Искандеров Аблайхан Нурбаевичтың «Азуленді құрылымдар негізіндегі жаңа π-қосарланған олигомерлер: синтез және фотофизикалық қасиеттері» тақырыбындағы «6D060600 – Химия» мамандығы бойынша философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін ұсынылған диссертациялық жұмысына

АННОТАЦИЯ

Диссертациялық зерттеу тақырыбы: «Азуленді құрылымдар негізіндегі жаңа π-қосарланған олигомерлер: синтез және фотофизикалық қасиеттері».

Зерттеу жұмысы Сузуки–Мияура кросс-бірігу реакциясын зерттеуге және азуленнің негізгі 2 және 6 орындарында донорлық дифениланилин және карбазол топтары бар жаңа π-қосарланған азуленді соолигомерлерді синтездеу әдістерін әзірлеуге арналған. Сонымен қатар, олардың спектрдің көрінетін аймағында электрондық жұтылу және флуоресценциялық сәулелену қасиеттері зерттелді.

Диссертациялық зерттеудің мақсаты: Азуленнің 2 және 6 орындарында электрондонорлық дифениланилин және карбазол топтары бар жаңа π-қосарланған азуленді соолигомерлердің қатарын синтездеу, сондай-ақ олардың спектрдің көрінетін аймағындағы электрондық жұтылуы мен флуоресценциялық сәулелену қасиеттерін зерттеу.

Зерттеу міндеттері:

• Азуленнің селективті борилдену реакциясын және борилденген азулендердің дифениланилинмен Сузуки–Мияура кросс-бірігу реакциясын зерттеу;

• Азулендердің селективті галогендену реакциясын және галогеназулендердің карбазолмен кросс-бірігу реакциясын зерттеу;

• Синтезделген дифениланилиназулендердің, дифениланилинил- және карбазолилазуленді соолигомерлердің электрондық жұтылуы мен флуоресценциялық сәулелену қасиеттерін UV-Vis спектрлік аймақта зерттеу;

• DFT әдістерін пайдалана отырып, синтезделген қосылыстардың құрылымы мен фотофизикалық қасиеттері арасындағы өзара байланысты зерттеу;

• Синтезделген қосылыстардың редокс-қасиеттерін циклдік вольтамперометрия (CV) әдісі арқылы зерттеу.

Зерттеу әдістері: Жұмыста органикалық және элементоорганикалық синтездің заманауи әдістері (Сузуки–Мияура кросс-бірігу реакциясы, каскадты түрленулер, конденсация, ароматты орынбасу реакциялары және т.б.) қолданылды. Сондай-ақ, зерттеуде заманауи физика-химиялық талдау әдістері пайдаланылды: ^{1}H ЯМР, ^{13}C ЯМР, ИК- және масс-спектрометрия, спектрофотометрия, спектрофлуориметрия, термогравиметриялық талдау (ТГА), дифференциалды сканерлеуші калориметрия (ДСК), хроматография

(флеш-бағаналық хроматография, жұқа қабатты хроматография), элементтік талдау, DFT есептеу әдістері және басқа да әдістер.

Қорғауға ұсынылатын негізгі тұжырымдар

1. Азуленнің 2 және 6 орындарында дифениланилин фрагменттері бар жаңа қосарланған азуленді қосылыстар синтезделді. Бұл қосылыстарды алуда Сузуки–Мияура кросс-бірігу реакциясын тиімді қолдану шешуші рөл атқарды. Зерттелген қосылыстардың фотофизикалық қасиеттері спектрдің көрінетін аймағында жаңа әрі қарқынды жұтылу және сәуле шығару жолақтарының пайда болуын көрсетті. Сонымен қатар, бастапқы азуленде байқалмаған көк және жасыл фотолюминесценция аймағындағы бірегей флуоресценциялық сәуле шығарудың пайда болуы дифениланилин топтарының күшті электрондонорлық әсерімен байланысты екені анықталды. Бұл топтар азуленнің электрондық құрылымын түбегейлі өзгертіп, рұқсат етілген $\pi \rightarrow \pi^*$ электрондық ауысудың жүзеге асуына мүмкіндік береді.

2. Сызықтық және тармақталған құрылымға ие жаңа 2,6-дифениланилиназуленді қосарланған соолигомерлер синтезделді. Бұл молекулаларды сәтті синтездеу Сузуки–Мияура кросс-бірігу реакциясы жағдайында жүзеге асырылды. Олардың оптикалық қасиеттерін зерттеу нәтижесінде спектрдің көрінетін аймағында жаңа, қарқынды және кең жұтылу мен сәуле шығару жолақтарының пайда болатыны анықталды. Сонымен қатар, жасыл және қызғылт сары спектрлік аймақтардағы күшті флуоресценциялық эмиссияның пайда болуы дифениланилин фрагменттеріне тән оң резонанстық әсермен байланысты екені көрсетілді. Дифениланилин топтарының азуленнің акцепторлық фрагменттеріне ықпалы олардың электрондық құрылымын елеулі түрде өзгертіп, әсіресе HOMO және LUMO шекаралық орбитальдарының энергетикалық деңгейлері мен олардың арасындағы энергетикалық алшақтыққа әсер етеді.

3. Азуленнің 1, 2, 3 және 6 орындарында карбазолил орынбасарлары бар жаңа қосарланған азуленді соолигомерлер синтезделді. Бұл қосылыстарды алуда кросс-бірігу реакциясы маңызды рөл атқарды. Олардың фотофизикалық қасиеттерін зерттеу нәтижесінде спектрдің көрінетін аймағында жаңа әрі қарқынды жұтылу және сәуле шығару жолақтарының пайда болатыны анықталды. Сонымен қатар, көк спектрлік аймақтағы қарқынды флуоресценциялық эмиссияның карбазолил орынбасарларының айқын электрондонорлық қасиеттерімен байланысты екені көрсетілді. Бұл әсер азулен молекуласында HOMO → LUMO электрондық ауысуының жүзеге асуын қамтамасыз ететін негізгі фактор болып табылады.

Зерттеудің негізгі нәтижелері:

1. Сузуки–Мияура кросс-бірігу реакциялары мен иридий кешендері катализдейтін тікелей борилдену реакциялары негізінде алғаш рет сызықтық және тармақталған құрылымдағы жаңа π-қосарланған дифениланилинді және карбазолилді азулендерді синтездеу әдістері әзірленді. Әзірленген әдістер

жоғары селективтілігімен, реакциялардың тиімді жүруімен және мақсатты өнімдердің жоғары шығымымен сипатталады.

2. Алғаш рет жаңа π-қосарланған дифениланилинді азулендер – 2-(N,N-дифениланилин)-азулен және 2,6-бис(N,N-дифениланилин)-азулен синтезделді. Олардың фотофизикалық қасиеттерін зерттеу нәтижесінде бұл қосылыстардың 400–600 нм толқын ұзындығы аралығында қарқынды жарық жұту (ε = 24 637 және 86 888 $М^{-1}·см^{-1}$) және көрінетін жарық шығару (I = 257 және 264 a.u.) қасиеттеріне ие екендігі анықталды. Сонымен қатар, бастапқы азуленде байқалмаған λem = 495 және 525 нм аймақтарындағы көрінетін флуоресценциялық сәуле шығарудың C-2 және C-6 орындарындағы дифениланилин топтарының электрондонорлық әсерінің нәтижесі екені дәлелденді. Бұл әсер азуленнің электрондық құрылымын елеулі түрде өзгертіп, рұқсат етілген π→π* электрондық ауысудың жүзеге асуына алып келеді.

3. Алғаш рет сызықтық және тармақталған құрылымды жаңа π-қосарланған дифениланилиназуленді соолигомерлер – 6,6-бис(N,N-дифениланилин)-2,2-(4-(дифениламино)фенил)-бис-азулен және 6,6,6-трис(N,N-дифениланилин)-2,2,2-(4-(трифениламино)-трис-азулен синтезделді. Олардың фотофизикалық қасиеттерін зерттеу нәтижесінде бұл қосылыстардың көрінетін спектрдің 410–700 нм аймағында қарқынды жарық жұтатыны (ε = 22 447 және 24 621 $М^{-1}·см^{-1}$) және сәуле шығаратыны анықталды. Атап айтқанда, олар эмиссия максимумдары 510 және 590 нм болатын жасыл және қызғылт сары аймақтарда күшті флуоресценциялық сәуле шығару қасиетін көрсетті (PLQY – 56 және 65 %). Мұндай қасиеттердің пайда болуы анилин фрагменттеріне тән оң резонанстық әсермен түсіндіріледі. Бұл әсер бастапқы азуленнің электрондық құрылымын, әсіресе HOMO–LUMO шекаралық орбитальдарының энергетикалық деңгейлері мен олардың арасындағы энергетикалық алшақтықты едәуір өзгертеді.

4. Алғаш рет жаңа π-қосарланған карбазолилазуленді соолигомерлер – 1,2,3-трис(карбазолил)азулен және 1,2,3,6-тетракис(карбазолил)азулен синтезделді. Олардың фотофизикалық қасиеттерін зерттеу нәтижесінде бұл қосылыстардың көрінетін спектрдің 380–600 нм аймағында жарықты қарқынды жұту (ε = 21 132 және 36 666 $М^{-1}·см^{-1}$) және сәуле шығару қабілетіне ие екендігі анықталды. Азуленнің 1, 2, 3 және 6 орындарында карбазолил орынбасарлары болған жағдайда, бастапқы азуленде байқалмайтын көк фотолюминесценция аймағындағы қарқынды эмиссияның ($λ_{PL}$ = 444 және 490 нм; $Ф_{PL}$ = 0,12 және 0,25) пайда болатыны көрсетілді. Бұл құбылыс молекулаішілік донор-акцепторлық өзара әрекеттесумен түсіндіріледі, ол рұқсат етілген HOMO→LUMO электрондық ауысуының жүзеге асуына ықпал етеді.

5. Алынған дифениланилин және карбазол фрагменттері бар қосарланған азуленді соолигомерлер органикалық оптоэлектроника саласында қолдану

үшін жоғары әлеуетке ие. Олардың ерекше фотофизикалық және электрондық қасиеттері органикалық жарық шығаратын диодтарда (OLED), органикалық өрістік транзисторларда (OFET) және органикалық күн батареяларында тиімді функционалдық материалдар ретінде пайдалануға мүмкіндік береді. Бұл қосылыстарды қолдану экологиялық таза энергия көздерінің энергия тиімділігін арттыруға, тұрақтылығын жақсартуға және қызмет ету мерзімін ұзартуға ықпал етуі мүмкін.

Алынған нәтижелердің жаңалығы мен маңыздылығы.

Диссертациялық зерттеу барысында алғаш рет Сузуки–Мияура кросс-бірігу реакциясын қолдану арқылы жоғары шығыммен жаңа π-қосарланған 2- және 2,6-дифениланилин-азулендер синтезделді. Зерттеу нәтижесінде алынған дифениланилин-азулендердің 400–600 нм толқын ұзындығы аралығында көрінетін жарықты қарқынды жұту және сәуле шығару қасиеттеріне ие екендігі анықталды. Сонымен қатар, бастапқы азуленге тән емес көк және жасыл фотолюминесценция аймағындағы флуоресценциялық сәуле шығару (λem =495 және 525 нм) дифениланилин топтарының күшті электрондонорлық әсерінің нәтижесі екендігі көрсетілді. Бұл топтар азуленнің электрондық құрылымын едәуір өзгертіп, рұқсат етілген π→π* электрондық ауысудың жүзеге асуына мүмкіндік береді. Сузуки–Мияура кросс-бірігу реакциясы жағдайында сызықтық және тармақталған құрылымдағы жаңа π-қосарланған 2,6-дифениланилин-азуленді соолигомерлер жоғары шығыммен синтезделді. Алынған соолигомерлердің 410–700 нм аралығындағы көрінетін жарықты қарқынды жұтып және сәуле шығаратыны анықталды. Атап айтқанда, олар эмиссия максимумдары 510 және 590 нм болатын жасыл және қызғылт сары аймақта күшті флуоресценциялық сәуле шығаруды көрсетті. Мұндай қасиеттердің анилин фрагменттеріне тән оң резонанстық әсер нәтижесінде пайда болатыны және бұл әсердің HOMO–LUMO шекаралық орбитальдарының энергетикалық деңгейлері мен олардың арасындағы энергетикалық алшақтықты едәуір өзгертетіні анықталды. Сондай-ақ кросс-бірігу реакциясы арқылы карбазолил орынбасарлары бар жаңа қосарланған азуленді соолигомерлер–1,2,3-трис(карбазолил)азулен және 1,2,3,6-тетракис(карбазолил)азулен жоғары шығыммен синтезделді. Зерттеу нәтижесінде бұл қосылыстардың 400–600 нм аралығындағы ұзын толқынды спектр аймағында жарықты тиімді жұтып және сәуле шығаратыны анықталды. Сонымен қатар, азуленнің 1, 2, 3 және 6 орындарында карбазолил орынбасарлары болған жағдайда бастапқы азуленде байқалмайтын көк фотолюминесценция аймағындағы қарқынды сәуле шығару (λ_{PL} = 444 және 490 нм) құбылысы анықталды. Бұл ерекшелік карбазолил топтарының донорлық қасиеттерімен түсіндіріледі, олар азуленнің электрондық құрылымына елеулі әсер етіп, рұқсат етілген HOMO→LUMO электрондық ауысуына қолайлы жағдай жасайды.

Жұмыстың маңыздылығы жаңа π-қосарланған азулен құрамды соолигомерлердің кең ауқымын алуға мүмкіндік беретін синтездің жаңа әдістерін әзірлеуде болып табылады. Алынған қосылыстар спектрдің

көрінетін аймағында қарқынды электрондық жұтылу және флуоресценциялық сәулелену сияқты құнды фотофизикалық қасиеттерге ие.

Диссертациялық зерттеу барысында синтезделген азуленді соолигомерлердің бірқатарын органикалық электрониканың әртүрлі құрылғыларында қолдану мүмкіндігі көрсетілді. Жұмыста әзірленген (Қазақстан Республикасының патенттерімен қорғалған) синтетикалық әдістер алдын ала берілген оптоэлектрондық қасиеттері бар жаңа органикалық функционалдық материалдарды жасауға мүмкіндік береді. Бұл нәтижелер органикалық оптоэлектроника, фотоника және энергия үнемдейтін технологиялар салаларында жаңа перспективалы материалдарды әзірлеу үшін ғылыми және практикалық маңызға ие.

Ғылымды дамыту бағыттарына немесе мемлекеттік бағдарламаларға сәйкестігі. Диссертациялық зерттеу Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігі Ғылым комитетінің 2023–2025 жылдарға арналған мақсатты қаржыландыру бағдарламасы шеңберінде «Үшінші буындағы органикалық жарық шығаратын диодтарға (OLED) арналған π-қосарланған азуленді соолигомерлер негізіндегі жаңа TADF органикалық люминофорларын жасау» (ИРН BR21882309) жобасы аясында орындалды. Зерттеу жұмысы «Елдің зияткерлік әлеуеті» басымдығы және «Жаратылыстану ғылымдары» бағыты бойынша жүзеге асырылды.

Автордың жеке үлесі. Жұмыс авторы диссертациялық зерттеудің барлық кезеңдеріне, соның ішінде әрбір ғылыми жарияланымды дайындауға тікелей қатысты. Автор зерттеу міндеттерін қоюдан және эксперименттерді жоспарлаудан бастап, алынған нәтижелерді талқылау мен рәсімдеуге дейінгі барлық жұмыстарды орындады. Жұмыстың синтетикалық бөлігі толықтай автордың қатысуымен жүзеге асырылды. Сонымен қатар, автор синтезделген қосылыстардың фотофизикалық қасиеттерін (электрондық жұтылуы мен флуоресценциясын), тотығу-тотықсыздану қасиеттерін, термограви-метриялық талдау (ТГА) мен дифференциалды сканерлеуші калориметрия (ДСК) нәтижелерін зерттеді. Сондай-ақ спектрометриялық талдау жұмыстарын жүргізіп, алынған нәтижелерді өңдеу мен интерпретациялауға белсенді қатысты.

Зерттеудің негізгі нәтижелері 7 жарияланған мақалада және Қазақстан Республикасының 3 патентінде көрініс тапқан. Оның ішінде 3 мақала Clarivate Analytics деректері бойынша импакт-факторы бар бірінші және/немесе екінші квартильге кіретін ғылыми басылымдарда жарияланған:

1. Nurlan Merkhatuly, Ablaykhan Iskanderov, Saltanat Abeuova, Amantay Iskanderov және Saltanat Zhokizhanova. Introduction of Electron Donor Groups into the Azulene Structure: The Appearance of Intense Absorption and Emission in the Visible Region // Molecules. – 2024. – Т. 29, №14. – Мақала №3354 (мұнда докторант – корреспондент автор). Журналдың 2023 жылғы импакт-факторы – 4,2, химия, мультидисциплинарлық зерттеулер бағыты бойынша квартилі – Q2. 2023 жылғы CiteScore көрсеткіші – 7,4, химия (әртүрлі) бойынша процентилі – 83. Автордың үлесі: бағдарламалық қамтамасыз ету, валидация, формальды талдау, зерттеу, деректерді кураторлау, визуализация.

2. Nurlan Merkhatuly, Amantay Iskanderov, Saltanat Abeuova, Ablaykhan Iskanderov және Saltanat Zhokizhanova. Conjugated Diphenylaniline–Azulene Co-Oligomers with Intense Absorption and Emission in the Visible Region // Molecules. – 2024. – Т. 29, №21. – Мақала №5041. Журналдың 2023 жылғы импакт-факторы – 4,2, химия, мультидисциплинарлық зерттеулер бағыты бойынша квартилі – Q2. 2023 жылғы CiteScore көрсеткіші – 7,4, химия (әртүрлі) бойынша процентилі – 83. Автордың үлесі: бағдарламалық қамтамасыз ету, валидация, формальды талдау, зерттеу, деректерді кураторлау, визуализация.

3. Amantay Iskanderov, Nurlan Merkhatuly, Ablaykhan Iskanderov, Saltanat Abeuova және Pavel Vojtisek. Synthesis of Conjugated Tris- and Tetrakis (Carbazolyl)Azulenes with Intense Emission in the Visible Range // Molecules. – 2025. – Т. 30, №13. – Мақала №2797. Журналдың 2024 жылғы импакт-факторы – 4,6, химия, мультидисциплинарлық зерттеулер бағыты бойынша квартилі – Q2. 2024 жылғы CiteScore көрсеткіші – 8,6, органикалық химия бойынша процентилі – 87. Автордың үлесі: бағдарламалық қамтамасыз ету, валидация, формальды талдау, зерттеу, деректерді кураторлау, визуализация.

4. N. Merkhatuly, A.N. Iskanderov, S.B. Abeuova, A.N. Iskanderov, A.O. Bulumbaeva. Синтез и фотофизические свойства сопряженных N,N – дифениланилин-азуленов // News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series Chemistry and Technology. – №463(2). – 2025. – Б. 157–169. Автордың үлесі: бағдарламалық қамтамасыз ету, валидация, зерттеу, деректерді кураторлау, визуализация.

5. N. Merkhatuly, A.N. Iskanderov, S.B. Abeuova, G.M. Kadirberlina, A.S. Seitkan, A.M. Kemelbekova. Синтез, электронная и эмиссионная спектроскопия дифениланилин-азуленовых со-олигомеров // Chemical Bulletin of Kazakh National University. – №114. – 2025. – Б. 44–49. Автордың үлесі: бағдарламалық қамтамасыз ету, валидация, зерттеу, деректерді кураторлау, визуализация.

6. Н. Мерхатұлы, А.Н. Искандеров, С.К. Жокижанова, Х.Б. Омаров, А.Н. Искандеров, П. Войтишек. Азоттан тұратын қосарланған азулен қосылыстарының фотофизикалық қасиеттері // Вестник КазУТБ. – №28(3). – 2025. – Б. 244–253. Автордың үлесі: бағдарламалық қамтамасыз ету, валидация, зерттеу, деректерді кураторлау.

7. Н. Мерхатұлы, А.Н. Искандеров, С.К. Жокижанова, Х.Б. Омаров, А.Н. Искандеров, А.О. Булумбаева. Көрінетін спектрде белсенді сіңіру және шығаруы бар донорлы алмастырған азулен қосылыстары // Вестник КазУТБ. – №29(4). – 2025. – Б. 245–254. Автордың үлесі: бағдарламалық қамтамасыз ету, валидация, зерттеу, деректерді кураторлау.

8. А.Н. Искандеров, Р.Н. Жорабеков, М.А. Нуртаева, Н. Мерхатұлы. Синтез новых арилазуленов с использованием кросс-сочетания Кумады // Труды X-международного Беремжановского съезда по химии и химической технологии. – Алматы, 2019. – С. 133 Автордың үлесі: бағдарламалық қамтамасыз ету, валидация, зерттеу, деректерді кураторлау.

9. А.Н. Искандеров, А.Н. Каримова, А.М. Касымова, Н. Мерхатұлы. Синтез донорно-акцепторных производных азулена // Глобальная наука и инновация 2021: Центральная Азия: XII международная научно-практическая

конференция. – Нур-Султан, 2021. - С. 80-81 Автордың үлесі: бағдарламалық қамтамасыз ету, валидация, зерттеу, деректерді кураторлау.

10. Н. Мерхатұлы, А.Н. Искандеров, А.А. Джаденова, Ж.Е. Шауен, М.М. Ибраева. Синтез новых 1,3-дизамещенных азуленов // Международая научно-практическая конференция «XIII Торайгыровские чтение» – Павлодар, 2021. – С. 164-165 Автордың үлесі: бағдарламалық қамтамасыз ету, валидация, зерттеу, деректерді кураторлау.

11. Н. Мерхатұлы, А.Н. Искандеров, С.К. Жокижанова, А.Н. Искандеров. Способ получения донорно-акцепторного сопряженного 2,6-бис(N,N-дифениланилин)азулена // Авторлық құқық объектісіне құқықтарды мемлекеттік тіркеу туралы куәлік №10636, 30.05.2025. Автордың үлесі: бағдарламалық қамтамасыз ету, валидация, зерттеу, деректерді кураторлау.

12. Н. Мерхатұлы, А.Н. Искандеров, С.Б. Абеуова, А.Н. Искандеров. Способ получения push-pull 2-(N,N-дифениланилин)азулена // Авторлық құқық объектісіне құқықтарды мемлекеттік тіркеу туралы куәлік №10855, 11.07.2025. Автордың үлесі: бағдарламалық қамтамасыз ету, валидация, зерттеу, деректерді кураторлау.

13. Н. Мерхатұлы, А.Н. Искандеров, С.К. Жокижанова, А.Н. Искандеров. Способ получения донорно-акцепторного сопряженного 2,6-бис(9Н-карбозолил)азулена // Авторлық құқық объектісіне құқықтарды мемлекеттік тіркеу туралы куәлік №11362, 07.11.2025. Автордың үлесі: бағдарламалық қамтамасыз ету, валидация, зерттеу, деректерді кураторлау.