АННОТАЦИЯ

диссертационного исследования Искандерова Аблайхана Нурбаевича на тему «Новые π-сопряженные олигомеры на основе азуленовых структур: синтез и фотофизические свойства», представленной на соискание ученой степени доктора философии (PhD) по специальности «6D060600 – Химия»

Тема диссертационного исследования: «Новые π-сопряженные олигомеры на основе азуленовых структур: синтез и фотофизические свойства».

Она посвящена изучению реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияуры и разработке методов синтеза новых π-сопряженных азуленовых со-олигомеров, содержащих донорные дифениланилиновые и карбазолильные группы в ключевых положениях 2 и 6 азулена, а также исследованию их электронного поглощения и флуоресцентного излучения в видимой области спектра.

Цель диссертационного исследования: Синтез представительного ряда новых π-сопряженных азуленовых со-олигомеров, содержащих электронодонорные дифениланилиновые и карбазолильные группы в положениях 2 и 6 азулена, исследование их электронного поглощения и флуоресцентного излучения в видимой области спектра.

Задачи исследования:

• Исследование реакции селективного борилирования азулена и реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияуры борилазуленов с дифениланилином;

• Исследование реакции селективного галогенирования и реакции кросс-сочетания галогеназуленов с карбазолом;

• Изучение электронных поглощении и флуоресцентных излучении синтези-рованных дифениланилиназуленов, дифениланилинил- и карбазолил-азуленовых со-олигомеров в UF-Vis области;

• Исследование взаимосвязи между структурой и фотофизическими свойс-твами синтезированных соединений с использованием DFT - методов;

• Исследование редокс-свойств синтезированных соединений методом циклической вольтамперометрии (CV).

Методы исследования: В работе были использованы современные методы органического и элементоорганического синтеза (реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияуры, каскадные превращения, конденсации, ароматического замещения и др.); современные физико-химические методы исследования: ^{1}H ЯМР, ^{13}C ЯМР, ИК- и масс-спектрометрия, спектрофотометрия, спектрофлуориметрия, ТГА, ДСК, хроматография (флеш-КХ, ТСХ), элементный анализ, DFT-методы и др.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Синтезированы новые сопряженные азуленовые соединения, содержащие дифениланилиновые фрагменты в положениях 2 и 6. Ключевую роль в этом процессе сыграло успешное применение реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияуры. Фотофизические свойства исследуемых объектов показали новые и интенсивные полосы поглощения и излучения в видимой области спектра. Кроме того, было установлено, что появление уникальных

флуоресцентных излучений в области синей и зеленой фотолюминесценции, отсутствовавших в исходном азулене, обусловлено сильным электронодонорным влиянием дифениланилиновых групп. Эти группы кардинально трансформируют электронную структуру азулена, открывая возможность разрешенного π→π* электронного перехода.

2. Синтезированы новые 2,6-дифениланилиназуленовые сопряженные со-олигомеры линейной и разветвленной структуры. Успешный синтез этих молекул был достигнут в условиях реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияуры. Их оптические свойства показали возникновение новых, интенсивных и широких полос поглощения и излучения в видимом спектре. Более того было выявлено, что сильная флуоресцентная эмиссия в зеленом и оранжевом спектральных диапозонах возникает вследствие положительного резонансного эффекта, присущего дифениланилиновым фрагментам. Воздействие на акцепторные азуленовые фрагменты существенно меняет их электронное строение, затрагивая, в частности, энергетические уровни и зазоры между фронтальными орбиталями HOMO и LUMO.

3. Синтезированы новые азуленовые сопряженные со-олигомеры, содержащие карбазолильные заместители в положениях 1,2,3 и 6. Важную роль в этом синтезе сыграло реакция кросс-сочетания. Фотофизические свойства показали новые и интенсивные полосы поглощения и излучения в видимом диапозоне. Наряду с этим было выявлено, что интенсивная флуоресцентная эмиссия в синем спектральном диапазоне обусловлена выраженными электроно-донорными свойствами карбазолильных заместителей. Это воздействие является ключевым фактором, обеспечивающим возможность HOMO → LUMO электронного перехода в азулене.

Основные результаты исследования:

1. На основе реакций кросс-сочетания Сузуки–Мияуры и катализируемого комплексами ирридия прямого борилирования впервые разработаны методы синтеза новых π-сопряженных дифениланилиновых и карбазолильных азуленов линейного и разветвленного строения, характеризующийся повышенной селективностью и высокими выходами.

2. Впервые синтезированы новые π-сопряженные дифениланилиновые азулены: 2-(N,N-дифениланилин)-азулен и 2,6-бис(N,N-дифениланилин)-азулен. Исследование их фотофизических свойств показало, что они обладают интенсивным поглощением (ε=24,637 и 86,888 M^{-1} $см^{-1}$) и излучением видимого света (I=257 и 264 a.u) в диапазоне длин волн от 400 до 600 нм. Установлено, что видимые флуоресцентные излучения с λem при 495 и 525 нм (отсутствовавшие в исходном азулене), являются результатом электронодонорного влияния дифениланилиновых групп в положениях С-2 и С-6. Такое влияние существенно изменяет электронную структуру азулена и приводит к разрешенному π→π* - электронному переходу.

3.Впервые синтезированы новые π-сопряженные дифениланилин-азуленовые со-олигомеры линейной и разветвленной структуры: 6,6-бис(N,N-дифениланилин)-2,2-(4-(дифениламино)фенил)-бис-азулен и 6,6,6-трис(N,N-дифениланилин)-2,2,2-(4-(трифениламино)-трис-азулен. Исследование их

фотофизических свойств показало, что они интенсивно поглощают (ε=22,447 и 24,621 M^{-1} $см^{-1}$) и излучают видимый свет в диапозоне 410–700 нм; в частности, они демонстрируют сильное флуоресцентное излучение в зеленой и оранжевой области с максимумами эмиссии при 510 и 590 нм (PLQY 56 и 65 %). Показано, что такие свойства возникают в результате положительного резонансного эффекта анилиновых фрагментов, значительно перестраивающих электронную структуру исходного азулена, в частности, уровни и энергетические зазоры фронтальных орбиталей HOMO–LUMO.

4. Впервые синтезированы новые π-сопряженные карбазолилазуленовые со-олигомеры: 1,2,3-трис(карбазолил)азулен и 1,2,3,6-тетракис(карбазолил)-азулен. Исследование их фотофизических свойств показало, что они обладают значительной способностью поглощать (ε=21,132 и 36,666 M^{-1} $см^{-1}$) и излучать свет в видимом диапазоне 380 – 600 нм. Показано, что азулен с карбазолильными заместителями в положениях 1, 2, 3 и 6 дает интенсивную эмиссию в области синей фотолюминесценции (λPL при 444 и 490 нм; ФPL 0,12 и 0,25), которое не наблюдается в исходном азулене. Данное явление обусловлено внутримолекулярным донорно-акцепторным взаимодействием, которое способствует реализации разрешенного HOMO→LUMO электронного перехода.

5. Полученные сопряженные азуленовые со-олигомеры, содержащие дифениланилиновые и карбазолильные фрагменты, обладают высоким потенциалом для применения в органической оптоэлектронике. Их использование может способствовать повышению энергоэффективности и устойчивости экологически чистых источников энергии (OLED, OFET, органические солнечные батареи).

Новизна и значимость полученных результатов. В результате выполнения диссертационного исследования впервые с помощью реакции кросс-сочетания Сузуки–Мияура и высокими выходами были синтезированы новые π-сопряженные 2- и 2,6-дифениланилин-азулены. При этом было установлено, что полученные дифениланилин-азулены обладают интенсивными свойствами поглощения и излучения видимого света (в диапазоне длин волн от 400 до 600 нм). Показано, что такие уникальные оптические свойства, в частности, флуоресцентное излучение в области синей и зеленой фотолюминесценции (λem при 495 и 525 нм) (которые отсутствовали в исходном азулене) являются результатом электронодонорного влияния дифениланилин-групп, которые значительно изменяют электронную структуру исходного азулена и приводят к разрешенному π–π* - электронному переходу. В условиях кросс-сочетания Сузуки-Мияура, синтезированы с высокими выходами новые π-сопряженные 2,6-дифениланилин-азуленовые со-олигомеры линейной и разветвленной структуры. Установлено, что полученные со-олигомеры интенсивно поглощают и излучают видимый свет в диапозоне 410–700 нм; в частности, они демонстрируют сильное флуоресцентное излучение в зеленой и оранжевой области с максимумами эмиссии при 510 и 590 нм. Показано, что такие свойства возникают в результате положительного резонансного эффекта анилиновых фрагментов, значительно перестраивающих

электронную структуру исходного азулена, в частности, уровни и энергетические зазоры фронтальных орбиталей HOMO–LUMO. С высокими выходами были синтезированы (посредством реакции кросс-сочетания) новые сопряженные азуленовые со-олигомеры с карбазолильными заместителями, такие как 1,2,3- трис(карбазолил)азулен и 1,2,3,6-тетракис(карбазолил)азулен. При этом было выявлено, что полученные со-олигомеры обладают значительной способностью поглощать и излучать свет в длинноволновой части спектра, в интервале от 400 до 600 нанометров. Кроме того было показано, что азулен с карбазолильными заместителями в положениях 1, 2, 3 и 6 обладает уникальными фотофизическими свойствами, проявляющимися в виде интенсивного излучения в области синей фотолюминесценции (λ (PL) при 444 и 490 нм), которое не наблюдается в исходном азулене. Также было установлено, что это особенность возникает благодаря донорным свойствам карбазолильных заместителей, которые оказывают сильное влияние на электронную структуру исходного азулена, также создавая условия для разрешенного электронного перехода HOMO-LUMO.

Значимость работы заключается в разработке новых методов синтеза для получения широкого круга новых π-сопряженных азуленсодержащих со-олигомеров, обладающих ценными фотофизическими свойствами (интенсивными электронными поглощениями и флуоресцентными излучениями в видимой области спектра).

В диссертационном исследований продемонстрирована возможность применения ряда полученных азуленовых со-олигомеров в различных устройствах органической электроники. Разработанные в работе синтетические методы (защищенные патентами Республики Казахстан) позволяют создавать новые органические функциональные материалы с заданными оптоэлектронными свойствами.

Соответствие направлениям развития науки или государственным программам. Диссертационное исследование выполнялось в рамках Программы целевого финансирования Комитета науки МН и ВО РК «Создание новых органических люминофоров TADF на основе π-сопряженных азуленовых со-олигомеров для органических светоизлучающих диодов (OLED) третьего поколения» (ИРН BR21882309) на 2023-2025 годы; по приоритету “Интеллектуальный потенциал страны” и направлению “Естественные науки”.

Личный вклад автора. Автор работы принимал непосредственное участие во всех этапах диссертационного исследования (включая подготовку каждой публикации), начиная с постановки задачи и планирования экспериментов, и заканчивая обсуждением и оформлением результатов. Синтетическая часть работы была выполнена автором лично, а также им были изучены фотофизические (электронное поглощение и флуоресценция) свойства, окислительно-восстановительные свойства, ТГА и ДСК анализ, спектрометрический анализ.

Основные результаты исследования отражены в **7** опубликованных статьях (и 3 патентах РК), из них 3 статьи в научных изданиях, входящих в первый и/или второй квартиль по импакт-фактору по данным компании

Clarivate Analytics (Кларивэйт Аналитикс):

1. Nurlan Merkhatuly, Ablaykhan Iskanderov, Saltanat Abeuova, Amantay Iskanderov and Saltanat Zhokizhanova. Introduction of Electron Donor Groups into the Azulene Structure: The Appearance of Intense Absorption and Emission in the Visible Region // Molecules. – 2024.-V. 29, Iss. 14. – Article number 3354 (здесь докторант является корреспондирующим автором). Импакт-фактор журнала – за 2023 год равный 4,2 и квартиль по химии, мультидисциплинарной трудам – Q2. Имеет CiteScore за 2023 год равный 7,4 и процентиль по химии (разное)– 83. Вклад автора программное обеспечение, валидация, формальный анализ, исследование, кураторство данных, визуализация.

2. Nurlan Merkhatuly, Amantay Iskanderov, Saltanat Abeuova, Ablaykhan Iskanderov and Saltanat Zhokizhanova. Conjugated Diphenylaniline–Azulene Co-Oligomers with Intense Absorption and Emission in the Visible Region // Molecules. – 2024.-V. 29, Iss. 21. – Article number 5041. Импакт-фактор журнала – за 2023 год равный 4,2 и квартиль по химии, мультидисциплинарным трудам – Q2. Имеет CiteScore за 2023 год равный 7,4 и процентиль по химии (разное)– 83. Вклад автора программное обеспечение, валидация, формальный анализ, исследование, кураторство данных, визуализация.

3. Amantay Iskanderov, Nurlan Merkhatuly, Ablaykhan Iskanderov, Saltanat Abeuova and Pavel Vojtisek. Synthesis of Conjugated Tris- and Tetrakis (Carbazolyl)Azulenes with Intense Emission in the Visible Range // Molecules. – 2025.-V. 30, Iss. 13. – Article number 2797. Импакт-фактор журнала – за 2024 год равный 4,6 и квартиль по химии, мультидисциплинарной трудам – Q2. Имеет CiteScore за 2024 год равный 8,6 и процентиль по органической химии – 87. Вклад автора программное обеспечение, валидация, формальный анализ, исследование, кураторство данных, визуализация.

4. Мерхатұлы Н., Искандеров А.Н., Абеуова С.Б., Искандеров А.Н., А.О. Булумбаева. 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. - P. 157–169. Вклад автора программное обеспечение, валидация, исследование, кураторство данных, 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. - P. 44–49. Вклад автора программное обеспечение, валидация, исследование, кураторство данных, 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. –. С. 244-253. Вклад автора программное обеспечение, валидация, исследование, кураторство данных.

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. –С. 245-254. Вклад автора программное обеспечение,

валидация, исследование, кураторство данных.

8. А.Н. Искандеров, Р.Н. Жорабеков, М.А. Нуртаева, Мерхатулы Н. Синтез новых арилазуленов с использованием кросс-сочетания Кумады. Труды X-международного Беремжановского съезда по химии и химической технологии. – Алматы, 2019. – С. 133. Вклад автора программное обеспечение, валидация, исследование, кураторство данных.

9. А.Н. Искандеров, Каримова А.Н., Касымова А.М., Мерхатулы Н. Синтез донорно-акцепторных производных азулена. Глобальная наука и инновация 2021: Центральная Азия: XII международная научно-практическая конференция. – Нур-Султан, 2021. - С. 80-81. Вклад автора программное обеспечение, валидация, исследование, кураторство данных.

10. Мерхатулы Н., А.Н. Искандеров, Джаденова А. А., Шауен Ж. Е., Ибраева М. М. Синтез новых 1,3-дизамещенных азуленов. Международая научно-практическая конференция «XIII Торайгыровские чтение» – Павлодар, 2021. – С. 164-165. Вклад автора программное обеспечение, валидация, исследование, кураторство данных.

11. Мерхатұлы Н., Искандеров А.Н., Жокижанова С.К., Искандеров А.Н. Способ получения донорно-акцепторного сопряженного 2,6-бис(N,N-дифениланилин)азулена. Свидетельство о государственной регистрации прав на объект авторского права № 10636, 30.05.2025. Вклад автора программное обеспечение, валидация, исследование, кураторство данных.

12. Мерхатұлы Н., Искандеров А.Н., Абеуова С.Б., Искандеров А.Н. Способ получения push-pull 2-(N,N-дифениланилин)азулена. Свидетельство о государственной регистрации прав на объект авторского права № 10855, 11.07.2025. Вклад автора программное обеспечение, валидация, исследование, кураторство данных.

13. Мерхатұлы Н., Искандеров А.Н., Жокижанова С.К., Искандеров А.Н. Способ получения донорно-акцепторного сопряженного 2,6-бис(9H-карбозолил)азулена. Свидетельство о государственной регистрации прав на объект авторского права № 11362, 07.11.2025. Вклад автора программное обеспечение, валидация, исследование, кураторство данных.