

Синтез донорно-акцепторных соединений на основе азулена

Н. Мерхатулы¹, А.Н. Искандеров^{1*},
С.К. Жокижанова², Б.Б. Ерниязова¹

¹Карагандинский университет имени
Е.А. Букетова, г. Караганда, Казахстан

²Казахский Агротехнический университет
имени С. Сейфуллина, г. Астана, Казахстан
*E-mail: dr.amantay@ya.ru

В настоящее время небензоидные ароматические углеводороды находят широкое применение в качестве прекурсоров для синтеза новых материалов с полезными электронными свойствами. В частности, неальтернативный ароматический углеводород азулен с уникальной дипольной структурой и склонностью к образованию стабилизированных ион-радикалов должен быть предопределен как строительный блок для получения новых π -сопряженных систем с интересными оптоэлектронными свойствами. В этой статье рассматривается направленный синтез и исследование оптических свойств новых донорно-акцепторных соединений на основе азулена. Показано, что для синтеза донорно-акцепторных фенилкетонных азуленов в качестве ключевой стадии впервые использована реакция направленного (в положение C₁ и C₃) ацилирования бензоилхлоридом в присутствии Li₂MnCl₄ в тетрагидрофуране. Выявлено, что пуш-пульные фенилдициановинильные азулёны получаемые путем конденсации Кнёвенагеля азуленилкетон с малонитрилом легко протекают (с увеличением выхода конечных продуктов) в присутствии пиридина в диметилсульфоксиде. Электронные УФ-видимые спектры фенилдициановинильных азуленовых соединений показали сильные полосы поглощения в видимой области ($\lambda_{\text{max}} = 452$ и 434 нм), вызванные интенсивным внутримолекулярным переносом заряда между донорным азуленовым кольцом и акцепторной фенилдициановинильной группой.

Ключевые слова: азулен; дициановинилированные азулёны; ацилирование; конденсация Кневенагеля; пуш-пульные молекулы; оптические свойства; внутримолекулярный перенос заряда.

Азулен негізіндегі донорлы-акцепторлы қосылыстардың синтезі

Н. Мерхатулы¹, А.Н. Искандеров^{1*},
С.К. Жокижанова², Б.Б. Ерниязова¹

¹Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды
университеті, Қарағанды қ., Қазақстан

²С. Сейфуллин атындағы Қазақ
Агротехникалық университеті,
Астана қ., Қазақстан
*E-mail: dr.amantay@ya.ru

Қазіргі уақытта бензоидты емес ароматты көмірсутектер пайдалы электрондық қасиеттері бар жаңа материалдарды синтездеу үшін прекурсорлар ретінде кеңінен қолданылады. Атап айтқанда, ерекше дипольді құрылымы және тұрақтандырылған радикалды иондарды құру үрдісі бар альтернативті емес ароматты көмірсутекті азулен қызықты оптоэлектрондық қасиеттері бар жаңа π -конъюгацияланған жүйелерді алу үшін құрылыс элементі ретінде алдын ала анықталуы керек. Бұл мақалада азулен негізіндегі жаңа донорлы-акцепторлық қосылыстардың бағытталған синтезі және оптикалық қасиеттерін зерттеу қарастырылды. Донорлы-акцепторлық фенилкетонды азулендерін синтездеу үшін бензоилхлоридпен Li₂MnCl₄ қатысуымен тетрагидрофуранда бағытталған ацилдену реакциясы (C₁ және C₃ орындарына) негізгі саты ретінде алғаш рет қолданылғаны көрсетілді. Азуленилкетондарын малонитрилмен Кневенагель конденсациялау арқылы алынған пуш-пульді фенилдициановинилді азулендер пиридиннің қатысуымен диметилсульфоксидте оңай жүретіні (соңғы өнім шығымының жоғарылауымен) анықталды. Фенилдициановинилді азулен қосылыстарының электронды УК-көрінетін спектрлері донорлы азулен сақинасы мен акцепторлы фенилдициановинил тобы арасындағы интенсивті молекулалық заряд алмасуынан туындаған көрінетін аймақта ($\lambda_{\text{max}} = 452$ және 434 нм) күшті сіңіру жолақтарын көрсетті.

Түйін сөздер: азулен; дициановинилденген азулендер; ацилдену; Кневенагель конденсациясы; пуш-пульді молекулалары; оптикалық қасиеттер; молекулалық зарядты тасымалдау.

Synthesis of donor-acceptor compounds based on azulene

N. Merkhatusuly¹, A.N. Iskanderov^{1*},
S.K. Zhokizhanova², B.B. Yerniyazova¹

¹Karaganda University named after
E.A. Buketov, Karaganda, Kazakhstan
²S. Seifullin Kazakh Agrotechnical University,
Astana, Kazakhstan
*E-mail: dr.amantay@ya.ru

At present, non-benzenoid aromatic hydrocarbons are widely used as precursors for the synthesis of new materials with useful electronic properties. In particular, the non-alternative aromatic hydrocarbon azulene with a unique dipole structure and a tendency to form stabilized radical ions should be predetermined as a building block for obtaining new π -conjugated systems with interesting optoelectronic properties. This article discusses the directed synthesis and study of optical properties of new donor-acceptor compounds based on azulene. It was shown that for the synthesis of donor-acceptor phenylketone azulenes, the reaction of directed (to positions C₁ and C₃) acylation with benzoyl chloride in the presence of Li₂MnCl₄ in tetrahydrofuran was used for the first time as a key step. It was found that push-pull phenyldicyanovinyl azulenes obtained by Knoevenagel condensation of azulenyketones with malononitrile flow easily (with an increase in the yield of end products) in the presence of pyridine in dimethyl sulfoxide. Electron UV-visible spectra of phenyldicyanovinyl azulene compounds showed strong absorption bands in the visible region ($\lambda_{\text{max}} = 452$ and 434 nm) caused by intense intramolecular charge transfer between the donor azulene ring and the acceptor phenyldicyanovinyl group.

Keywords: azulene; dicyanovinylated azulenes; nucleophilic acylation; Knoevenagel condensation; push-pull molecules; optical properties; intramolecular charge transfer.



Article (Статья)

Синтез донорно-акцепторных соединений на основе азулена

Н. Мерхатулы¹ , А.Н. Искандеров^{1*} , С.К. Жокижанова² , Б.Б. Ерниязова¹ 

¹Карагандинский университет имени Е.А. Букетова, 28 ул. Университетская, 100028 Караганда, Казахстан

²Агротехнический университет им. С.Сейфулина, 62 пр. Женис, 010000 Астана, Казахстан

*E-mail: dr.amantay@ya.ru

1. Введение

В настоящее время растущий интерес к π -сопряженным производным ароматических соединений ввиду их важности в качестве функциональных материалов для органической оптоэлектроники в значительной степени сосредоточен на синтезе донорно-акцепторных бензоидных и гетероароматических соединений. Однако небензоидные ароматические соединения не нашли своего широкого применения в качестве прекурсоров для синтеза новых материалов с полезными электронными свойствами. К таковым относится небензоидный ароматический углеводород азулен (1). Азулен является уникальным неальтернантным углеводородом, состоящим из конденсированных пяти- и семичленных циклов. Его резонансная структура показана на рисунке 1, который содержит электрически заряженные циклы, приводящие к внутримолекулярному дипольному моменту порядка 1,08 D [1].

Особенная структура азулена вызвала большой интерес в области оптических и электронных исследований [1-3]. Он необычен не только своей полярной природой, но и особенностью энергетического перехода. Азулен имеет небольшую запрещенную зону ВЗМО (высшая занятая молекулярная орбиталь) – НСМО (низшая свободная молекулярная орбиталь). Это связано с его неальтернантной природой, которая индуцирует ВЗМО и НСМО к не зеркальному расположению, тем самым уменьшая взаимное отталкивание между электронами. Как следствие, энергетическая щель ВЗМО – НСМО снижается по сравнению с обычными альтернантными ароматическими соединениями [4]. Азулен дает сильное поглощение, связанное с оптическим переходом $S_0 - S_2$ [5], в

то время как его переход $S_0 - S_1$ дает слабое поглощение в видимом диапазоне, что объясняет его синий цвет [6]. Еще одна особенность азулена заключается в том, что его флуоресценция в основном происходит из состояния S_2 , тогда как переход $S_1 - S_0$ незначителен [7]. Этот характер перехода нарушает правила Каша [2, 7]. Причиной его аномальной флуоресцентной природы является то, что энергетическая щель между состоянием S_1 и S_2 относительно велика (ΔE более 10000 см^{-1}) [8], что приводит к уменьшению скорости перехода от S_2 к состоянию S_1 , в результате чего, излучение от S_2 к S_0 становится доминирующим.

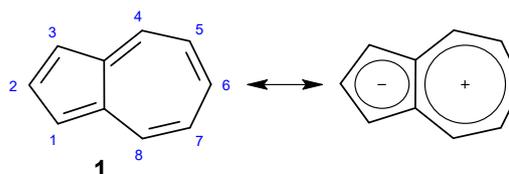


Рисунок 1 – Азулен (1) и его резонансная структура

2. Эксперимент

ИК спектры записывали на Фурье - спектрометре Avatar - 360 (США) в таблетках с KBr. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C регистрировали на спектрометре JeolECA-500 (Япония) [рабочая частота 500.15 МГц] в CDCl₃, внутренний стандарт - ТМС. Спектры поглощения снимали на спектрофотометре Shimadzu UV-1800 (Япония) в дихлорметане (C=10⁻⁴ моль/л). Масс-спектры снимали на хромато-масс-спектрометре Shimadzu GC-MSQP-2010 Ultra (Япония) с ионизацией электронным ударом (энергия ионизации 70 эВ, колонка

GSBP-5MS: 0,25 мкм x 0,25 мм x 30 м, газ-носитель гелий, методика программируемого нагрева от 100 до 300°C, режим сканирования всех целочисленных значений m/z в диапазоне от 15 до 900 со скоростью 5000 а.е.м./сек). Элементный анализ выполняли на автоматическом CHNS-анализаторе EuroVektor EA-3000 (Италия). Температуру плавления определяли на приборе Melting Point M-560 (Швейцария). Для ТСХ использовали пластинки Sorbfil ПТСХ-АФ-УФ (Россия), элюент - гексан, гексан-этилацетат, проявляли насыщенным раствором $KMnO_4$. Для колоночной хроматографии использовали силикагель 60 (Merck).

Исходные азулен (99,5%), NBS (99%), бензоилхлорид (99%), малонитрил ($\geq 99\%$), Li_2MnCl_4 (0,5 М раствор в ТГФ), ДМСО (99,5 %), ТГФ (безводный, $\geq 99,9\%$), пиридин ($\geq 99,0\%$), дихлорметан ($\geq 99,8\%$) производства компании «Sigma-Aldrich» использовали без дополнительной очистки.

1-Бром азулен (2). К раствору 0,1 г (0,78 ммоль) азулена (1) в 3 мл дихлорметана при 0°C в атмосфере аргона добавляли 0,13 г (0,78 ммоль) NBS. Затем реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре. После окончания реакции растворитель отогнали в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент - гексан). Выход 0,11 г (68%), синее масло. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1578-1389 (C=C). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 7,12 т (1H, H⁵, J 9,9 Гц), 7,19 т (1H, H⁷, J 9,8 Гц), 7,29 д (1H, H³, J 4,2 Гц), 7,56 т (1H, H⁶, J 9,8 Гц), 7,80 д (1H, H², J 4,2 Гц), 8,19 д (1H, H⁴, J 9,5 Гц), 8,32 д (1H, H⁸, J 9,8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 104,1, 117,1, 123,4, 123,7, 135,4, 136,1, 137,3, 137,9, 138,8, 140,1. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}, \%$): 206 (43,10) [M]⁺. Найдено, %: C, 57,93; H, 3,37. $C_{10}H_7Br$. Вычислено, %: C, 58,00; H, 3,41.

1,3-Дибром азулен (3). К раствору 0,1 г (0,78 ммоль) азулена (1) в 4 мл дихлорметана при 0°C в атмосфере аргона добавляли 0,26 г (1,56 ммоль) NBS. Затем реакционную смесь перемешивали в течение 30-40 мин при комнатной температуре. После окончания реакции растворитель отогнали в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент - гексан) и перекристаллизацией из дихлорметана. Выход 0,20 г (90%), синие кристаллы, т.пл. 92-93°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1574-1377 (C=C). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 7,28 т (2H, H^{5,7}, J 9,9 Гц), 7,65 т (1H, H⁶, J 9,8 Гц), 7,81 с (1H, H²), 8,30 д (2H, H^{4,8}, J 9,9 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 102,9, 124,2, 135,9, 136,8, 138,4, 140,2. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}, \%$): 284(53,17) [M]⁺. Найдено, %: 41,92; H, 2,07. $C_{10}H_6Br_2$. Вычислено, %: C, 42,00; H, 2,11.

1-Моно(фенилкетон) азулен (4). Раствор 0,1 г (0,78 ммоль) бромазулена (2) в 1 мл ТГФ добавили к суспензии 0,02 г (0,79 ммоль) магния в 2 мл ТГФ в атмосфере аргона. Затем реакционную смесь перемешивали при нагревании в течение 2 ч. Далее полученный реагент Гриньяра прикапали к раствору 0,11 г (0,78 ммоль) бензоилхлорида и Li_2MnCl_4 (0,02 ммоль) в 3 мл ТГФ при 0°C. Затем смесь перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре. После завершения реакции реакционную смесь вылили в 30 мл холодной дистиллированной воды и экстрагировали

дихлорэтаном. Органическую фазу сушили над $MgSO_4$, растворитель отогнали в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент: гексан-этилацетат, 9:1) и перекристаллизацией из дихлорметана. Выход 0,13 г (71%), темно-красные кристаллы, т.пл. 111-112°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1663 (C=O), 1588-1393 (C=C). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 7,30 д (1H, H³, J 4,15 Гц), 7,48-7,52 м (2H_{аром}), 7,55 т (1H, H⁷, J 9,8 Гц), 7,56 т (1H, H⁵, J 9,8 Гц), 7,64 т (1H, H⁶, J 9,8 Гц), 7,83-7,86 м (3H_{аром}), 8,08 д (1H, H², J 4,15 Гц), 8,52 д (1H, H⁴, J 9,8 Гц), 9,75 д (1H, H⁸, J 9,8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 117,77, 125,03, 127,65, 128,21, 129,26, 129,69, 131,27, 138,69, 139,28, 139,74, 141,39, 141,66, 142,72, 145,36, 193,07 (COPh). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}, \%$): 232 (55,00) [M]⁺. Найдено, %: C 87,99; H5,19. $C_{17}H_{12}O$. Вычислено, %: C 87,90; H5,21.

1,3-Бис(фенилкетон) азулен (5). Раствор 0,1 г (0,78 ммоль) дибромазулена (3) в 1 мл ТГФ добавили к суспензии 0,04 г (1,58 ммоль) магния в 4 мл ТГФ в атмосфере аргона. Затем реакционную смесь перемешивали при нагревании в течение 2 ч. Далее полученный реагент Гриньяра прикапали к раствору 0,22 г (1,56 ммоль) бензоилхлорида и Li_2MnCl_4 (0,04 ммоль) в 4 мл ТГФ при 0°C. Затем смесь перемешивали в течение 1,5 ч при комнатной температуре. После завершения реакции реакционную смесь вылили в 40 мл холодной дистиллированной воды и экстрагировали дихлорэтаном. Органическую фазу сушили над $MgSO_4$, растворитель отогнали в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент: гексан-этилацетат, 9:1) и перекристаллизацией из дихлорметана. Выход 0,16 г (60%), темно-красные кристаллы, т.пл. 174-175°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1624 (C=O), 1508-1388 (C=C). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 7,45-7,48 м (3H_{аром}), 7,53-7,56 м (3H_{аром}), 7,83 уш.д (4H_{аром}, J 8,5 Гц), 7,90 т (2H, H^{5,7}, J 9,8 Гц), 8,10 т (1H, H⁶, J 9,8 Гц), 8,24 с (1H, H²), 9,85 д (2H, H^{4,8}, J 9,8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 124,02, 128,42, 129,74, 131,96, 132,50, 136,01, 140,45, 140,85, 142,09, 145,21, 146,95, 193,05 (COPh). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}, \%$): 336 (63,05) [M]⁺. Найдено, %: C 85,62; H 4,75. $C_{24}H_{16}O_2$. Вычислено, %: C 85,69; H 4,79.

1-Моно(фенилдициановинил) азулен (6). К раствору 0,2 г (0,86 ммоль) кетона (4) в 2 мл ДМСО при комнатной температуре в атмосфере аргона прибавляли раствор 0,1 г (1,5 ммоль) малонитрила в 1 мл пиридина. Затем реакционную смесь перемешивали в течение 8 ч при температуре 107-110°C. После окончания реакции ДМСО и пиридин отогнали в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент: гексан-этилацетат, 9:1) и перекристаллизацией из дихлорметана. Выход 0,17 г (71%), красные кристаллы, т.пл. 149-150°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2216 (CN), 1508-1365 (C=C). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 7,33 д (1H, H³, J 4,15 Гц), 7,47-7,54 м (3H_{аром}), 7,60-7,63 м (2H_{аром}), 7,66 т (2H, H^{5,7}, J 9,8 Гц), 8,01 т (1H, H⁶, J 9,8 Гц), 8,07 д (1H, H², J 4,15 Гц), 8,10 д (1H, H⁴, J 9,8 Гц), 8,15 д (1H, H⁸, J 9,8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 116,08, 117,11, 120,05, 121,18, 125,25, 130,84, 131,21, 132,85, 136,55, 141,17, 142,60, 145,49, 146,79, 151,18, 168,38. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}, \%$): 280 (78,12) [M]⁺. Найдено, %:

C 85,61; H 4,27; N 9,89. C₂₀H₁₂N₂. Вычислено, %: C 85,69; H 4,31; N 9,99.

1,3-Бис(фенилдициановинил) азулен(7). К раствору 0,2 г (0,6 ммоль) дикетона (5) в 2 мл ДМСО при комнатной температуре в атмосфере аргона прибавляли раствор 0,2 г (3 ммоль) малонитрила в 2 мл пиридина. Затем реакционную смесь перемешивали в течение 10 ч при температуре 107-110°C. После окончания реакции ДМСО и пиридин отогнали в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент: гексан-этилацетат, 9:1) и перекристаллизацией из дихлорметана. Выход 0,18 г (70%), красные кристаллы, т.пл. 238-239°C. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2218 (CN), 1504-1361 (C=C). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 7,49-7,55 м (8H_{аром}), 7,61-7,64 м (2H_{аром}), 7,68 т (2H, H^{5,7}, J 9,8 Гц), 8,03 т (1H, H⁶, J 9,8 Гц), 8,07 с (1H, H²), 8,15 д (2H, H^{4,8}, J 9,8 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 114,06, 115,10, 124,05, 125,19, 129,35, 130,84, 131,21, 133,35, 136,55, 139,17, 142,70, 143,39, 144,79, 147,02, 155,18, 167,98. Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 432 (75,10) [M]⁺. Найдено, %: 83,41; H, 3,71; N, 12,86, C₃₀H₁₆N₄. Вычислено, %: C, 83,32; H, 3,73; N, 12,95.

3. Результаты и обсуждение

В этой статье мы сообщаем о результатах синтеза и исследования оптических свойств новых донорно-

акцепторных фенилкетонных и фенилдициановинильных азуленов для дальнейшего использования в качестве push-пульных хромофоров в устройствах органической электроники.

Для синтеза фенилкетонных азуленов в качестве ключевой стадии использовали реакцию ацилирования. Как показано на схеме (рисунок 2), взаимодействие азулена (1) с одним или двумя эквивалентами N-бромсукцинимид (NBS) в дихлорметане региоселективно приводит к получению 1-моно- и 1,3-дибромазуленов (2) и (3) с выходами 68 и 90%, которые затем вступают в реакцию с бензоилхлоридом в условиях нуклеофильного замещения (т.е. через получение соответствующих реактивов Гриньяра) в присутствии катализатора Li₂MnCl₄ [9, 10], с образованием 1-моно- и 1,3-бис(фенилкетон) азуленов (4) и (5), в виде темно-красных кристаллов с выходами 71 и 95% соответственно.

Синтез фенилдициановинильных азуленов осуществили по схеме, показанной на рисунке 3, где применили конденсацию Кнёвенагеля. Как видно из схемы, кетоны (4) и (5) вступают в конденсацию с малонитрилом в присутствии пиридина в ДМСО с образованием push-пульных 1-моно- и 1,3-бис(фенилдициановинил)азуленов (6) и (7), в виде красных кристаллов с выходами 71 и 60% соответственно.

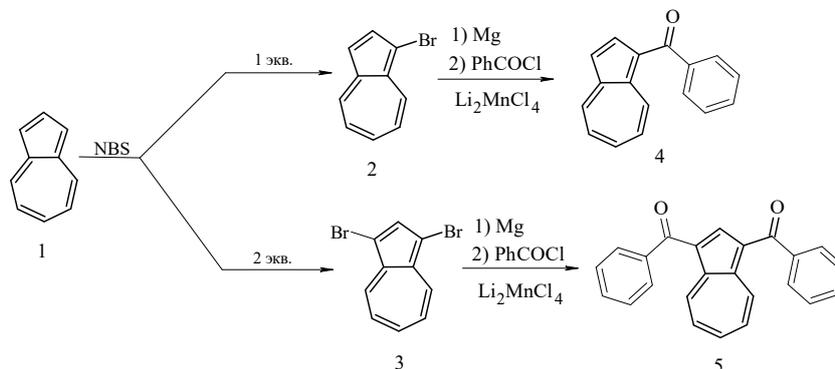


Рисунок 2 – Синтез фенилкетонных азуленов (4) и (5)

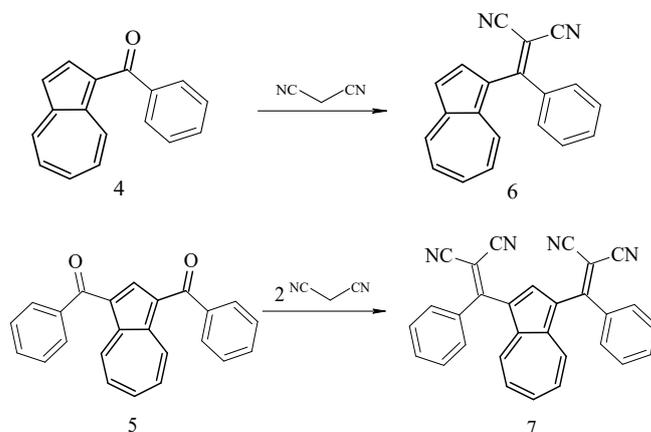


Рисунок 3 – Синтез фенилдициановинильных азуленов (6) и (7)

Для исследования оптических свойств полученных соединений проводили анализ азуленов (4-7) с помощью абсорбционной спектрофотометрии в УФ и видимой области.

УФ/вид спектры (4) и (5) показали максимумы поглощения при $\lambda=380$ и 381 нм соответственно (таблица 1, рисунок 5). В спектрах (6) и (7) наблюдались сильные

полосы поглощения в видимой области с $\lambda_{\text{макс}} = 452$ и 434 нм соответственно (таблица 1, рисунок 6), вызванные интенсивным внутримолекулярным переносом заряда (ВПЗ) между азуленовым кольцом и фенилдициановинильной группой (донорно-акцепторное взаимодействие), как продемонстрировано на резонансных структурах (рисунок 4).

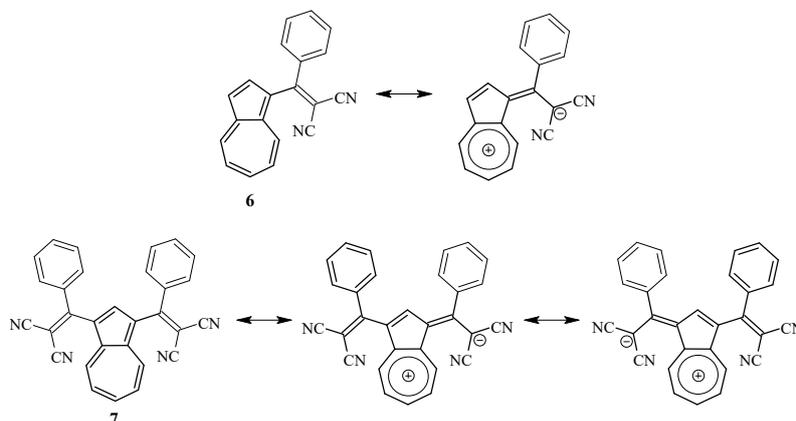


Рисунок 4 – Резонансные структуры фенилдициановинильных азуленов (6) и (7)

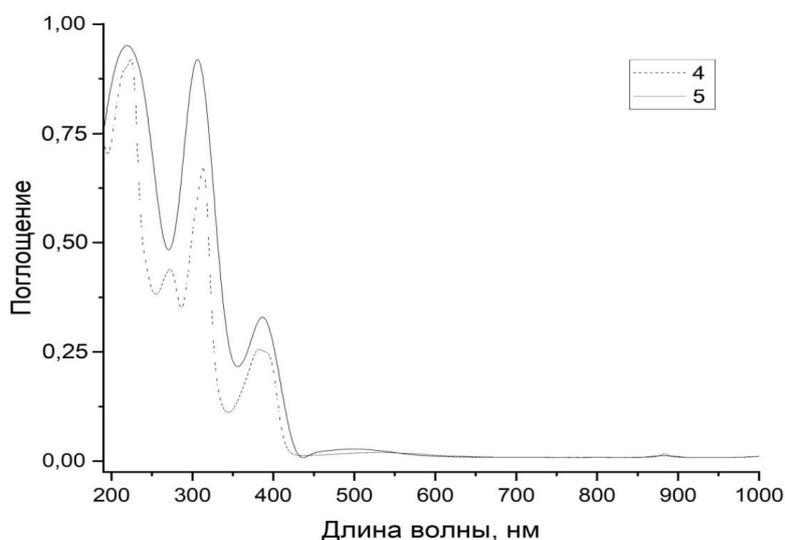


Рисунок 5 – Спектры поглощения фенилкетонных азуленов (4) и (5) в дихлорметане

Таблица 1 – Данные по поглощению УФ/видимого света для азуленов (4-7)

Соединение	Растворитель	C, моль/л	λ_{abs} , нм	ϵ , $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
4	дихлорметан	10^{-4}	380	2975
5	дихлорметан	10^{-4}	381	3364
6	дихлорметан	10^{-4}	452	6591
7	дихлорметан	10^{-4}	434	8186

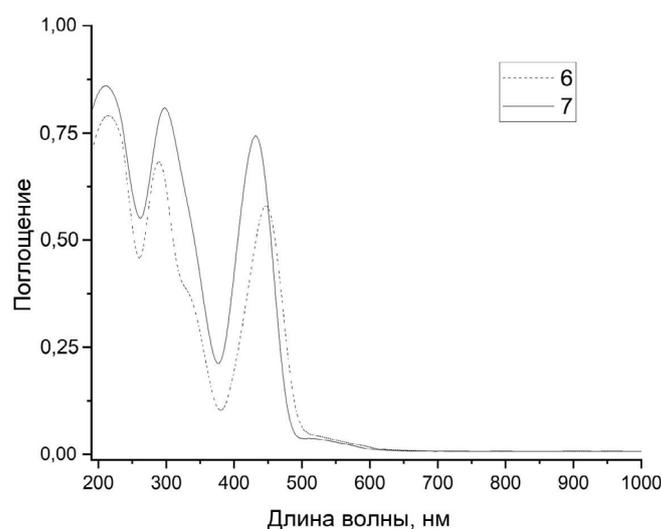


Рисунок 6 – Спектры поглощения фенилдициановинильных азуленов (6) и (7) в дихлорметане

4. Заключение

Ацилированием азулена бензоилхлоридом в условиях нуклеофильного замещения (путем получения промежуточных 1-моно- и 1,3-дибромазуленов и их магнийорганических производных) синтезированы с высокими выходами донорно-акцепторные 1-моно- и 1,3-бис(фенилкетон) азулены. Кроме того, конденсацией Кнэвенегеля азуленилкетон с малонитрилом синтезированы пуш-пульные 1-моно- и 1,3-бис(фенилдициановинил) азулены. Выявлены интенсивные полосы поглощения ВПЗ в видимой области у пуш-пульных фенилдициановинильных азуленов с максимумами при 452 и 434 нм.

Литература

- 1 Lopez-Alled C.M., Park S.J., Lee D.J., Murfin L.C., Kociok-Kohn G., et al. Azulene-based fluorescent chemosensor for adenosine diphosphate // *Chemical Communications*. – 2021. – Vol.57. – P.10608-10611.
- 2 Ou L., Zhou Y., Wu B., Zhu L. The unusual physicochemical properties of azulene and azulene-based compounds // *Chinese Chemical Letters*. – 2019. – Vol.30. – P.1903-1907.
- 3 Xin H., Hou B., Gao X. Azulene-based π -functional materials: design, synthesis, and applications // *Accounts of Chemical Research*. – 2021. – Vol.54. – P.1737-1753.
- 4 Puodziukynaite E., Wang H.W., Lawrence J. Azulene methacrylate poly-421 mers: synthesis, electronic properties, and solar cell fabrication // *Journal of the American Chemical Society*. – 2014. – Vol.136. – P.11043-11049.
- 5 Korichi H., Zouchoune F., Zendaoui S.M., et al. The coordination chemistry of azulene: a comprehensive DFT investigation // *Organometallics*. – 2010. – Vol.29. – P.1693-1706.

Благодарности

Спектральные исследования (спектры ЯМР и ИК-спектры) выполнены с использованием оборудования Международного научно-производственного холдинга «Фитохимия» (г. Караганда, Казахстан), масс-спектрометрический и элементный анализ выполнен с применением оборудования Карлова Университета (г. Прага, Чехия).

Данная работа выполнена в рамках гранта (ИРН проекта AP15473272), финансируемого Комитетом науки Министерства науки и высшего образования РК.

- 6 Shevyakov S.V., Li H.R., Muthyala R. Orbital control of the color and excited state properties of formylated and fluorinated derivatives of azulene // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2003. – Vol.107. – P.3295-3299.
- 7 Myahkostupov M., Pagba C.V., Gundlach L., Piotrowiak P. Vibrational state dependence of interfacial electron transfer: hot electron injection from the S1 state of azulene into TiO2 nanoparticles // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – Vol.117. – P.20485-20493.
- 8 Itoh T. Fluorescence and phosphorescence from higher excited states of organic molecules // *Chemical Reviews*. – 2012. – Vol.112. – P.4541-4568.
- 9 Патент РФ № 2 624 820 С2. Донорно-акцепторные сопряженные молекулы и способ их получения: Лупоносов Ю.Н., Пономаренко С.А. / от 07.07.2017.
- 10 Касаткин А.Н., Цыпышев О.Ю., Романова Т.Ю., Толстикова Г.А. Органические производные марганца(II) в органическом синтезе // *Успехи химии*. – 1992. – Т.61(5). – С.978-1001.

References

- 1 Lopez-Alled CM, Park SJ, Lee DJ, Murfin LC, Kociok-Kohn G, et al. (2021) *Chem Commun* 57:10608-10611. <https://doi.org/10.1039/d1cc04122c>
- 2 Ou L, Zhou Y, Wu B, Zhu L (2019) *Chinese Chem Lett* 30:1903-1907. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2019.08.015>
- 3 Xin H, Hou B, Gao X (2021) *Accounts Chem Res* 54:1737-1753. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00893>
- 4 Puodziukynaite E, Wang HW, Lawrence JJ (2014) *Am Chem Soc* 136:11043-11049. <https://doi.org/10.1021/ja504670k>
- 5 Korichi H, Zouchoune F, Zendaoui SM, Zouchoune B, Saillard JY (2010) *Organometallics* 29:1693-1706. <https://doi.org/10.1021/om901089z>
- 6 Shevyakov SV, Li HR, Muthyala R (2003) *J Phys Chem A* 107:3295-3299. <https://doi.org/10.1021/jp021605f>
- 7 Myahkostupov M, Pagba CV, Gundlach L, Piotrowiak P (2013) *J Phys Chem C* 117:20485-20493. <https://doi.org/10.1021/jp406662n>
- 8 Itoh T (2012) *Chem Rev* 112:4541-4568. <https://doi.org/10.1021/cr200166m>
- 9 (2017) Patent of the Russian Federation No. 2 624 820 C2. Luponosov YuN, Ponomarenko SA, dated 07.07.2017.
- 10 Kasatkin AN, Tsypyshev OY, Romanova TY, Tolstikov GA (1992) *Rus Chem Rev C* 61(5):978-1001. <https://doi.org/10.1070/RC1992v061n05ABEH000961>