация атомов и внутримолекулярные взаимодействия; б – торсионные углы: между флуоренилиденовым (1/1') фрагментом и фениленом (4/4') – φ_1/φ_1' , (C11–C12–C13–C14/C11'–C12'–C13'–C14'), между фениленом (4/4') и тиофеном (5/5') – φ_2/φ_2' , (C15–C16–C19–S1/C15'–C16'–C19'–S1'), между тиофеновыми циклами (5/5' и 6/6'/6^A) – $\varphi_3/\varphi_3'/\varphi_3^A$ (S1–C22–C23–C24/S1'–C22'–C23'–C24'/S1–C22–C23–C24^A); цветом выделены соответствующие атомы в различных конформациях молекулы **DPTT**; в – π -стекинг-взаимодействия (пунктирные линии) в стопках вдоль оси *b*.

вернут в сторону соседнего тиофенового фрагмента и имеет статистическое разупорядочение. Структурообразующими являются π -стекинг-взаимодействия вдоль оси *b*, которые образуются между диазафлуоренами молекул **M** и **M'** и между центральными фениленами молекул **M** (см. рис. 2, в и табл. 1). Стопки π -стекинг-взаимодействий связаны между собой многочисленными C–H \cdots π и слабыми водородными C–H \cdots N и C–H \cdots S взаимодействиями (см. табл. 1).

Физико-химические свойства

На рис. 3, а представлены циклические вольтамперограммы **DPTP** и **DPTT** в растворе дих-

лорметана. Для обоих производных наблюдаются квазиобратимые процессы восстановления и необратимые – окисления. В табл. 2 даны соответствующие потенциалы для окислительных и восстановительных процессов. Уровни энергии граничных орбиталей, оцененные из потенциалов начала окисления/восстановления, составили порядка –5.5 эВ для ВЗМО и порядка –3 эВ для НСМО, при этом для **DPTT** электрохимическая ширина запрещенной зоны уже (см. табл. 2).

На рис. 3, б представлены спектры поглощения и фотолуминесценции (ФЛ) исследуемых соединений в растворе тетрагидрофурана (10^{-5} М). Для обоих веществ наблюдаются широкие неструктурированные полосы как поглощения, так

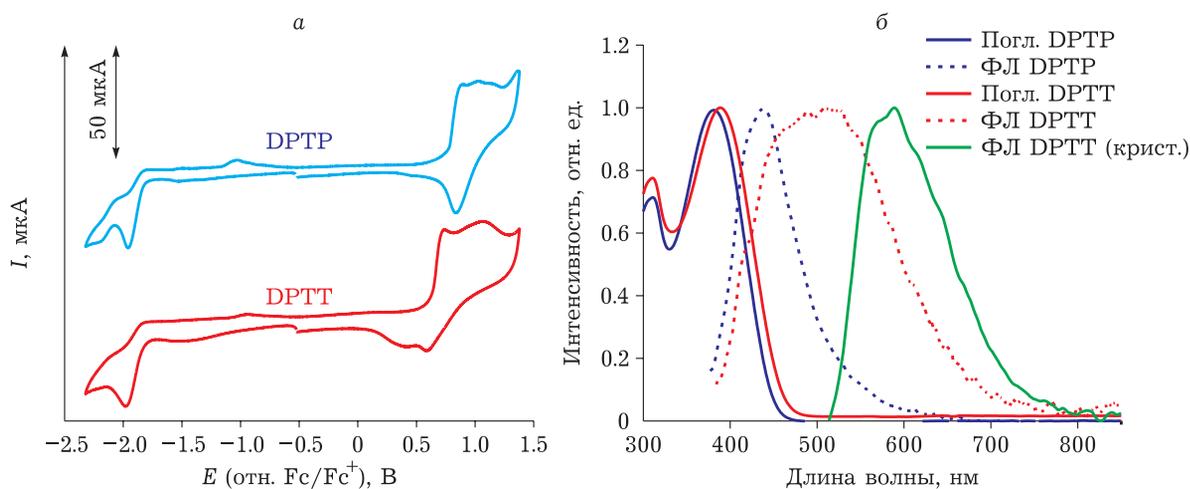


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы **DPTP** и **DPTT** в растворе дихлорметана (а); данные оптической спектроскопии (б): спектры поглощения (погл.) и фотолюминесценции (ФЛ) для 10^{-5} М растворов **DPTP** и **DPTT** в ТГФ и спектр ФЛ кристалла (крист.) **DPTT**. Длина волны возбуждения: 365 нм для растворов, 405 нм для монокристалла. ТГФ – тетрагидрофуран.

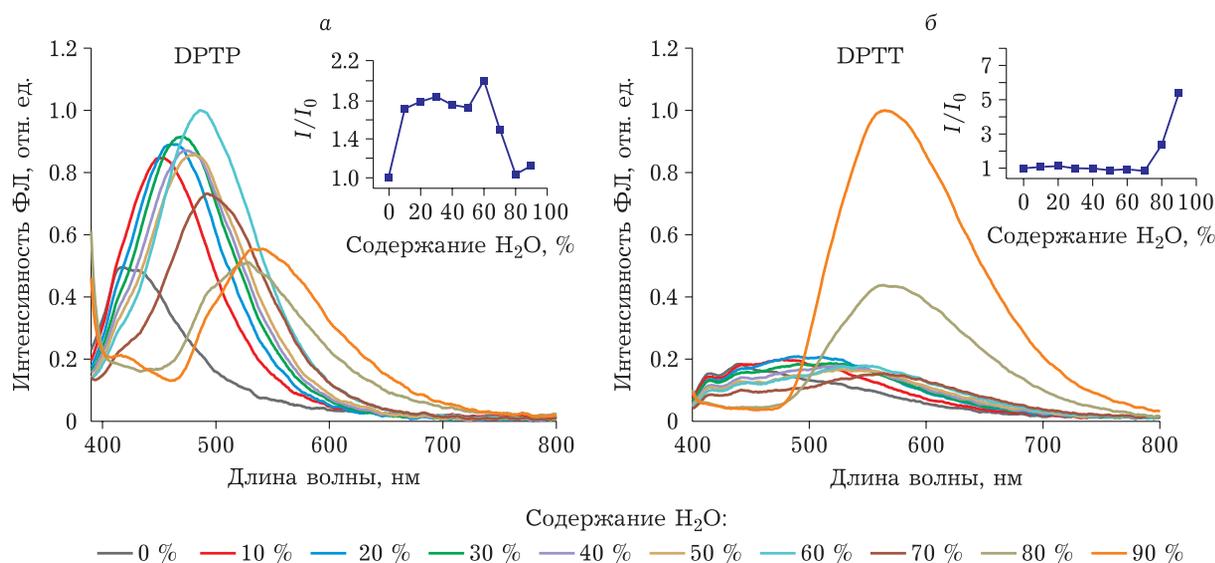


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) образцов **DPTP** (а) и **DPTT** (б) в бинарных смесях ТГФ–вода с различным содержанием воды (0–90 %) при постоянной концентрации соединений **DPTP** и **DPTT** (10^{-5} М). На вставках приведены зависимости отношения интенсивностей ФЛ **DPTP** (а) и **DPTT** (б) от содержания воды в образцах, где I – величина максимума ФЛ в образцах, I_0 – величина максимума ФЛ **DPTP**/**DPTT** в безводном ТГФ. Длина волны возбуждения: 365 нм для растворов и суспензий, ТГФ – тетрагидрофуран.

и ФЛ, что объясняется низкой торсионной жесткостью исследуемых молекул за счет стерического отталкивания атомов водорода диазафлуоренового и фениленового фрагментов. Оптическая ширина запрещенной зоны была оценена из края спектра поглощения и составила 2.75 и 2.68 эВ для **DPTP** и **DPTT** соответственно, что сравнимо с данными электрохимических исследований. Стоксов сдвиг составил 0.43 и 0.74 эВ для **DPTP** и **DPTT** соответственно, что объяс-

няется большей реорганизацией молекулярной геометрии в возбужденном состоянии для би-тиофенового производного **DPTT**. Интенсивность излучения для исследуемых соединений в растворе очень низкая, верхняя оценка квантового выхода фотолюминесценции (КВ ФЛ) составила 0.01 %. Такая низкая эффективность излучения в растворе может быть объяснена конформационной подвижностью и тушением за счет вращения флуоренилиденовых фрагментов [17]. Од-

ТАБЛИЦА 1

Нековалентные взаимодействия
в кристаллах **DPTR** и **DPTT** при 298 К

Взаимодействия	Cg–Cg, Å	D_{pln} , Å	π – π , град
π^1 – π^3	3.677(2)	3.5556(17)	5.8(2)
π^3 – π^1	3.510(2)	3.3948(16)	3.7(2)
π^3 – π^3	3.620(2)	3.3985(16)	3.2(2)
π^3 – π^1	3.678(2)	3.4492(17)	5.8(2)
π^4 – π^4	3.991(2)	3.7122(17)	0.0(2)
	H...Cg, Å	D_{pln} , Å	C–H...Cg, град
C_3 –H... π^5	2.98	2.88	122
$C_{14'}$ –H... $\pi^{4'}$	2.96	2.78	113
C_{20} –H... π^1	2.84	2.83	136
C_{24} –H... $\pi^{5'}$	2.94	2.75	154
C_{25} –H... $\pi^{4'}$	2.94	2.88	146
	H...S, Å	C...S, Å	C–H...S, град
C_{15} –H... S_1 (intra)	2.78	3.169(4)	106
$C_{15'}$ –H... S_1 (intra)	2.74	3.131(4)	106

Примечания. 1. Cg – центр ароматического кольца (центроид); D_{pln} – наименьшее расстояние между атомом Н и ароматическим кольцом. 2. Номера ароматических циклов указаны согласно рис. 2, а.

нако отметим, что такая особенность является предпосылкой для проявления соединениями эффекта агрегационно-индуцируемой люминесценции.

Для исследования данного эффекта были записаны спектры ФЛ **DPTR** и **DPTT** в бинарных смесях тетрагидрофуран–вода с различным соотношением растворителей и постоянной концентрацией исследуемого вещества (рис. 4). Установлено, что для битиофенового производного (**DPTT**) данный эффект наблюдается и интенсивность ФЛ в суспензиях возрастает практически в шесть раз по сравнению с раствором. Этот эффект объясняется формированием кристаллических наночастиц и фиксацией молекулярной геометрии кристаллическим окружением,

ТАБЛИЦА 2

Данные электрохимических и оптических исследований соединений **DPTR** и **DPTT**

Соединение	$E_{\text{Ox}}^{1/2}$, В	$E_{\text{Red}}^{1/2}$, В	$E_{\text{Ox}}^{\text{onset}}$, В	$E_{\text{Red}}^{\text{onset}}$, В	$E_{\text{ВЗМО}}$, эВ	$E_{\text{НСМО}}$, эВ	E_g^{El} , эВ	λ_{abs} , нм	λ_{em} , нм	Стоксов сдвиг, эВ	КВ ФЛ, %	E_g^{opt} , эВ
DPTR	0.76	–1.84	0.76	–1.84	–5.56	–2.96	2.60	380	438	0.43	<0.01	2.75
DPTT	1.15	–1.28	0.62	–1.81	–5.42	–2.99	2.43	389	507	0.74	<0.01	2.68

Примечания. E_{Ox} и E_{Red} – потенциалы полуволны окисления и восстановления соответственно; $E_{\text{Ox}}^{\text{onset}}$ и $E_{\text{Red}}^{\text{onset}}$ – потенциалы начала окисления и восстановления соответственно; $E_{\text{ВЗМО}}$ и $E_{\text{НСМО}}$ – оценки уровней энергии высшей занятой и нижней свободной молекулярной орбитали соответственно; E_g^{El} , E_g^{opt} – электрохимическая и оптическая ширина запрещенной зоны соответственно; λ_{abs} и λ_{em} – максимумы поглощения и фотолюминесценции соответственно; КВ ФЛ – квантовый выход фотолюминесценции.

что, таким образом, блокирует механизмы тушения ФЛ. Для **DPTR** такой эффект не наблюдается, по всей видимости, из-за неблагоприятной кристаллической структуры и низкой эффективности излучения кристаллов данного соединения.

Также была изучена фотолюминесценция кристаллов **DPTR** и **DPTT** методом интегрирующей сферы. Для кристаллов **DPTR** интенсивность ФЛ оказалась ниже чувствительности используемого прибора, однако кристаллы **DPTT** имели измеримый сигнал ФЛ (см. рис. 3, б). Спектр ФЛ **DPTT** имеет максимум ~590 нм и батохромный сдвиг по отношению к раствору. Квантовый выход ФЛ в кристалле для **DPTT** составил 5 %. Таким образом, действительно, данное соединение проявляет эффект усиления люминесценции в агрегированном состоянии, а его аналоги могут быть использованы для получения конформационно-подвижных люминофоров, чувствительных к внешним воздействиям.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе с помощью комбинации реакций кросс-сочетания Сузуки–Мияуры и конденсации были получены и охарактеризованы 9-(4-(5-фенилтиофен-2-ил)фенилилиден)-9H-4,5-диазафлуорен (**DPTR**) и 9-(4-([2,2'-битиофен]-5-ил)фенилилиден)-9H-4,5-диазафлуорен (**DPTT**). Методом рентгеноструктурного анализа установлена кристаллическая структура **DPTT**. Показано, что в ней наблюдаются множественные π -стекинг-взаимодействия между диазафлуореновыми фрагментами, а также C–H... π , C–H...N и C–H...S взаимодействия. Комбинацией методов циклической вольтамперометрии и оптической спектроскопии в растворе оценены уровни энергии граничных орбиталей для исследуемых молекул. Определено, что ВЗМО и НСМО находятся на уровне порядка –5.5 и –3 эВ соответ-

ственно. Оба соединения имеют низкий квантовый выход фотолюминесценции в растворе, с верхней оценкой 0.01 %, при этом для **ДРТТ** наблюдается эффект усиления фотолюминесценции в агрегированном состоянии. Кристаллы данного соединения обладают фотолюминесценцией в желтой области с максимумом ~590 нм и квантовым выходом 5 %. Таким образом, производные ((9H-(4,5-диазафлуорен)-9-илиден)метил)фенилена являются перспективными строительными блоками для получения конформационно-подвижных соединений и материалов с эффектом усиления люминесценции в агрегированном состоянии.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 23-73-10015.

Авторы выражают благодарность Химическому исследовательскому центру коллективного пользования СО РАН за проведение спектральных и аналитических измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hwang J., Nagaraju P., Cho M. J., Choi D. H. Aggregation-induced emission luminogens for organic light-emitting diodes with a single-component emitting layer // *Aggregate*. 2023. Vol. 4, No. 1. Art. e199.
- Escandar G. M., Olivieri A. C. A critical review on the development of optical sensors for the determination of heavy metals in water samples. The case of mercury(II) ion // *ACS Omega*. 2022. Vol. 7, No. 44. P. 39574–39585.
- Roy A., Nandi M., Roy P. Dual chemosensors for metal ions: a comprehensive review // *TrAC, Trends Anal. Chem.* 2021. Vol. 138. Art. 116204.
- Chua M. H., Zhou H., Zhu Q., Tang B. Z., Xu J. W. Recent advances in cation sensing using aggregation-induced emission // *Mater. Chem. Front.* 2021. Vol. 5, No. 2. P. 659–708.
- Rajasekar M., Ranjitha V., Rajasekar K. Recent advances in fluorescent-based cation sensors for biomedical applications // *Results Chem.* 2023. Vol. 5. Art. 100850.
- Chowdhury S., Roj B., Dutta A., Mandal U. Review on recent advances in metal ions sensing using different fluorescent probes // *J. Fluoresc.* 2018. Vol. 28, No. 4. P. 999–1021.
- Zhao E., Chen S. Materials with aggregation-induced emission characteristics for applications in diagnosis, theragnosis, disease mechanism study and personalized medicine // *Mater. Chem. Front.* 2021. Vol. 5, No. 8. P. 3322–3343.
- 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! // *Chem. Rev.* 2015. Vol. 115, No. 21. P. 11718–11940.
- Cai X., Liu B. Aggregation-induced emission: recent advances in materials and biomedical applications // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. Vol. 59, No. 25. P. 9868–9886.
- Chi Z., Zhang X., Xu B., Zhou X., Ma C., Zhang Y., Liu S., Xu J. Recent advances in organic mechanofluorochromic materials // *Chem. Soc. Rev.* 2012. Vol. 41, No. 10. P. 3878–3896.
- Zhao J., Chi Z., Yang Z., Mao Z., Zhang Y., Ubba E., Chi Z. Recent progress in the mechanofluorochromism of distyrylanthracene derivatives with aggregation-induced emission // *Mater. Chem. Front.* 2018. Vol. 2, No. 9. P. 1595–1608.
- Yang Z., Chi Z., Mao Z., Zhang Y., Liu S., Zhao J., Aldred M. P., Chi Z. Recent advances in mechano-responsive luminescence of tetraphenylethylene derivatives with aggregation-induced emission properties // *Mater. Chem. Front.* 2018. Vol. 2, No. 5. P. 861–890.
- Barman D., Gopikrishna P., Iyer P. K. Stimuli-responsive trimorphs and charge-transfer complexes of a twisted molecular donor // *Langmuir*. 2021. Vol. 37, No. 26. P. 8024–8036.
- Szlapa-Kula A., Ledwon P., Krawiec A., Kula S. Dibenzo-fulvene derivatives as promising materials for photovoltaic and organic electronics // *Energies*. 2023. Vol. 16, No. 24. Art. 8027.
- 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 // *J. Mater. Chem. C*. 2018. Vol. 6, No. 14. P. 3762–3773.
- Annibale V. T., Song D. Coordination chemistry and applications of versatile 4,5-diazafluorene derivatives // *Dalton Trans.* 2016. Vol. 45, No. 1. P. 32–49.
- Kazantsev M. S., Sonina A. A., Koskin I. P., Sherin P. S., Rybalova T. V., Benassi E., Mostovich E. A. Stimuli responsive aggregation-induced emission of bis(4-((9H-fluorene-9-ylidene)methyl)phenyl)thiophene single crystals // *Mater. Chem. Front.* 2019. Vol. 3, No. 8. P. 1545–1554.
- Kuimov A. D., Becker C. S., Koskin I. P., Zhaguparov D. E., Sonina A. A., Shundrina I. K., Sherin P. S., Kazantsev M. S. 2-((9H-fluorene-9-ylidene)methyl)pyridine as a new functional block for aggregation induced emissive and stimuli-responsive materials // *Dyes Pigm.* 2020. Vol. 181. Art. 108595.
- Sonina A. A., Becker C. S., Kuimov A. D., Shundrina I. K., Komarov V. Yu., Kazantsev M. S. Alkyl-substituted bis(4-((9H-fluorene-9-ylidene)methyl)phenyl)thiophenes: weakening of intermolecular interactions and additive-assisted crystallization // *CrystEngComm*. 2021. Vol. 23, No. 14. P. 2654–2664.
- 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 // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*. 2000. No. 6. P. 971–979.
- West M. J., Watson A. J. B. Ni vs. Pd in Suzuki–Miyaura sp^2 – sp^2 cross-coupling: a head-to-head study in a comparable precatalyst/ligand system // *Org. Biomol. Chem.* 2019. Vol. 17, No. 20. P. 5055–5059.
- Lightowler S., Hird M. Monodisperse aromatic oligomers of defined structure and large size through selective and sequential Suzuki palladium-catalyzed cross-coupling reactions // *Chem. Mater.* 2005. Vol. 17, No. 22. P. 5538–5549.
- Coulson D. R., Satek L. C., Grim S. O. Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) // *Inorganic Syntheses / A. P. Ginsberg (Ed.)*. Vol. 27. New York: Wiley Sons, 1990. P. 107–109.
- SAINT. Data Reduction and Frame Integration Program for the CCD Area-Detector System / Bruker Analytical X-ray Systems, Madison, Wisconsin, USA, 1997–2006.
- Sheldrick G. M. SADABS: program for area detector adsorption correction / Institute for Inorganic Chemistry, University of Goettingen, Goettingen, Germany, 1996.
- Sheldrick G. M. A short history of *SHELX* // *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* 2008. Vol. 64, No. 1. P. 112–122.

- 27 Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with *SHELXL* // Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 2015. Vol. 71, No. 1. P. 3–8.
- 28 Dolomanov O. V., Bourhis L. J., Gildea R. J., Howard J. A. K., Puschmann H. *OLEX2*: a complete structure solution, refinement and analysis program // J. Appl. Crystallogr. 2009. Vol. 42, No. 2. P. 339–341.
- 29 Spek A. L. Structure validation in chemical crystallography // Acta Crystallogr., Sect. D: Biol. Crystallogr. 2009. Vol. 65, No. 2. P. 148–155.
- 30 Macrae C. F., Edgington P. R., McCabe P., Pidcock E., Shields G. P., Taylor R., Towler M., Streek van de J. *Mercury*: visualization and analysis of crystal structures // J. Appl. Crystallogr. 2006. Vol. 39, No 3. P. 453–457.
- 31 Brouwer A. M. Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report) // Pure Appl. Chem. 2011. Vol. 83, No. 12. P. 2213–2228.
- 32 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. Yu. Highly-emissive solution-grown furan/phenylene co-oligomer single crystals // RSC Adv. 2016. Vol. 6, No. 95. P. 92325–92329.