

Синтез и оптические свойства флуорен-азуленовых π -сопряженных полимеров

Н. Мерхатулы¹, А.Н. Искандеров¹,
С.Б. Абеуова^{2*}, А.Н. Искандеров¹,
С.К. Жокижанова³, Б.Б. Ерниязова¹

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

²Международный университет «Астана»,
г. Астана, Казахстан

³Агротехнический университет им.
С.Сейфулина, г. Астана, Казахстан

*E-mail: saltanat_abeuova@aiu.edu.kz

Неальтернантный ароматический углеводород азулен как потенциальный строительный блок для создания новых полимерных сопряженных материалов привлекает все больше внимания благодаря своей уникальной химической структуре, оптическим и физико-химическим свойствам. Взаимодействием 1,3-дибромоазулена или 2,7-бис(3-бромазулен-1-ил)-9,9-дигексил-9Н-флуорен с 2,2'-(9,9-дигексилфлуорен-2,7-диил)бис(1,3,2-диоксаборолан) в условиях реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияуры были синтезированы флуорен-азуленовые сопряженные полимеры: поли[2,7-(9,9-дигексилфлуоренил)-альт-(1',3'-азуленил)] **3** и поли[1,3-бис(9',9'-дигексилфлуорен-2'-ил)азуленил]-альт-[1'',3''-азуленил] **5**. Фотофизические и термические свойства полученных флуорен-азуленовых полимеров охарактеризованы UF-Vis и флуоресцентной спектроскопией, а также методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии. Установлено, что полимеры **3** и **5** не излучают в нейтральном состоянии в различных органических растворителях. Однако они становятся флуоресцентными при добавлении трифторуксусной кислоты в тетрагидрофуране. «Включение» флуоресценции у протонированных азуленовых сополимеров **3-H⁺** и **5-H⁺** происходит за счет образования бл-электронного ароматического катиона азулена, который изменяет общий электронный характер, в частности уровни фронтальных молекулярных орбиталей ВЗМО и НСМО, а затем и ширину запрещенной зоны.

Полученные результаты демонстрируют, что включение азуленовых структурных звеньев в сопряженный полимерный остов имеет большой потенциал для разработки новых протонных органических функциональных материалов.

Ключевые слова: азулен; сопряженные флуорен-азулены; азуленовые полимеры; кросс-сочетание Сузуки; неальтернантные углеводороды; спектры поглощения; флуоресценция; функциональные материалы.

Флуорен-азуленді π -қосарланған полимерлердің синтезі және оптикалық қасиеттері

Н. Мерхатулы¹, А.Н. Искандеров¹,
С.Б. Абеуова^{2*}, А.Н. Искандеров¹,
С.К. Жокижанова³, Б.Б. Ерниязова¹

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

²«Астана» Халықаралық университеті,
Астана қ., Қазақстан

³С.Сейфуллин атындағы Қазақ
агротехникалық зерттеу университеті,
Астана қ., Қазақстан

*E-mail: saltanat_abeuova@aiu.edu.kz

Альтернантты емес ароматты көмірсүтек азулен потенциалды құрылыс модулі ретінде жаңа полимерлі қосарланған материалдарды жасау үшін оның бірегей химиялық құрылымына, оптикалық және физико-химиялық қасиеттеріне байланысты көбірек назар аудартады. 1,3-Дибромоазулен немесе 2,7-бис(3-бромазулен-1-ил)-9,9-дигексил-9Н-флуореннің Сузуки-Мияураның кросс-бірігу реакциясы жағдайында азуленді қосарланған полимерлер синтезделді: поли[2,7-(9,9-дигексилфлуоренил)-альт-(1',3'-азуленил)] **3** және поли[1,3-бис(9',9'-дигексилфлуорен-2'-ил)азуленил]-альт-[1'',3''-азуленил] **5**. Алынған флуорен-азуленді полимерлердің фотофизикалық және термиялық қасиеттері UF-Vis және флуоресценциялық спектроскопия, сонымен қатар термогравиметриялық талдау және дифференциалды сканерлеу калориметриясы арқылы сипатталды. **3** және **5** полимерлер бейтарап күйде әртүрлі органикалық еріткіштерде сәуле шығармайтыны анықталды. Алайда, олар тетрагидрофуранда үшфорсірке қышқылын қосқанда флуоресцентті болды. Протондалған **3-H⁺** және **5-H⁺** азуленді полимерлердегі флуоресценцияның «қосылуы» азуленнің бл-электронды ароматты катионының түзілуіне байланысты пайда болады, ол жалпы электронды сипатты, атап айтқанда, фронтальды НОМО және LUMO молекулалық орбитальдардың деңгейлерін содан кейін тыйым салынған жолақ аралығын өзгертеді.

Алынған нәтижелер, қосарланған полимерлі қаңғаға азулен құрылымды буындардың қосылуы жаңа протонды органикалық функционалдық материалдарды өңдеуде үлкен потенциалға ие екенін көрсетеді.

Түйін сөздер: азулен; қосарланған флуорен-азулендер; азуленді полимерлер; Сузуки кросс-бірігу; альтернативті емес көмірсүтектер; абсорбциялық спектрлер; флуоресценция; функционалдық материалдар.

Synthesis and optical properties of fluorene-azulene π -conjugated polymers

N. Merkhately¹, A.N. Iskanderov¹,
S.B. Abeuova^{2*}, A.N. Iskanderov¹,
S.K. Zhokizhanova³, B.B. Yerniyazova¹

¹Karaganda Buketov University,
Karaganda, Kazakhstan

²Astana International University,
Astana, Kazakhstan

³S.Seifullin Kazakh Agrotechnical Research
University, Astana, Kazakhstan

*E-mail: saltanat_abeuova@aiu.edu.kz

The non-alternant aromatic hydrocarbon azulene as a potential building block for the creation of new polymer conjugated materials is attracting more and more attention due to its unique chemical structure, optical and physico-chemical properties. The azulene conjugated polymers were synthesized by the interaction of 1,3-dibromoazulene or 2,7-bis(3-bromoazulene-1-yl)-9,9-dihexyl-9H-fluorene with 2,2'-(9,9-dihexylfluorene-2,7-diyl)bis(1,3,2-dioxaborolan) under the conditions of the Suzuki cross-coupling reaction: poly[2,7-(9,9-dihexylfluorenyl)-alt-(1',3'-azulenyl)] **3** and poly[1,3-bis(9',9'-dihexylfluorene-2'-yl)azulenyl]-alt-[1'',3''-azulenyl] **5**. The photophysical and thermal properties of the obtained fluorene-azulene polymers were characterized by UF-Vis and fluorescence spectroscopy, as well as methods of thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. It was found that polymers **3** and **5** do not emit in a neutral state in various organic solvents. However, they become fluorescent on treatment with trifluoroacetic acid in tetrahydrofuran. The "activation" of fluorescence in protonated azulene copolymers **3-H⁺** and **5-H⁺** occurs due to the formation of the 6 π -electron aromatic azulene cation, which changes the overall electronic character, in particular, the levels of the frontal molecular orbitals of the HOMO and LUMO, and then the band gap.

The obtained results demonstrate that the inclusion of azulene structural units in the conjugated polymer structure has great potential for the development of new protonic organic functional materials.

Keywords: azulene; conjugated fluorene-azulenes; azulene polymers; Suzuki cross-coupling; non-alternant hydrocarbons; absorption spectra; fluorescence; functional materials.



Синтез и оптические свойства флуорен-азуленовых π-сопряженных полимеров

Н. Мерхатулы¹, Аблайхан Н. Искандеров¹, С.Б. Абеуова^{2*}, Амантай Н. Искандеров¹, С.К. Жокижанова³, Б.Б.Ерниязова¹

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

²Международный университет «Астана», пр. Кабанбай Батыра, 8, г. Астана, 020000, Казахстан

³Агротехнический университет им. С.Сейфулина, пр. Женис, 62, г. Астана, 010000, Казахстан

*E-mail: saltanat_abeuova@aiu.edu.kz

1. Введение

Азулен, как неальтернантный ароматический углеводород с красивым темно-синим цветом, был предметом многих научных исследований в течение последних нескольких десятилетий [1-12]. Такой интерес вызван из-за его необычной электронной структуры и аномальных фотофизических свойств, включая образование поляризованного строения с дипольным моментом порядка 1,08 D [13] и необычной анти-Каша флуоресценции $S_2 \rightarrow S_0$ [14-21].

На сегодняшний день азулену уделяется большое внимание в различных областях исследования органических функциональных материалов, таких как проводящие полимеры, оптоэлектронные молекулярные переключатели, полевые транзисторы (OFETs), свето-излучающие диоды (OLED), солнечные элементы (OSCs), нелинейно-оптические (NLO) и другие материалы [22-33].

В литературе описаны ряд работ по синтезу азуленсодержащих полимеров. Так, о полученном полиазулене впервые сообщил Kihara [34]. Несколько лет спустя Lai с сотрудниками сообщили о новом методе синтеза электропроводящего 1,3-полиазулена [35]. Та же исследовательская группа впоследствии сообщила о синтезе серии высокопроводящих азуленовых сопряженных полимеров [36,37].

В отличие от других конденсированных ароматических соединений азулен демонстрирует аномальную флуоресценцию из состояния S_2 и лишь слабую флуоресценцию $S_1 \rightarrow S_0$ [38]. Это связано с большой энергетической щелью между состояниями S_1 и S_2 , а также

наличием быстрой безызлучательной релаксации из состояния S_1 в основное состояние, приводящий к слабой $S_1 \rightarrow S_0$ флуоресценции [39].

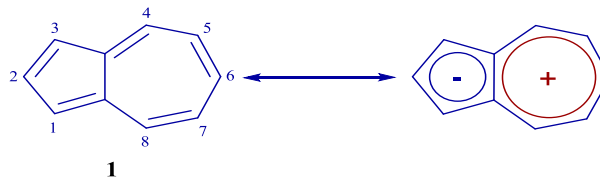


Рисунок 1 – Азулен 1 и его поляризованная резонансная структура

Строение азулена (рисунок 1) можно рассматривать как катион тропилия, конденсированный с циклопентадиенильным анионом. Богатый электронами циклопентадиенильный анион позволяет азулену легко подвергаться электрофильному замещению у C_1 или C_3 в пятичленном цикле с образованием стабилизированного ароматического иона азулена с 6π-электронами. Сообщалось, что образование структуры тропилия в ряде производных азулена приводит к интересным электрохимическим и электрохромным свойствам [40-43]. Отсюда следует, что такое доступное химическое превращение азуленсодержащих полимеров, приводящее к образованию стабильных ионов, можно использовать для настройки общих физических свойств сопряженных полимеров, как например, «включение» флуоресценции или изменение электропроводности и т.д. Кроме того, азулен может легко терять один электрон при окислении с образованием катион-радикала, в котором катионная часть существует в

виде ароматического иона тропилия. Также известно, что азулен имеет относительно низкий окислительный потенциал и легче окисляется, чем большинство распространенных ароматических углеводородов [44,45].

Таким образом, ожидается, что сопряженные полимеры на основе азулена легко вступят в кислотно-основную и окислительно-восстановительную реакции с образованием азуленильных катионов/катион-радикалов и потенциально могут функционировать как эффективные оптоэлектронные материалы.

Здесь мы сообщаем о синтезе двух флуорен-азуленовых сопряженных полимеров: поли[2,7-(9,9-дигексилфлуоренил)-альт-(1',3'-азуленил)] **3** и поли[1,3-бис(9',9'-дигексилфлуорен-2'-ил)азуленил]-альт-[1'',3''-азуленил] **5**, посредством реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияуры с использованием $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ в качестве катализатора. Такая молекулярная конструкция использует как дипольный момент азуленового звена, так и особенность приобретения и потери протонов в электронодонорном пятичленном кольце азулена. Ориентация азуленовых звеньев в сопряженном полимере **3** была случайной, а закрепление азуленовых фрагментов к 2,7-флуореновому звену делает структуру полимера **5** более регулярной. В работе были изучены оптические свойства полученных полимеров, а также их физико-химические свойства в протонированном состоянии. Показано, что синтезированные полимеры **3** и **5** нефлуоресцируют в органических растворителях в нейтральном состоянии, но протонирование трифторуксусной кислотой в тетрагидрофуране приводит к «включению» флуоресценции.

2. Эксперимент

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре ECA-500 МГц (Jeol, Япония) в CDCl_3 при комнатной температуре с использованием тетраметилсилана (ТМС) в качестве внутреннего стандарта. Рабочие частоты ЯМР-спектрометра составляли 500,15 МГц (^1H) и 100,61 МГц (^{13}C). ИК спектры записывали на Фурье-спектрометре Avatar-360 (Nicolet Instrument Corporation, США) в таблетках с KBr. Масс-спектры (EI, MALDI-FT) снимали на масс-спектрометре LTQ FT Ultra (Thermo Fisher Scientific, США). Элементный анализ выполняли на элементном анализаторе EA-3000 (Eurovector, S.p.A., Италия). Спектры поглощения снимали на спектрофотометре UV-1800 (Shimadzu, Япония). Спектры флуоресценции регистрировали на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Agilent, США). Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на приборе TGA Q500 в токе сухого азота со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, нагрев от комнатной температуры до 500°C . ДСК анализ (дифференциальная сканирующая калориметрия) проводили на приборе DSC Q2000 в токе сухого азота со скоростью нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$, нагревая от комнатной температуры до 300°C . Измерения с помощью гель-проникающей хроматографии (ГПХ)

проводили на приборе PL-GPC 220 (Agilent, США) с использованием узкополидисперсного полистирола в качестве стандарта и 1,2,4-трихлорбензола или тетрагидрофурана в качестве элюента. Температуру плавления измеряли на приборе Melting Point M-560.

Азулен (99,5%), 2,2'-(9,9-дигексилфлуорен-2,7-диил)бис(1,3,2-диоксаборолан) (99,6%), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (99,8%), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (99,8%), $\text{P}(\text{o-tol})_3$ (99%), Et_4NOH (99%), TFA (99,6%), THF (99,9%), а также другие реагенты и растворители были приобретены у компании «Sigma-Aldrich» и использованы без дополнительной очистки. 1,3-Дибромазулен **2** синтезирован по литературной методике [46].

Поли[2,7-(9,9-дигексилфлуоренил)-альт-(1',3'-азуленил)] 3. К смеси 1,3-дибромазулена **2** (177 мг, 0,62 ммоль) и 2,2'-(9,9-дигексилфлуорен-2,7-диил)бис(1,3,2-диоксаборолан) (304 мг, 0,62 ммоль) в толуоле (50 мл) добавляли $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (17 мг, 0,02 ммоль), $\text{P}(\text{o-tol})_3$ (13 мг, 0,04 ммоль) и Et_4NOH (2 мл) в атмосфере аргона. Смесь перемешивали при 85°C в течение 25 ч. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры добавляли хлороформ (100 мл) и смесь промывали водой. Органическую фазу концентрировали до 10 мл и по каплям добавляли в метанол (300 мл). Темно-оранжевый осадок отфильтровывали и полученное твердое вещество подвергали экстракции в аппарате Сокслета последовательно метанолом, ацетоном, гексаном и дихлорметаном для удаления олигомеров и примесей. Остаток затем экстрагировали хлороформом и снова осаждали из метанола, затем фильтровали, промывали метанолом и сушили в вакууме с получением темно-оранжевого твердого вещества (250 мг, выход 65%). Анал. расчет для $(\text{C}_{35}\text{H}_{38})_n$: C 91.63; H 8.32; Найденный: C 91.15; H 8.58. $M_n = 9.80$ kDa; PDI = 1.65. ^1H ЯМР: δ 8.63 (м, 2H), 8.30-8.38 (м, 1H), 7.37-7.91 (м, 7H), 7.13-7.16 (м, 2H), 2.11 (м, 4H), 0.78-1.16 (уш, м, 22H). ^{13}C ЯМР: δ 151.9, 140.0, 139.5, 138.1, 137.7, 137.4, 136.8, 131.8, 129.2, 124.8, 123.8, 120.3, 55.7, 40.9, 32.0, 30.2, 24.5, 23.0, 14.4. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2921, 2851, 1567, 1547, 1453, 1406, 1376, 1241, 888, 850, 817, 750, 722, 680, 649, 561, 552, 546, 538.

2,7-Бис(3-бромазулен-1-ил)-9,9-дигексил-9H-флуорен 4. К смеси 1,3-дибромазулена **2** (200 мг, 0,70 ммоль) и 2,2'-(9,9-дигексилфлуорен-2,7-диил)бис(1,3,2-диоксаборолан) (137 мг, 0,28 ммоль) в THF (8 мл) добавляли $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (23 мг, 0,02 ммоль) и Ag_2CO_3 (220 мг, 0,8 ммоль) в атмосфере аргона. Смесь перемешивали при 75°C в течение 18 ч, а затем охлаждали до комнатной температуры. Добавляли воду (100 мл), а затем экстрагировали дихлорметаном (3×50 мл). Объединенные органические экстракты сушили, упаривали и окончательно очищали колоночной хроматографией на силикагеле с использованием PE/DCM (20:1) с получением темно-коричневого продукта (446 мг, выход 85%). Т.пл. $175\text{--}178^\circ\text{C}$. HRMS (MALDI-TOF) расчет C_{12}H_8 $[\text{M}+\text{H}]^+$: 743.2514, найденный 745.4. ^1H ЯМР: δ 8.33 (д, $J = 10.1$ Гц, 4H), 7.84 (д, $J = 7.7$ Гц, 2H), 7.81 (с, 2H), 7.70-7.61 (уш, м, 2H), 7.55 (д, $J = 10.1$ Гц, 4H), 7.37 (с,

4Н), 2.10 (д, $J = 7.0$ Гц, 4Н), 1.10 (с, 18Н), 0.80 (т, $J = 6.7$ Гц, 4Н). ^{13}C ЯМР: δ 152.02, 151.51, 144.31, 140.68, 138.70, 134.56, 127.89, 127.27, 125.28, 123.11, 120.41, 119.20, 55.65, 40.36, 31.86, 30.02, 29.27, 23.96, 22.70, 14.15. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2923, 2852, 1716, 1575, 1542, 1464, 1393, 1241, 971.

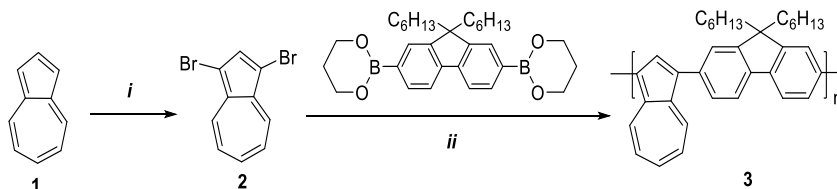
Поли[1,3-бис(9',9'-дигексилфлуорен-2'-ил)азуленил]-альт-[1'',3''-азуленил] 5. К смеси соединения **4** (462 мг, 0,62 ммоль) и 2,2'-(9,9-дигексилфлуорен-2,7-диил)бис(1,3,2-диоксаборолан) (345 мг, 0,62 ммоль) в толуоле (50 мл) добавляли $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (17 мг, 0,02 ммоль), $\text{P}(\text{o-tol})_3$ (13 мг, 0,04 ммоль) и Et_4NOH (2 мл) в атмосфере аргона. Смесь перемешивали при 85°C в течение 12 ч. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры добавляли хлороформ (100 мл) и смесь промывали водой. Органическую фазу концентрировали до 10 мл и по каплям добавляли в метанол (300 мл). Темно-оранжевый осадок отфильтровывали и полученное твердое вещество подвергали экстракции в аппарате Сокслета последовательно метанолом, ацетоном, гексаном и дихлорметаном для удаления олигомеров и примесей. Остаток затем экстрагировали хлороформом и снова осаждали из метанола, затем фильтровали, промывали метанолом и сушили в вакууме с получением темно-оранжевого твердого вещества (200 мг, выход 60%). Анал. расчет для $(\text{C}_{70}\text{H}_{76})_n$: С 90.99; Н 9.01; Найденный: С 89.88; Н 8.78. $M_n = 52.7$ kDa; PDI = 1.58. ^1H ЯМР: δ 8.20–8.38

(м, 2Н), 7.84–7.98 (м, 2Н), 7.72–7.82 (м, 2Н), 7.63–7.71 (м, 2Н), 7.57–7.62 (м, 2Н), 7.35–7.49 (м, 2Н), 2.03 (уш,м, 4Н), 1.08 (уш,м, 18Н), 0.72–0.78 (м, 4Н). ^{13}C ЯМР: δ 151.5, 140.1, 139.6, 137.3, 137.6, 136.5, 136.5, 131.6, 129.4, 124.7, 123.6, 120.5, 55.5, 40.7, 32.5, 30.5, 29.6, 29.7, 24.5, 23.1, 14.2. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2921, 2851, 1567, 1547, 1453, 1406, 1376, 1241, 888, 850, 817, 750, 722, 680, 649, 561, 552, 549.

3. Результаты и обсуждение

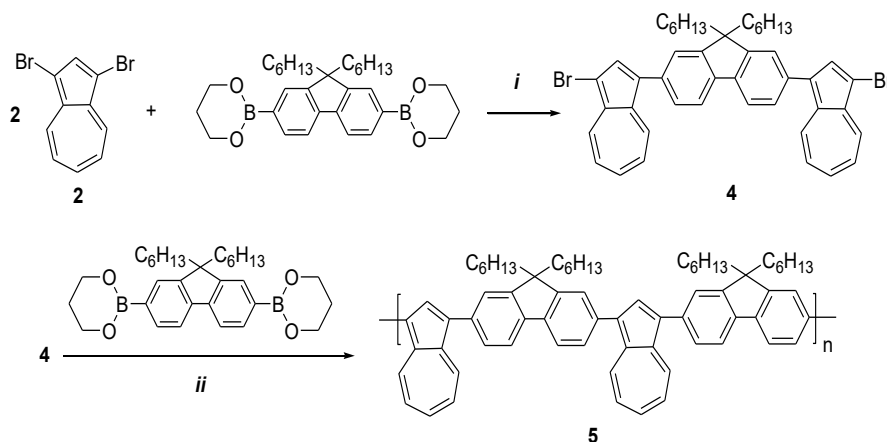
Пути синтеза, ведущие к азуленовым сопряженным полимерам **3** и **5**, показаны на схемах 1 и 2. Как видно из схемы 1, ключевой мономер 1,3-дигебромазулен **2** был получен по методике, описанной ранее [46]. Затем реакция кросс-сочетания Сузуки—Мияуры между дигебромидом **2** и 2,2'-(9,9-дигексилфлуорен-2,7-диил)бис(1,3,2-диоксаборолан) в толуоле в присутствии $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{P}(\text{o-tol})_3$ в качестве катализатора дает полимер **3** с выходом 65%.

Другой ключевой мономер 2,7-бис(3-бромазулен-1-ил)-9,9-дигексил-9Н-флуорен **4** (схема 2) был получен с выходом 85% реакцией кросс-сочетания дигебромазулена **2** с 2,2'-(9,9-дигексилфлуорен-2,7-диил)бис(1,3,2-диоксаборолан). Аналогичным образом, реакция Сузуки между **4** и 2,2'-(9,9-дигексилфлуорен-2,7-диил)бис(1,3,2-диоксаборолан) приводит к полимеру **5** с более регулярной структурой с выходом 60% (схема 2).



Условия реакции: (i) NBS, дихлорметан, комнатная температура; (ii) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, $\text{P}(\text{o-tol})_3$, Et_4NOH , толуол, 85°C

Схема 1 – Синтез сопряженного полимера 3



Условия реакции: (i) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Ag_2CO_3 , THF, 75°C ; (ii) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, $\text{P}(\text{o-tol})_3$, Et_4NOH , толуол, 85°C

Схема 2 – Синтез сопряженного полимера 5

Полученные полимеры хорошо растворимы в обычных органических растворителях, таких как дихлорметан, хлороформ, хлорбензол и дихлорбензол. Среднечисловую молекулярную массу (Mn) полученных полимеров оценивали методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) с использованием полистирола в качестве стандарта и 1,2,4-трихлорбензола или тетрагидрофурана в качестве элюента. Значения Mn для **3** и **5** составляли 9.80 и 52.7 kDa, соответственно, при значениях индекса полидисперсности (PDI) 1.65. и 1.58, соответственно.

Химическая структура и чистота синтезированных мономеров и полимеров были подтверждены с помощью ЯМР-спектроскопии и масс-спектроскопии или ГПХ, а также элементным анализом.

Термическую стабильность полимеров **3** и **5** исследовали с помощью ТГА анализа со скоростью нарастания нагрева 10°C/мин в атмосфере N₂. Начало разложения **3** и **5** (при потере массы 5%) были зафиксированы при температуре 418 и 432 °C соответственно, что показывает хорошую термическую стабильность синтези-

рованных полимеров. ДСК измерения для полимеров **3** и **5** проводились со скоростью сканирования 10°C/мин. При этом почти не наблюдалось эндотермического или экзотермического перехода во всем диапазоне сканирования (от комнатной температуры до 300°C) измерений ДСК.

Спектры поглощения полимеров **3** и **5** в УФ-видимом диапазоне в нейтральном и протонированном (легированные трифторуксусной кислотой, TFA) состоянии показаны на рисунке 2, а соответствующие данные обобщены в таблице 1.

В электронных спектрах поглощения полимера **3** в тетрагидрофуране (THF) наблюдались три полосы поглощения с максимумами при 345 (ε=75850), 468 (ε=37120) и 675(ε=1050) нм (таблица 1). Аналогично, полимер **5** показал две полосы поглощения π-π* электронного перехода при 344 (ε=72500) и 462 (ε=34900) нм, связанные с длинноволновым поглощением при 673 (ε=1015) нм. Слабые полосы поглощения с максимумами при 675 и 673 нм соответствуют энергетическому переходу S₀→S₁.

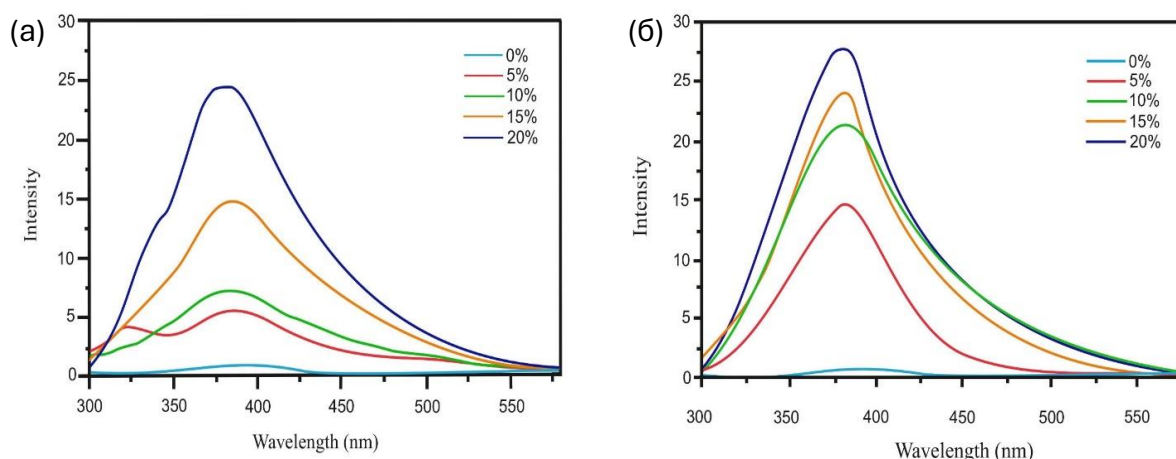


Рисунок 2 – УФ-видимые спектры (а) **3** (3×10^{-5} М) и (б) **5** (3×10^{-5} М) при добавлении TFA (0%, 5%, 10%, 15% и 20% TFA/THF, v/v.)

Таблица 1 – Данные оптических свойств полимеров **3** и **5**

Полимеры	Поглощение			Флуоресценция ^а			
	Непротонированный			Протонированный		Протонированный	
	Растворитель	λ_{abs} , нм	ϵ , M ⁻¹ cm ⁻¹	Растворитель ^б	λ_{abs} , нм	Растворитель ^б	λ_{em} , нм
3	THF	345	75850	THF/TFA (8:2)	320	THF/TFA (8:2)	380
	THF	468	37120	THF/TFA (8:2)	467		
	THF	675	1050	THF/TFA (8:2)	534		
5	THF	344	72500	THF/TFA (8:2)	321	THF/TFA (8:2)	380
	THF	462	34900	THF/TFA (8:2)	466		
	THF	673	1015	THF/TFA (8:2)	534		

^а Лех (длина волны возбуждения) = 295 нм для **3** и **5**. ^б THF/TFA = v/v

При протонировании добавлением TFA к раствору полимеров **3** и **5** в THF в спектрах наблюдались новые полосы поглощения при 534 нм (таблица 1), которую отнесли образованию азулений катиона. Кроме того, четко наблюдались изобестические точки при 496 нм и 498 нм, соответственно (рисунок 2), что позволило предположить о присутствии в системе двух взаимно преобразующихся оптически разных видов: нейтральных **3** и **5**, и протонированных **3-H⁺** и **5-H⁺**. По сравнению с максимумом поглощения исходного азулений катиона **1-H⁺** ($\lambda_{\text{max}} = 352$ нм [26]) катионы полимеров **3-H⁺** и **5-H⁺** показали значительное красное смещение на 182 нм вследствие расширения π -сопряжения в пятичленном кольце флуореновыми фрагментами. Также наблюдали изменения цвета сополимеров **3** и **5** при добавлении трифторуксусной кислоты. В отличие от красивого темно-синего цвета исходного азулена **1**, полимеры **3** и **5** были желтыми или желтовато-зелеными. При добавлении трифторуксусной кислоты цвет постепенно менялся от оранжевого до зеленого. Нейтрализация кислых растворов полимеров **3-H⁺** и **5-H⁺** определенным количеством триэтиламина приводило к восстановлению их абсорбции до исходного состояния, что указывало на обратимый процесс протонирования–депротонирования.

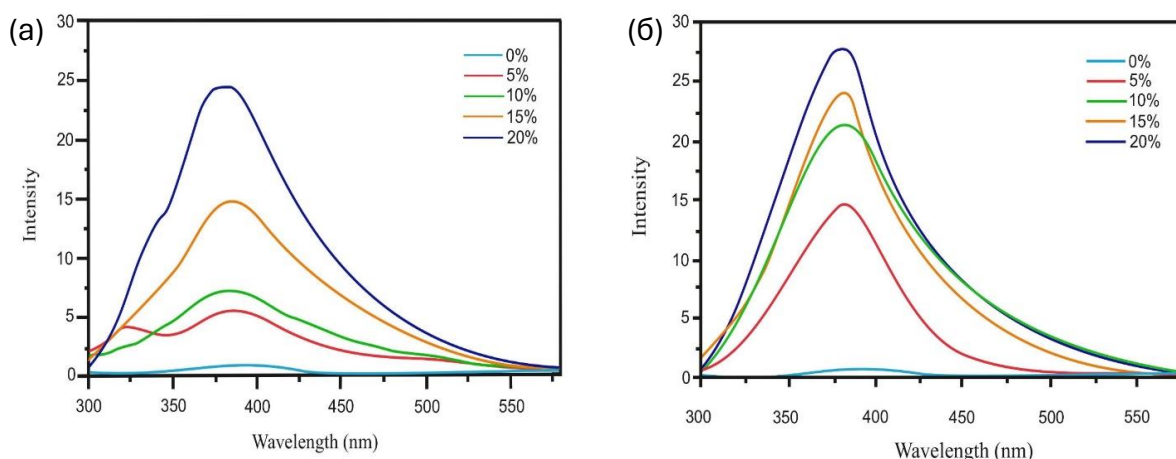
Известно, что по сравнению с бесцветным нафталином (структурный изомер азулена) темно-синий цвет азулена **1** обусловлен слабой энергией отталкивания между двумя электронами на почти ортогональных ВЗМО (высшая занятая молекулярная орбиталь) и НСМО (низшая свободная молекулярная орбиталь). Кроме того, замещение в положениях C_1 или C_3 пятичленного цикла азулена оказывает сильное влияние на электронную структуру и фотофизические свойства производных азулена [23].

Таким образом, изменение цвета тесно связано с возмущением граничных молекулярных орбиталей ВЗМО и НСМО азуленовых фрагментов **3** и **5**, которые могут быть вызваны в условиях реакции протонирования. Как показано на рисунке 1, пятичленный цикл азулена является электрононасыщенным и он может вступать в реакции электрофильного замещения в положениях C_1 или C_3 . Следовательно, добавление TFA приводит к образованию катионов поли(азуления), с последующим изменением электронного спектра и цвета.

Спектры флуоресценции сополимеров **3** и **5** в нейтральном и протонированном (также легированные TFA) состоянии показаны на рисунке 3, а соответствующие характеристики представлены в таблице 1.

В спектрах флуоресценции сополимеров **3** и **5** не наблюдались излучения в отсутствие трифторуксусной кислоты в различных органических растворителях, таких как дихлорметан, хлороформ, тетрагидрофуран, ацетон, бензол и др. (рисунок 3).

Напротив, при добавлении TFA растворы сополимеров **3** и **5** излучали свет с λ_{em} при 380 нм (таблица 1). Как видно из спектров (рисунок 3), интенсивность флуоресценции сополимеров варьировались в зависимости от концентрации трифторуксусной кислоты. Так, интенсивность флуоресценции сополимеров достигала наивысшего уровня при 20%-ной концентрации TFA. Однако дальнейшее увеличение концентрации TFA приводило к падению интенсивности флуоресценции. Вероятно, это было связано с сильным самопоглощением (перекрытие полос поглощения и флуоресценции), либо с присутствием непротонированных азуленовых фрагментов в основной цепи полимеров, также приводящие к снижению интенсивности излучения.



Возбуждаемые длины волн (λ_{ex}) составляют 295 и 295 нм для **3** и **5**, соответственно.

Рисунок 3 – Спектры флуоресценции (а) **3** (3×10^{-5}) и (б) **5** (3×10^{-5}) в присутствии TFA

Как было описано выше, аномальная анти-Каша флуоресценция азулена из состояния S_2 вместо S_1 была обусловлена относительно большой энергетической щелью S_1-S_2 . Очевидно, что в условиях протонирования сополимеров **3** и **5** трифторуксусной кислотой с последующим образованием азуленил катионов происходит заметное изменение энергетических уровней S_1 и S_2 , а также уменьшение зазора между ВЗМО и НСМО. Снижение энергетической щели ВЗМО-НСМО можно объяснить следующими факторами: (1) образованием ароматического катиона тропилия и (2) потерей ароматичности пятичленного кольца азулена. Следовательно, «включение» флуоресценции объясняет изменение энергетических уровней ВЗМО и НСМО в протонированных сополимерах **3** и **5**.

4. Заключение

Таким образом, были разработаны и легко синтезированы с помощью реакции кросс-сочетания Сузуки—Мияуры два полностью углеродные сопряженные флуорен-азуленовые полимеры: поли[2,7-(9,9-дигексилфлуоренил)-альт-(1',3'-азуленил)] **3** и поли[1,3-бис(9',9'-дигексилфлуорен-2'-ил)азуленил]-альт-[1'',3''-азуленил] **5**.

Литература

- Lash T.D., El-Beck J.A., Ferrence G.M. Syntheses and Reactivity of meso - Unsubstituted Azuliporphyrins Derived from 6- tert -Butyl- and 6-Phenylazulene // *J Org Chem.* – 2007. – Vol.72, Is.22. – P.8402-8415.
- Lash T.D., Colby D.A., Graham S.R., Chaney S.T. Synthesis, spectroscopy, and reactivity of meso-unsubstituted azuliporphyrins and their heteroanalogues. Oxidative ring contractions to carba-, oxacarba-, thiacarba-, and selenacarba-porphyrins† // *J Org Chem.* – 2004. - Vol.69, Is.25. – P.8851-8864.
- Wakabayashi S. et al. Pyridylazulenes: Synthesis, Color Changes, and Structure of the Colored Product // *J Org Chem* - 2007. - Vol. 72, № 3. - P. 744–749.
- Amatatsu Y. Theoretical prediction of the S1-S0 internal conversion of 6-cyanoazulene // *J Phys Chem A.* – 2007. – Vol.111, Is.24. – P.5327-5332.
- Möllerstedt H., Piqueras M.C., Crespo R., Ottosson H. Fulvenes, fulvalenes, and azulene: are they aromatic chameleons? // *J Am Chem Soc.* – 2004. – Vol.126, Is.43. – P.13938-13939.
- Peart P.A., Repka L.M., Tovar J.D. Emerging prospects for unusual aromaticity in organic electronic materials: the case for methano[10]annulene // *European J Org Chem.* – 2008. – Vol.2008, Is.13. – P.2193-2206.
- Shoji T., Ito S., Toyota K., Yasunami M., Morita N. Synthesis, properties, and redox behavior of mono-, bis-, and tris[1,1,4,4-tetracyano-2-(1-azulenyl)-3-butadienyl] chromophores binding

Синтезированные полимеры **3** и **5** были нефлуоресцентными из-за присутствия азуленовых фрагментов, которые заглушали излучения полимеров. Однако при добавлении трифторуксусной кислоты к растворам полимеров **3** и **5** они становились флуоресцентными с максимумами излучения (λ_{em}) при 380 нм. Образование азуленил-катионов в этих полимерах, изменяющие электронные свойства азулена, влияют на активацию флуоресценции. Также было обнаружено, что полимеры **3** и **5** демонстрируют значительные изменения цвета при добавлении трифторуксусной кислоты в тетрагидрофуране.

Полученные результаты демонстрируют, что включение азуленовых звеньев в сопряженный полимерный остов имеет большой потенциал для разработки новых протонных функциональных материалов на основе азулена.

Благодарности

Исследование выполнено в рамках программы целевого финансирования (ИРН BR21882309) Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан. Авторы выражают глубокую признательность за выделенное целевое финансирование.

with benzene and thiophene cores // *Chemistry – A European Journal.* – 2008. – Vol.14, Is.27. – P.8398-8408.

- Ito S., Kubo T., Morita N., Ikoma T., Tero-Kubota S. et al. Azulene-substituted aromatic amines. synthesis and amphoteric redox behavior of N, N -Di(6-azulenyl)- p -toluidine and N,N, N', N'-Tetra(6-azulenyl)- p -phenylenediamine and Their Derivatives // *J Org Chem.* – 2005. – Vol.70, Is.6. – P.2285-2293.
- Ito S., Kubo T., Morita N., Ikoma T., Tero-Kubota S. et al. Synthesis, Stabilities, and Redox Behavior of Di(1-azulenyl) (6-azulenyl)methylum Hexafluorophosphates. Generation of a donor-acceptor-substituted neutral radical by azulenes // *J Org Chem.* – 2003. – Vol.68, Is.25. – P.9753-9762.
- Colby D.A., Ferrence G.M., Lash T.D. Oxidative metalation of azuliporphyrins with copper(II) salts: formation of a porphyrin analogue system with a unique fully conjugated nonaromatic azulene subunit // *Angewandte Chemie International Edition.* – 2004. – Vol.43, Is.11. – P.1346-1349.
- López-Alled C.M., Park S.J., Lee D.J., Murfin L.C., Kociok-Köhn G. et al. Azulene-based fluorescent chemosensor for adenosine diphosphate // *Chemical Communications.* – 2021. – Vol.57, Is.81. – P.10608-10611.
- Xin H., Hou B., Gao X. Azulene-based π -functional materials: design, synthesis, and applications // *Acc Chem Res.* – 2021. – Vol.54, Is.7. – P.1737-1753.
- Anderson A.G., Steckler B.M. Azulene. VIII. A study of the visible absorption spectra and dipole moments of some 1- and 1,3-substituted azulenes 1,2 // *J Am Chem Soc.* – 1959. – Vol.81, Is.18. – P.4941-4946.

- 14 Xin H., Gao X. Application of azulene in constructing organic optoelectronic materials: new tricks for an old dog // *Chempluschem*. – 2017. – Vol.82, Is.7. – P.945-956.
- 15 Tomin V.I., Włodarkiewicz A. Anti-Kasha behavior of DMABN dual fluorescence // *J Lumin.* – 2018. – Vol.198. – P.220-225.
- 16 Yushchenko O., Licari G., Mosquera-Vazquez S., Sakai N., Matile S., Vauthey E. Ultrafast intersystem-crossing dynamics and breakdown of the Kasha–Vavilov’s rule of naphthalenediimides // *J Phys Chem Lett.* – 2015. – Vol.6, Is.11. – P.2096-2100.
- 17 Nenov A., Borrego-Varillas R., Oriana A., Ganzer L., Segatta F., Conti I. et al. UV-light-induced vibrational coherences: the key to understand Kasha rule violation in trans -azobenzene // *J Phys Chem Lett.* – 2018. – Vol.9, Is.7. – P.1534-1541.
- 18 Demchenko A.P., Tomin V.I., Chou P.-T. Breaking the Kasha rule for more efficient photochemistry // *Chem Rev.* – 2017. – Vol.117, Is.21. – P.13353-13381.
- 19 del Valle J.C., Catalán J. Kasha’s rule: a reappraisal // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2019. – Vol.21, Is.19. – P.10061-10069.
- 20 Behera S.K., Park S.Y., Gierschner J. Dual emission: classes, mechanisms, and conditions // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2021. – Vol.60, Is.42. – P.22624-22638.
- 21 Dunlop D., Ludvíková L., Banerjee A., Ottosson H., Slanina T. Excited-state (anti)aromaticity explains why azulene disobeys Kasha’s rule // *J Am Chem Soc.* – 2023. – Vol.145, Is.39. – P.21569-21575.
- 22 Wang F., Lai Y.-H. Conducting azulene–thiophene copolymers with intact azulene units in the polymer backbone // *Macromolecules*. – 2003. – Vol.36, Is.3. – P.536-538.
- 23 Wang F., Lai Y.-H., Han M.-Y. Stimuli-responsive conjugated copolymers having electro-active azulene and bithiophene units in the polymer skeleton: effect of protonation and p-doping on conducting properties // *Macromolecules*. – 2004. Vol.37, Is.9. – P.3222-3230.
- 24 Mrozek T., Görner H., Daub J. Multimode-photochromism based on strongly coupled dihydroazulene and diarylethene // *Chemistry (Easton)*. – 2001. – Vol.7, Is.5. – P.1028-1040.
- 25 Dong J.-X., Zhang H.-L. Azulene-based organic functional molecules for optoelectronics // *Chinese Chemical Letters*. – 2016. – Vol.27, Is.8. – P.1097-1104.
- 26 Ou L., Zhou Yu., Wu B., Zhu L. The unusual physicochemical properties of azulene and azulene-based compounds // *Chinese Chemical Letters*. – 2019. – Vol.30, Is.11. – P.1903-1907.
- 27 Kurotobi K., Kim K.S., Noh S.B., Kim D., Osuka A. A quadruply azulene-fused porphyrin with intense near-IR absorption and a large two-photon absorption cross section // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2006. – Vol.45, Is.24. – P.3944-3947.
- 28 Cristian L. Sasaki I., Lacroix P.G., Donnadieu B., Asselberghs I. et al. Donating strength of azulene in various azulene-1-yl-substituted cationic dyes: application in nonlinear optics // *Chemistry of Materials*. – 2004. – Vol.16, Is.18. – P.3543-3551.
- 29 Ito S., Inabe H., Morita N., Ohta K., Kitamura T., Imafuku K. Synthesis of poly(6-azulenylethynyl)benzene derivatives as a multielectron redox system with liquid crystalline behavior // *J Am Chem Soc.* – 2003. – Vol.125, Is.6. – P.1669-1680.
- 30 Yamaguchi Y., Takubo M., Ogawa K., Nakayama K., Koganezawa T., Katagiri H. Terazulene isomers: polarity change of OFETs through molecular orbital distribution contrast // *J Am Chem Soc.* – 2016. – Vol.138, Is.35. – P.11335-11343.
- 31 Nishimura H., Ishida N., Shimazaki A., Wakamiya A., Saeki A., Scott L.T. et al. Hole-transporting materials with a two-dimensionally expanded π -system around an azulene core for efficient perovskite solar cells // *J Am Chem Soc.* – 2015. – Vol.137, Is.50. – P.15656-15659.
- 32 Zhou Y., Zou Q., Qiu J., Wang L., Zhu L. Rational design of a green-light-mediated unimolecular platform for fast switchable acidic sensing // *J Phys Chem Lett.* – 2018. – Vol.9, Is.3. – P.550-556.
- 33 Zhou Y., Zhu L. Involving synergy of green light and acidic responses in control of unimolecular multicolor luminescence // *Chemistry – A European Journal*. – 2018. – Vol.24, Is.41. – P.10306-10309.
- 34 Kihara N., Nakayama H., Fukutomi T. True polyazulene: soluble precursor of so-called “Polyazulene” // *Macromolecules*. – 1997. – Vol.30, Is.20. – P.6385-6387.
- 35 Wang F., Lai Y.-H., Kocherginsky N.M., Kostecki Yu.Yu. The first fully characterized 1,3-polyazulene: high electrical conductivity resulting from cation radicals and polycations generated upon protonation // *Org Lett.* – 2003. – Vol.5, Is.7. – P.995-998.
- 36 Wang F., Lai Y.-H. Conducting azulene–thiophene copolymers with intact azulene units in the polymer backbone // *Macromolecules*. – 2003. – Vol.36, Is.3. – P.536-538.
- 37 Wang F., Lai Y.-H., Han M.Y. Post-coordination of multinuclear transitional metal clusters to azulene-based polymers: a novel strategy for tuning properties in π -conjugated polymers // *Org Lett.* – 2003. – Vol.5, Is.25. – P.4791-4794.
- 38 Rentzepis P.M. Emission from the lowest singlet and triplet states of azulene // *Chem Phys Lett.* – 1969. – Vol.3, Is.9. – P.717-720.
- 39 Bearpark M.J., Bernardi F., Clifford S., Olivucci M., Robb M.A. et al. The azulene S1 state decays via a conical intersection: A CASSCF study with MMVB dynamics // *J Am Chem Soc.* – 1996. – Vol.118, Is.1. – P.169-175.
- 40 Sprutta N., Siczek M., Latos-Grażyński L., Pawlicki M., Szterenber L., Lis T. Dioxadiazuliporphyrin: A near-IR redox switchable chromophore // *J Org Chem.* – 2007. – Vol.72, Is.25. – P.9501-9509.
- 41 Ito S., Ando M., Nomura A., Morita N., Kabuto C., Mukai H. et al. Synthesis and properties of hexakis(6-octyl-2-azulenyl)benzene as a multielectron redox system with liquid crystalline behavior // *J Org Chem.* – 2005. – Vol.70, Is.10. – P.3939-3949.
- 42 Ito S., Nomura A., Morita N., Kabuto C., Kobayashi H., Maejima S. et al. Synthesis and two-electron redox behavior of diazuleno[2,1-a:1,2-c]naphthalenes // *J Org Chem.* – 2002. – Vol.67, Is.21. – P.7295-7302.

- 43 Ito S., Kikuchi S., Okujima T., Morita N., Asao T. Synthesis, properties, and redox behavior of di(1-azulenyl)(2- and 3-thienyl)methyl cations and dications composed of two di(1-azulenyl)methyl units connected with 2,5-thiophenediyl and 2,5-thienothiophenediyl spacers // *J Org Chem.* – 2001. – Vol.66, Is.7. – P.2470-2479.
- 44 Jönsson L., Fex T., Svensson C. Metal ion oxidation. VIII. Oxidation of organic compounds by copper(III). // *Acta Chem Scand.* – 1981. – Vol.35b. – P.683-689.
- 45 Waltman R.J., Bargon J. Electrically conducting polymers: a review of the electropolymerization reaction, of the effects of chemical structure on polymer film properties, and of applications towards technology // *Can J Chem.* – 1986. – Vol.64, Is.1. – P.76-95.
- 46 Merkhataly N., Iskanderov A.N., Zhokizhanova S.K., Kokibasova G.T. Synthesis and optical properties of π -conjugated azulenes // *Rus J Org Chem.* – 2023. – Vol.59, Is.5. – P.782-786.
- References**
- 1 Lash TD, El-Beck JA, Ferrence GM (2007) *J Org Chem* 72:8402-8415. <http://doi.org/10.1021/jo701523s>
- 2 Lash TD, Colby DA, Graham SR, Chaney ST (2004) *J Org Chem* 69:8851-8864. <http://doi.org/10.1021/jo0402531>
- 3 Wakabayashi S, Kato Y, Mochizuki K, Suzuki R, Matsumoto M, et al. (2007) *J Org Chem* 72:744-749. <http://doi.org/10.1021/jo061684h>
- 4 Amatatsu Y (2007) *J Phys Chem A* 111:5327-5332. <http://doi.org/10.1021/jp071092i>
- 5 Möllerstedt H, Piqueras MC, Crespo R, Ottosson H (2004) *J Am Chem Soc* 126:13938-13939. <http://doi.org/10.1021/ja045729c>
- 6 Peart PA, Repka LM, Tovar JD (2008) *European J Org Chem* 2008:219-2206. <http://doi.org/10.1002/ejoc.200701102>
- 7 Shoji T, Ito S, Toyota K, Yasunami M, Morita N (2008) *Chemistry – A European Journal* 14:8398-8408. <http://doi.org/10.1002/chem.200701981>
- 8 Ito S, Kubo T, Morita N, Ikoma T, Tero-Kubota S, et al. (2005) *J Org Chem* 70:2285-2293. <http://doi.org/10.1021/jo048489s>
- 9 Ito S, Kubo T, Morita N, Ikoma T, Tero-Kubota S, et al. (2003) *J Org Chem* 68:9753-9762. <http://doi.org/10.1021/jo035053o>
- 10 Colby DA, Ferrence GM, Lash TD (2004) *Angewandte Chemie International Edition* 43:1346-1349. <http://doi.org/10.1002/anie.200353189>
- 11 López-Alled CM, Park SJ, Lee DJ, Murfin LC, Kociok-Köhn G et al. (2021) *Chemical Communications* 57:10608-10611. <http://doi.org/10.1039/D1CC04122C>
- 12 Xin H, Hou B, Gao X (2021) *Acc Chem Res* 54:1737-1753. <http://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00893>
- 13 Anderson AG, Steckler BM (1959) *J Am Chem Soc* 81:4941-4946. <http://doi.org/10.1021/ja01527a046>
- 14 Xin H, Gao X (2017) *Chempluschem* 82:945-956. <http://doi.org/10.1002/cplu.201700039>
- 15 Tomin VI, Włodarkiewicz A (2018) *J Lumin* 198:220-225. <http://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.02.041>
- 16 Yushchenko O, Licari G, Mosquera-Vazquez S, Sakai N, Matile S et al. (2015) *J Phys Chem Lett* 6:2096-2100. <http://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b00882>
- 17 Nenov A, Borrego-Varillas R, Oriana A, Ganzer L, Segatta F et al. (2018) *J Phys Chem Lett* 9:1534-1541. <http://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b00152>
- 18 Demchenko AP, Tomin VI, Chou P-T (2017) *Chem Rev* 117:13353-13381. <http://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00110>
- 19 del Valle JC, Catalán J (2019) *Physical Chemistry Chemical Physics* 21:10061-10069. <http://doi.org/10.1039/C9CP00739C>
- 20 Behera SK, Park SY, Gierschner J (2021) *Angewandte Chemie International Edition* 60:22624-22638. <http://doi.org/10.1002/anie.202009789>
- 21 Dunlop D, Ludvíková L, Banerjee A, Ottosson H, Slanina T (2023) *J Am Chem Soc* 145:21569-21575. <http://doi.org/10.1021/jacs.3c07625>
- 22 Wang F, Lai Y-H (2003) *Macromolecules* 36:536-538. <http://doi.org/10.1021/ma025662i>
- 23 Wang F, Lai Y-H, Han M-Y (2004) *Macromolecules* 37:3222-3230. <http://doi.org/10.1021/ma035335q>
- 24 Mrozek T, Görner H, Daub J (2001) *Chemistry (Easton)* 7:1028-1040. [http://doi.org/10.1002/1521-3765\(20010302\)7:5<1028::AID-CHEM1028>3.0.CO;2-7](http://doi.org/10.1002/1521-3765(20010302)7:5<1028::AID-CHEM1028>3.0.CO;2-7)
- 25 Dong J-X, Zhang H-L (2016) *Chinese Chemical Letters* 27:1097-1104. <http://doi.org/10.1016/j.ccllet.2016.05.005>
- 26 Ou L, Zhou Y, Wu B, Zhu L (2019) *Chinese Chemical Letters* 30:1903-1907. <http://doi.org/10.1016/j.ccllet.2019.08.015>
- 27 Kurotobi K, Kim KS, Noh SB, Kim D, Osuka A (2006) *Angewandte Chemie International Edition* 45:3944-3947. <http://doi.org/10.1002/anie.200600892>
- 28 Cristian L, Sasaki I, Lacroix PG, Donnadiu B, Asselberghs I, et al. (2004) *Chemistry of Materials* 16:3543-3551. <http://doi.org/10.1021/cm0492989>
- 29 Ito S, Inabe H, Morita N, Ohta K, Kitamura T, Imafuku K (2003) *J Am Chem Soc* 125:1669-1680. <http://doi.org/10.1021/ja0209262>
- 30 Yamaguchi Y, Takubo M, Ogawa K, Nakayama K, Koganezawa T et al. (2016) *J Am Chem Soc* 138:11335-11343. <http://doi.org/10.1021/jacs.6b06877>
- 31 Nishimura H, Ishida N, Shimazaki A, Wakamiya A, Saeki A et al. (2015) *J Am Chem Soc* 137:15656-15659. <http://doi.org/10.1021/jacs.5b11008>
- 32 Zhou Y, Zou Q, Qiu J, Wang L, Zhu L (2018) *J Phys Chem Lett* 9:550-556. <http://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b03233>
- 33 Zhou Y, Zhu L (2018) *Chemistry – A European Journal* 24:10306-10309. <http://doi.org/10.1002/chem.201801731>
- 34 Kihara N, Nakayama H, Fukutomi T (1997) *Macromolecules* 30:6385-6387. <http://doi.org/10.1021/ma970510m>
- 35 Wang F, Lai Y-H, Kocherginsky NM, Kostecki YuYu (2003) *Org Lett* 5:995-998. <http://doi.org/10.1021/ol0274615>
- 36 Wang F, Lai Y-H (2003) *Macromolecules* 36:536-538. <http://doi.org/10.1021/ma025662i>
- 37 Wang F, Lai Y-H, Han MY (2003) *Org Lett* 5:4791-4794. <http://doi.org/10.1021/ol0357346>

- 38 Rentzepis PM (1969) Chem Phys Lett 3:717-720. [http://doi.org/10.1016/0009-2614\(69\)87019-3](http://doi.org/10.1016/0009-2614(69)87019-3)
- 39 Bearpark MJ, Bernardi F, Clifford S, Olivucci M, Robb MA, et al. (1996) J Am Chem Soc 118:169-175. <http://doi.org/10.1021/ja9514555>
- 40 Sprutta N, Siczek M, Latos-Grażyński L, Pawlicki M, Szterenber L, Lis T (2007) J Org Chem 72:9501-9509. <http://doi.org/10.1021/jo7015218>
- 41 Ito S, Ando M, Nomura A, Morita N, Kabuto C et al. (2005) J Org Chem 70:3939-3949. <http://doi.org/10.1021/jo0500986>
- 42 Ito S, Nomura A, Morita N, Kabuto C, Kobayashi H et al. (2002) J Org Chem 67:7295-7302. <http://doi.org/10.1021/jo020381u>
- 43 Ito S, Kikuchi S, Okujima T, Morita N, Asao T (2001) J Org Chem 66:2470-2479. <http://doi.org/10.1021/jo001709r>
- 44 Jönsson L, Fex T, Svensson C (1981) Acta Chem Scand 35b:683-689. <http://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.35b-0683>
- 45 Waltman RJ, Bargon J (1986) Can J Chem 64:76-95. <http://doi.org/10.1139/v86-015>
- 46 Merkhately N, Iskanderov AN, Zhokizhanova SK, Kokibasova GT (2023) Rus J Org Chem 59:782-786. <https://doi.org/10.1134/S1070428023050068>

Сведения об авторах

Мерхатулы Нурлан – доктор химических наук, профессор кафедры неорганической и технической химии КарУ им. академика Е.А. Букетова (г. Караганда, Казахстан);

2. Искандеров Аблайхан Нурбаевич – магистр химических наук, преподаватель кафедры неорганической и технической химии КарУ им. академика Е.А. Букетова (г. Караганда, Казахстан);

3. Абеуова Салтанат Болатовна – PhD, и.о. ассоц. профессора высшей школы естественных наук Международного университета «Астана» (г. Астана, Казахстан);

4. Искандеров Амантай Нурбаевич – магистр химических наук, научный сотрудник кафедры неорганической и технической химии КарУ им. академика Е.А. Букетова (г. Караганда, Казахстан);

5. Жокижанова Салтанат Канатовна – к.х.н., ассоц. профессор кафедры физики и химии Агротехнического университета им. С.Сейфуллина (г. Астана, Казахстан);

6. Ерниязова Бибижан Бахытжановна – магистр техники и технологии, старший преподаватель кафедры зоологии КарУ им. академика Е.А. Букетова (г. Караганда, Казахстан).