

## Синтез, электронная и эмиссионная спектроскопия дифениланилин-азуленовых со-олигомеров

Н. Мерхатулы<sup>1</sup>, А.Н. Искандеров<sup>1</sup>,  
С.Б. Абеуова<sup>2\*</sup>, А.Н. Искандеров<sup>1</sup>,  
Г.М. Кадырберлина<sup>1</sup>, А.С. Сейткан<sup>2</sup>,  
А.М. Кемелбекова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова, г. Караганда, Казахстан

<sup>2</sup>Международный университет «Астана», г. Астана, Казахстан

\*E-mail: [abeuova.salta@gmail.com](mailto:abeuova.salta@gmail.com)

Новые стратегии создания функциональных материалов представляют большой интерес для дальнейшего развития оптоэлектронных устройств, таких как органические полевые транзисторы (OFET), органические светоизлучающие диоды (OLED), сенсibilизированные красителем органические солнечные элементы (DSSC) и другие. В этом направлении исследования сфокусированы на применении различных строительных блоков, которые могут точно настроить электронную структуру материалов для оптимизации производительности и морфологии. На сегодняшний день наиболее эффективными в качестве строительного блока молекулами являются ароматические углеводороды, к примеру азулены.

В данной работе посредством реакции кросс-сочетания Сузуки–Мияуры с высокими выходами были синтезированы новые сопряженные дифениланилин-азуленовые со-олигомеры линейной и разветвленной структуры. Полученные со-олигомеры обладают выраженной способностью поглощать и излучать видимый свет в диапазоне 400–700 нм. Показано, что такие уникальные фотофизические свойства, в частности, интенсивные излучения в диапазоне зеленой и оранжевой фотолюминесценции происходят в результате электронодонорных свойств дифениланилиновых групп и расширения  $\pi$ -сопряжения, существенно перестраивающего электронную структуру азулена, в частности, уровни и энергетические щели фронтальных HOMO – LUMO орбиталей. Полученные результаты обеспечивают рациональный подход к конструированию серии новых сопряженных со-олигомеров на основе дифениланилин-азуленов для оптоэлектронных и фотонных устройств.

**Ключевые слова:** азулен; дифениланилин-азулены; азуленовые со-олигомеры; кросс-сочетание; электронные спектры; флуоресценция.

## Дифениланилин-азуленді со-олигомерлердің синтезі, электрондық және эмиссиялық спектроскопиясы

Н. Мерхатулы<sup>1</sup>, А.Н. Искандеров<sup>1</sup>,  
С.Б. Абеуова<sup>2\*</sup>, А.Н. Искандеров<sup>1</sup>,  
Г.М. Кадырберлина<sup>1</sup>, А.С. Сейткан<sup>2</sup>,  
А.М. Кемелбекова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университеті, Қарағанды қ., Қазақстан

<sup>2</sup>«Астана» Халықаралық Университеті, Астана қ., Қазақстан

\*E-mail: [abeuova.salta@gmail.com](mailto:abeuova.salta@gmail.com)

Функционалды материалдарды құрудың жаңа стратегиялары органикалық өрістік транзисторлар (OFETs), органикалық жарық шығаратын диодтар (OLED), бояғышпен сезімтал органикалық күн батареялары (DSSC) және т.б. сияқты оптоэлектрондық құрылғыларды одан әрі дамыту үшін үлкен қызығушылық тудырады. Зерттеудің бұл желісінде зерттеулер өнімділік пен морфологияны оңтайландыру үшін материалдардың электрондық құрылымын дәл баптай алатын әртүрлі құрылыс блоктарын қолдануға бағытталған. Бүгінгі таңда құрылыс блоктарының ең тиімді молекулалары азулендер сияқты ароматты көмірсутектер болып табылады.

Бұл жұмыста Сузуки–Мияура кросс-байланысу реакциясы арқылы жоғары шығыммен сызықтық және тармақталған құрылымға ие жаңа конъюгацияланған дифениланилин-азуленді со-олигомерлер синтезделді. Алынған со-олигомерлер 400–700 нм диапазонында көрінетін жарықты сіңіру және шығару қабілетімен ерекшеленеді. Мұндай бірегей фотофизикалық қасиеттер, атап айтқанда, жасыл және қызғылт сары фотолюминесценцияның қарқынды сәулеленуі, дифениланилин топтарының электронды донорлық қасиеттерінің және азуленнің электрондық құрылымын, атап айтқанда, HOMO–LUMO орбиталарының деңгейлері мен энергетикалық саңылауларын айтарлықтай өзгерте отырып,  $\pi$ -конъюгацияның кеңеюінің нәтижесінде пайда болатындығы көрсетілді. Алынған нәтижелер дифениланилин-азулендер негізіндегі жаңа конъюгацияланған со-олигомерлер сериясын оптоэлектрондық және фотондық құрылғылар үшін құрастырудың рационалды тәсілін қамтамасыз етеді.

**Түйін сөздер:** азулен; дифениланилин-азулендер; азуленді со-олигомерлер; кросс-байланысу; электрондық спектрлер; флуоресценция.

## Synthesis, electronic and emission spectroscopy of diphenylamine-azulene co-oligomers

N. Merkhataly<sup>1</sup>, A.N. Iskanderov<sup>1</sup>,  
S.B. ABEUOVA<sup>2\*</sup>, A.N. Iskanderov<sup>1</sup>,  
G.M. Kadirberlina<sup>1</sup>, A.S. Seitkan<sup>2</sup>,  
A.M. Kemelbekova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Karaganda Buketov University, Karaganda, Kazakhstan

<sup>2</sup>Astana International University, Astana, Kazakhstan

\*E-mail: [abeuova.salta@gmail.com](mailto:abeuova.salta@gmail.com)

New strategies for creating functional materials are of great interest for the further development of optoelectronic devices such as organic field-effect transistors (OFETs), organic light emitting diodes (OLEDs), dye-sensitized organic solar cells (DSSCs) and others. In this area, research has focused on the application of various building blocks that can fine-tune the electronic structure of materials to optimize the fabrication performance and morphology. To date, the most effective molecules as building block are aromatic hydrocarbons, for example azulenes.

In this study, new conjugated diphenylamine-azulene co-oligomers with linear and branched structures were synthesized with high yields via the Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction. The obtained co-oligomers exhibit a pronounced ability to absorb and emit visible light in the 400–700 nm range. It was demonstrated that these unique photophysical properties, particularly the intense emissions in the green and orange photoluminescence range, result from the electron-donating properties of diphenylamine groups and the expansion of  $\pi$ -conjugation, which significantly alters the electronic structure of azulene, including the levels and energy gaps of the frontier HOMO-LUMO orbitals. These findings provide a rational approach to designing a series of new conjugated co-oligomers based on diphenylamine-azulenes for optoelectronic and photonic devices.

**Keywords:** azulene; diphenylamine-azulenes; azulene co-oligomers; cross-coupling; electronic spectra; fluorescence.



Article (Статья)

## Синтез, электронная и эмиссионная спектроскопия дифениланилин-азуленовых со-олигомеров

Н. Мерхатулы<sup>1</sup>, А.Н. Искандеров<sup>1</sup>, С.Б. Абеуова<sup>2\*</sup>, А.Н. Искандеров<sup>1</sup>, Г.М. Кадырберлина<sup>1</sup>, А.С. Сейткан<sup>2</sup>, А.М. Кемелбекова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова, ул. Университетская 28, г. Караганда, 100028, Казахстан

<sup>2</sup>Международный университет «Астана», пр. Кабанбай Батыра 8, г. Астана, 020000, Казахстан

\*E-mail: [abeuova.salta@gmail.com](mailto:abeuova.salta@gmail.com)

### 1. Введение

Новые стратегии создания функциональных материалов представляют большой интерес для дальнейшего развития оптоэлектронных устройств, таких как органические полевые транзисторы (OFET), органические светоизлучающие диоды (OLED), сенсibilизированные красителем органические солнечные элементы (DSSC) и другие [1,2].

В этом направлении исследования сфокусированы на применении различных строительных блоков, которые могут точно настроить электронную структуру материалов для оптимизации производительности и морфологии.

На сегодняшний день наиболее эффективными в качестве строительного блока молекулами являются ароматические углеводороды, к примеру азулены.

Азулены, как неальтернативные ароматические соединения, привлекали значительное внимание в научных исследованиях в области органической электроники и дизайна функциональных материалов в течение последних нескольких десятилетий [3-11].

Потенциал азулена делает его объектом широкого исследования в области проводящих олигомеров и полимеров, материалов для оптоэлектронных молекулярных переключателей, полевых транзисторов (OFETs), светоизлучающих диодов (OLED), солнечных элементов (OSCs), нелинейно-оптических (NLO) устройств и другие [12-23].

Такой интерес был вызван из-за их необычных электронных и спектральных свойств, в том числе поляризованной структуры с дипольным моментом порядка 1,08 D [24] и аномальной анти-Каша флуоресценции  $S_2 \rightarrow S_0$  [25-29].

Структуру азулена можно рассматривать как конденсированный циклопентадиенильный анион и циклогептатриенильный катион (рисунок 1а) с высокими уровнями HOMO и низкими LUMO [30,31]. Атомы C<sub>1</sub> и C<sub>3</sub> имеют большие коэффициенты HOMO, а C<sub>2</sub> и C<sub>6</sub> большие коэффициенты HOMO-1 и LUMO (рисунок 1б). Также азулен окрашен в синий цвет в сравнении с бесцветным изомером нафталином и показывает поглощение в видимой области спектра при 580 нм (интенсивность составляет всего 350 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) вызванное запрещенным переходом  $S_0 \rightarrow S_1$  [32].

В данной статье мы сообщаем о синтезе с высокими выходами новых сопряженных 2,6-дифениланилин-азуленовых со-олигомеров линейной и разветвленной структур **6** и **8**, с помощью реакции Сузуки-Мияуры. Также об электронной и эмиссионной спектроскопии полученных со-олигомеров. Показываем, что такие молекулярные конструкции существенно изменяют электронную структуру азулена (в частности уровни и энергетическую щель орбиталей HOMO-LUMO) и приводят к сильным поглощениям и излучениям в видимом диапазоне.

### 2. Эксперимент

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C регистрировали на спектрометре Jeol ECA-500 МГц в CDCl<sub>3</sub> при комнатной температуре с использованием тетраметилсилана (TMC) в качестве внутреннего стандарта. Рабочие частоты ЯМР-спектрометра составляли 500 МГц (<sup>1</sup>H) и 126 МГц (<sup>13</sup>C). ИК спектры записывали на Фурье-спектрометре Avatar-360 в таблетках с KBr. Масс-спектры (EI) снимали на масс-спектрометре Agilent 6530 Accurate-Mass Q-TOF LC/MS system. Элементный анализ выполняли на элементном

Received 08 Dec 2024; Received in revised form 17 Mar 2025; Accepted 28 Mar 2025; Available online 31 Mar 2025.

© 2025 The Authors

This is an open access article under the CC BY-NC-ND 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

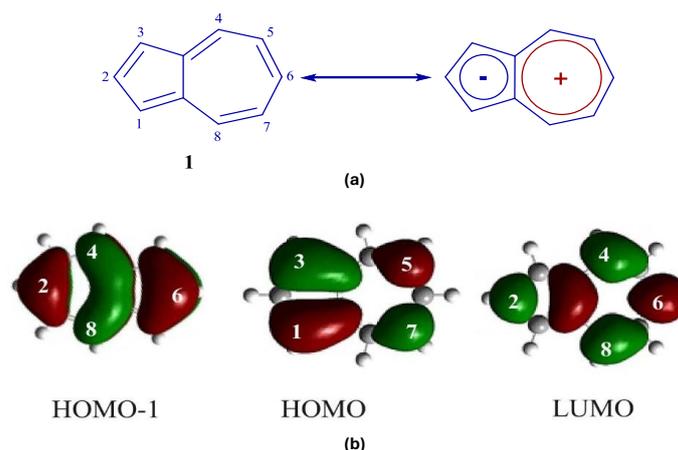


Рисунок 1 – (а) Поляризованная резонансная структура azulена 1, (b) HOMO-1, HOMO и LUMO azulена

анализаторе CHNS-O UNICUBE. Спектры поглощения снимали на спектрофотометре Shimadzu UV-1800. Спектры флуоресценции регистрировали на спектрофлуориметре Agilent Cary Eclipse. Температуру плавления определяли на приборе Melting Point M-560.

В работе использовались следующие реактивы и растворители: azulен 1 (99,5%), 4-бромтрифениламин 3 (98,5%), 4,4'-дибромтрифениламин 5 (98,4%), трис(4-бромфенил)амин 7 (98,6%), (Bpin)<sub>2</sub> (99%), [IrCl(cod)]<sub>2</sub> (98%), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (98%), 2,2'-bpy (99%), тетрагидрофуран (99,6%), дихлорметан (99%), а также другие реагенты и растворители компании «Sigma-Aldrich» без дополнительной очистки.

**2-(N,N-дифениланилин)-6-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диокса-бороланил)-азулен (4).** К смеси 4-бромтрифениламина 3 (140 мг, 0,43 ммоль) и 2,6-бис(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксабороланил)-азулена 2 (491 мг, 1,30 ммоль) в 10 мл дегазированной смеси ТГФ/Н<sub>2</sub>О (4:1) добавляли Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (16 мг, 0,02 ммоль) и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (180 мг, 1,30 ммоль) в атмосфере аргона. Смесь перемешивали в течение 9 ч при 75–80°C, затем охлаждали до комнатной температуры и экстрагировали трижды с использованием CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 18 мл). Объединённые экстракты высушивали над MgSO<sub>4</sub> и упаривали в вакууме на ротаторном испарителе при температуре 40°C (при 335 мбар). Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле смесью C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (9:1) и перекристаллизацией из дихлорметана с получением темно-зеленого порошка (348 мг, выход 70%). Т.пл. 301–302°C. ИК-спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 1585 (C=C аром.), 1534 (C=C азул.), 1487 (C=C аром.), 1409 (C=C азул.), 1375 (B-O), 1321 (C=C азул.), 1240 (B-C). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H: δ 8.25 (д, J = 9.40 Гц, 2H, H<sup>3,5</sup> фенилен), 7.84 (д, J = 8.3 Гц, 4H, H<sup>4,5,7,8</sup> азулен), 7.62 (с, 2H, H<sup>1,3</sup> азулен), 7.29 – 6.94 (м, 12H, H<sup>2,6</sup> фенилен, фенил), 1.40 (с, 12H, 4Me). Спектр ЯМР<sup>13</sup>C: δ 149.66 (Csp<sup>2</sup>), 148.13 (Csp<sup>2</sup>), 147.54 (Csp<sup>2</sup>), 141.53 (Csp<sup>2</sup>), 135.77 (Csp<sup>2</sup>), 135.26 (Csp<sup>2</sup>), 130.26 (Csp<sup>2</sup>), 129.44 (Csp<sup>2</sup>), 129.35 (Csp<sup>2</sup>), 128.50 (Csp<sup>2</sup>), 124.88 (Csp<sup>2</sup>), 124.40 (Csp<sup>2</sup>), 123.85 (Csp<sup>2</sup>), 123.43 (Csp<sup>2</sup>), 123.35 (Csp<sup>2</sup>), 113.94 (Csp<sup>2</sup>), 60.20 (Csp<sup>3</sup>), 29.84 (Csp<sup>3</sup>). Масс-спектр (EI), m/z: 497.3

[M]<sup>+</sup>. C<sub>34</sub>H<sub>32</sub>BN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: рассчитано - C 82.09, H 6.48, N 2.82; найдено - C 81.89, H 6.34, N 2.89.

**2,2-Бис(N,N-дифениланилин)-6,6-(4-дифениламино)фенил)-бис-азулен (6).** К смеси 4,4'-дибромтрифениламина 5 (173 мг, 0,43 ммоль) и 6-(N,N-дифениламин)-2-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диокса-бороланил)-азулена 4 (646 мг, 1,30 ммоль) в 12 мл дегазированной смеси ТГФ/Н<sub>2</sub>О (4:1) добавляли Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (16 мг, 0,02 ммоль) и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (181 мг, 1,30 ммоль) в атмосфере аргона. Смесь перемешивали в течение 8 ч при 75–80°C, затем охлаждали до комнатной температуры и экстрагировали трижды с использованием CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 18 мл). Объединённые экстракты высушивали над MgSO<sub>4</sub> и упаривали в вакууме на ротаторном испарителе при температуре 40°C (при 335 мбар). Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле смесью C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4:1) и перекристаллизацией из дихлорметана с получением коричневого порошка (746 мг, выход 76%). Температура плавления не может быть ниже 400°C. ИК-спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 1587 (C=C аром.), 1535 (C=C азул.), 1485 (C=C аром.), 1414 (C=C азул.), 1318 (C=C азул.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H: δ 8.24 (д, J = 9.4 Гц, 10H, H<sup>3,5</sup> фенилен), 7.88 (д, J = 8.3 Гц, 4H, H<sup>4,8</sup> азулен), 7.62 (с, 4H, H<sup>1,3</sup> азулен), 7.47 (т, J = 9.9 Гц, 5H, H<sup>4</sup> фенил), 7.37 – 7.04 (м, 30H, H<sup>2,6</sup> фенилен, фенил). Спектр ЯМР<sup>13</sup>C: δ 147.84 (Csp<sup>2</sup>), 147.63 (Csp<sup>2</sup>), 147.44 (Csp<sup>2</sup>), 141.64 (Csp<sup>2</sup>), 135.88 (Csp<sup>2</sup>), 135.37 (Csp<sup>2</sup>), 132.44 (Csp<sup>2</sup>), 129.78 (Csp<sup>2</sup>), 129.21 (Csp<sup>2</sup>), 128.41 (Csp<sup>2</sup>), 125.33 (Csp<sup>2</sup>), 124.78 (Csp<sup>2</sup>), 124.47 (Csp<sup>2</sup>), 124.36 (Csp<sup>2</sup>), 123.76 (Csp<sup>2</sup>), 123.72 (Csp<sup>2</sup>), 123.34 (Csp<sup>2</sup>), 123.22 (Csp<sup>2</sup>), 122.61 (Csp<sup>2</sup>), 113.84 (Csp<sup>2</sup>). Масс-спектр (EI), m/z: 983,4 [M]<sup>+</sup>. C<sub>74</sub>H<sub>53</sub>N<sub>3</sub>: рассчитано - C 90.30, H 5.43, N 4.27; найдено - C 90.10, H 5.29, N 4.34.

**2,2,2-трис(N,N-дифениланилин)-6,6,6-(4-трифениламино)-трис-азулен (8).** К смеси трис(4-бромфенил)амин 7 (207 мг, 0,43 ммоль) и 6-(N,N-дифениламин)-2-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диокса-бороланил)-азулена 4 (940 мг, 1,93 ммоль) в 12 мл дегазированной смеси ТГФ/Н<sub>2</sub>О (4:1) добавляли Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (16 мг, 0,02 ммоль) и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (270 мг, 1,93 ммоль) в атмосфере

аргона. Смесь перемешивали в течение 8 ч при 75–80°C, затем охлаждали до комнатной температуры и экстрагировали трижды с использованием  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 × 18 мл). Объединённые экстракты высушивали над  $\text{MgSO}_4$  и упаривали в вакууме на роторном испарителе при температуре 40°C (при 335 мбар). Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле смесью  $\text{C}_6\text{H}_{14}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4:1) и перекристаллизацией из дихлорметана с получением коричневого порошка (973 мг, выход 72%). Температура плавления не может быть ниже 400°C. ИК-спектр ( $\nu, \text{cm}^{-1}$ ): 1586 (C=C аром.), 1535 (C=C азул.), 1485 (C=C аром.), 1415 (C=C азул.), 1317 (C=C азул.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ :  $\delta$  8.24 (д,  $J = 9.4$  Гц, 12H,  $\text{H}^{3,5}$  фенилен), 7.88 (д,  $J = 8.3$  Гц, 6H,  $\text{H}^{4,8}$ азулен), 7.62 (с, 6H,  $\text{H}^{1,3}$ азулен), 7.47 (т,  $J = 9.9$  Гц, 6H,  $\text{H}^4$  фенил), 7.37 – 7.04 (м, 42H,  $\text{H}^{2,6}$  фенилен, фенил). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ :  $\delta$  149.57 (Csp $^2$ ), 148.23 (Csp $^2$ ), 147.84 (Csp $^2$ ), 147.43 (Csp $^2$ ), 147.66 (Csp $^2$ ), 147.21 (Csp $^2$ ), 141.44 (Csp $^2$ ), 135.68 (Csp $^2$ ), 137.37 (Csp $^2$ ), 132.14 (Csp $^2$ ), 130.36 (Csp $^2$ ), 129.58 (Csp $^2$ ), 129.55 (Csp $^2$ ), 129.21 (Csp $^2$ ), 128.41 (Csp $^2$ ), 125.75 (Csp $^2$ ), 125.46 (Csp $^2$ ), 125.32 (Csp $^2$ ), 124.77 (Csp $^2$ ), 124.46 (Csp $^2$ ), 123.36 (Csp $^2$ ), 123.14 (Csp $^2$ ), 123.13 (Csp $^2$ ), 122.36 (Csp $^2$ ), 114.55 (Csp $^2$ ), 113.25 (Csp $^2$ ). Масс-спектр (EI),  $m/z$ : 1352,6 [M] $^+$ .  $\text{C}_{102}\text{H}_{72}\text{N}_4$ ; рассчитано - C 90.50, H 5.36, N 4.14; найдено - C 90.30, H 5.23, N 4.21.

### 3. Результаты и обсуждение

Пути синтеза со-олигомеров линейной и разветвленной структур **6** и **8** представлены на схемах 1 и 2. Как видно из схемы 1, соединение 2,6-диборилазулен **2** был получен прямым C–H борилированием азулена **1** с  $(\text{Bpin})_2$  посредством иридиевого катализатора, согласно литературной методике [33]. Затем сочетание Сузуки-Мияуры между 4-бромотрифенил-амином **3** и 2,6-диборилазуленом **2** (соотношение 1:3) в смеси THF/вода (4:1) в присутствии палладиевого катализатора региоселективно приводит к **4** с высоким 70%-ным выходом. В его спектре ЯМР  $^1\text{H}$  отмечаются сигналы протонов  $\text{H}^3$  и  $\text{H}^5$  фениленового цикла в виде дублета при 8,25  $\delta$  с интенсивностью 2H ( $J = 9,40$  Гц), сигналы протонов  $\text{H}^{4,5}$  и  $\text{H}^{7,8}$  семичленного цикла в виде дублета при 7,84  $\delta$  с интенсивностью 4H ( $J = 8,3$  Гц), сигналы протонов  $\text{H}^1$  и  $\text{H}^3$  пятичленного кольца в виде синглета при 7,62  $\delta$  с

интенсивностью 2H, сигналы протонов  $\text{H}^2$  и  $\text{H}^6$  фенилена, а также фенильных групп в виде мультиплета при 7,29–6,94  $\delta$  с интенсивностью 12H, а также отмечаются сигналы метильных групп борильного радикала в виде синглета при 1,40  $\delta$  с интенсивностью 12H.

Далее, как показано на схеме 2, линейный со-олигомер бис-азулен **6** был синтезирован с высоким выходом 76% при взаимодействии дибромтрифенил амином **5** с тремя эквивалентами 2-борилазулена **4** в условиях реакции Сузуки-Мияуры. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  со-олигомера **6** отмечаются сигналы протонов  $\text{H}^3$  и  $\text{H}^5$  фениленового цикла в виде дублета при 8,24  $\delta$  с интенсивностью 10H ( $J = 9,40$  Гц), сигналы протонов  $\text{H}^4$  и  $\text{H}^8$  семичленного цикла в виде дублета при 7,88  $\delta$  с интенсивностью 4H ( $J = 8,3$  Гц), сигналы протонов  $\text{H}^1$  и  $\text{H}^3$  пятичленного кольца в виде синглета при 7,62  $\delta$  с интенсивностью 4H, сигналы протонов  $\text{H}^4$  фенильных групп в виде триплета при 7,47  $\delta$  с интенсивностью 5H ( $J = 9,9$  Гц), а также протонов  $\text{H}^{5,7}$  семичленного кольца,  $\text{H}^{2,6}$  фенилена и фенильных групп в виде мультиплета при 7.37 – 7.04  $\delta$  с интенсивностью 30H.

Разветвленный со-олигомер трис-азулен **8** был также получен с высоким выходом 72% в аналогичных условиях реакцией трис(4-бромфенил)амином **7** с четырьмя эквивалентами 2-борилазулена **4**. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  олигомера **8** отмечаются сигналы протонов  $\text{H}^3$  и  $\text{H}^5$  фениленового цикла в виде дублета при 8,24  $\delta$  с интенсивностью 12H ( $J = 9,40$  Гц), сигналы протонов  $\text{H}^4$  и  $\text{H}^8$  семичленного цикла в виде дублета при 7,88  $\delta$  с интенсивностью 6H ( $J = 8,3$  Гц), сигналы протонов  $\text{H}^1$  и  $\text{H}^3$  пятичленного кольца в виде синглета при 7,62  $\delta$  с интенсивностью 6H, сигналы протонов  $\text{H}^4$  фенильных групп в виде триплета при 7,47  $\delta$  с интенсивностью 6H ( $J = 9,9$  Гц), а также протонов  $\text{H}^{5,7}$  семичленного кольца,  $\text{H}^{2,6}$  фенилена и фенильных групп в виде мультиплета при 7.37 – 7.04  $\delta$  с интенсивностью 42H.

Полученные со-олигомеры **6** и **8** представляют собой стабильные твердые вещества коричневого цвета (в отличие от синего цвета исходного азулена). Они хорошо растворяются при комнатной температуре в органических растворителях, таких как дихлорметан, хлороформ, толуол и хлорбензол, при концентрациях, используемых в стандартных условиях для спектрального и хроматографического анализа.

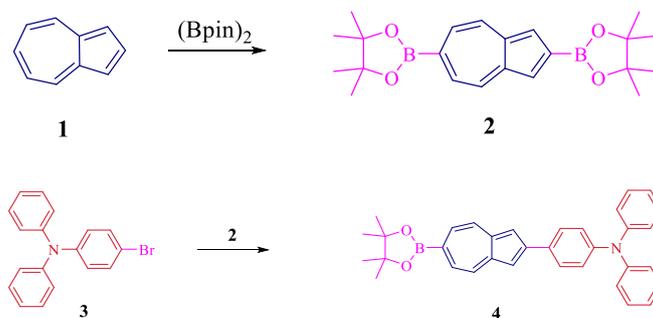


Схема 1 – Синтез 2-борил-6-дифениланилин-азулена **4**

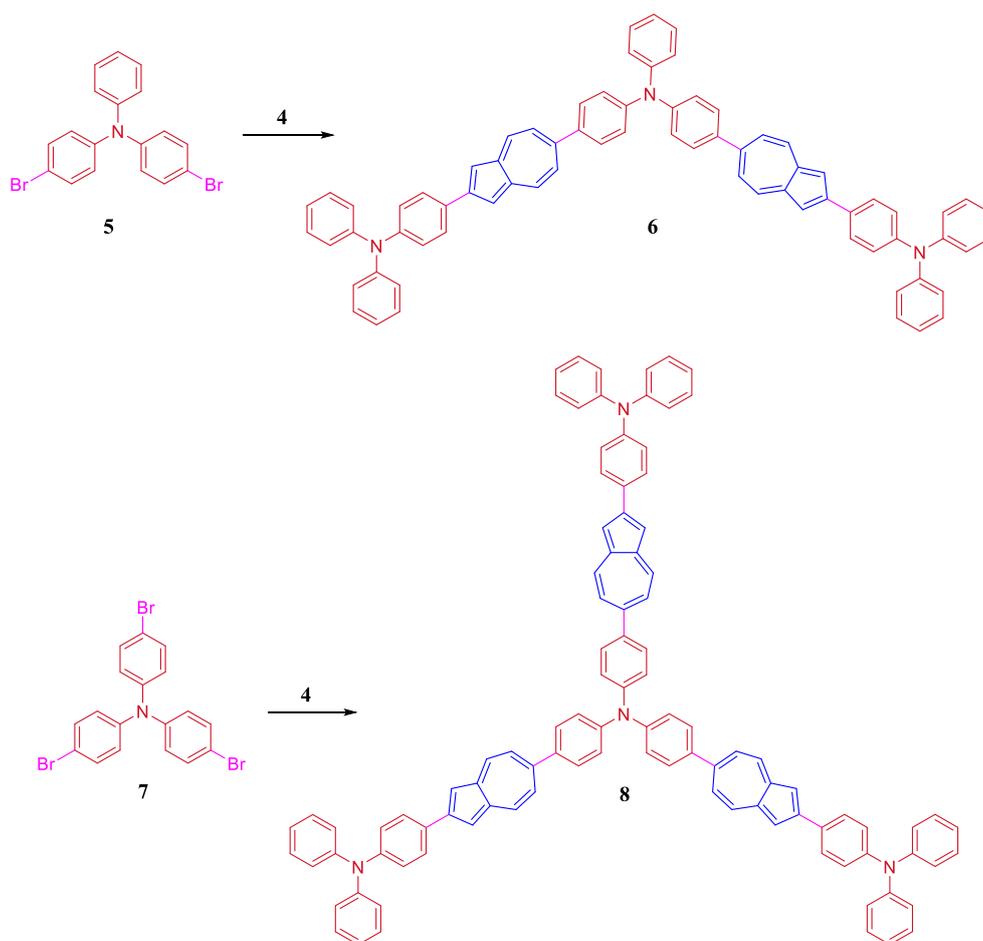


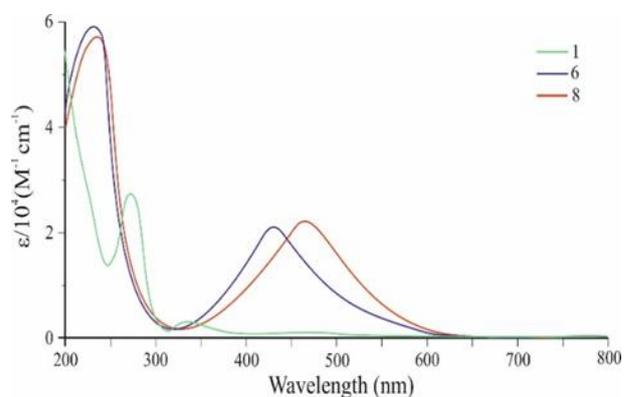
Схема 2 – Синтез со-олигомеров 6 и 8

Строение и чистота синтезированных со-олигомеров: 2,2-Бис(N,N-дифениланилин)-6,6-(4-(дифениламино)фенил)-бис-азулен **6** и 2,2,2-трис(N,N-дифениланилин)-6,6,6-(4-(трифениламино)-трис-азулен **8** были доказаны ЯМР ( $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ ), ИК и масс-спектрометрией, а также элементным анализом.

На рисунке 2 представлены спектры поглощения в УФ-видимом диапазоне для **6** и **8** в сравнении с азуленом **1**. Видно, что соолигомер **6** демонстрирует интенсивную видимую полосу поглощения с  $\lambda_{\text{max}}$  при 431 нм ( $\epsilon = 22\,447\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Соолигомер **8** также демонстрирует интенсивную видимую полосу с  $\lambda_{\text{max}}$  при 465 нм и  $\epsilon = 24\,621\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , которая bathochromно смещена на 31 нм и имеет большую интенсивность, чем у **6**. Это смещение является следствием удлинения  $\pi,\pi$ -сопряжения и уменьшения энергетического зазора HOMO-LUMO. Показано, что видимое электронное поглощение соолигомеров **6** ( $\epsilon = 22\,447\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) и **8** ( $\epsilon = 24\,621\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) сильнее, чем **1** ( $\epsilon = 350\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) [32].

Необходимо отметить, что видимые полосы поглощения **6** и **8** находятся на такой же длине волны (400–700 нм), как у ряда коммерчески доступных функ-

циональных материалов, используемых в органических солнечных батареях (к примеру олигоотиофены, индофеноны) и органических красителях [11,31].

Рисунок 2 – Спектры поглощения 6 и 8 в дихлорметане ( $1 \times 10^{-4}\text{ M}$ ) при rt

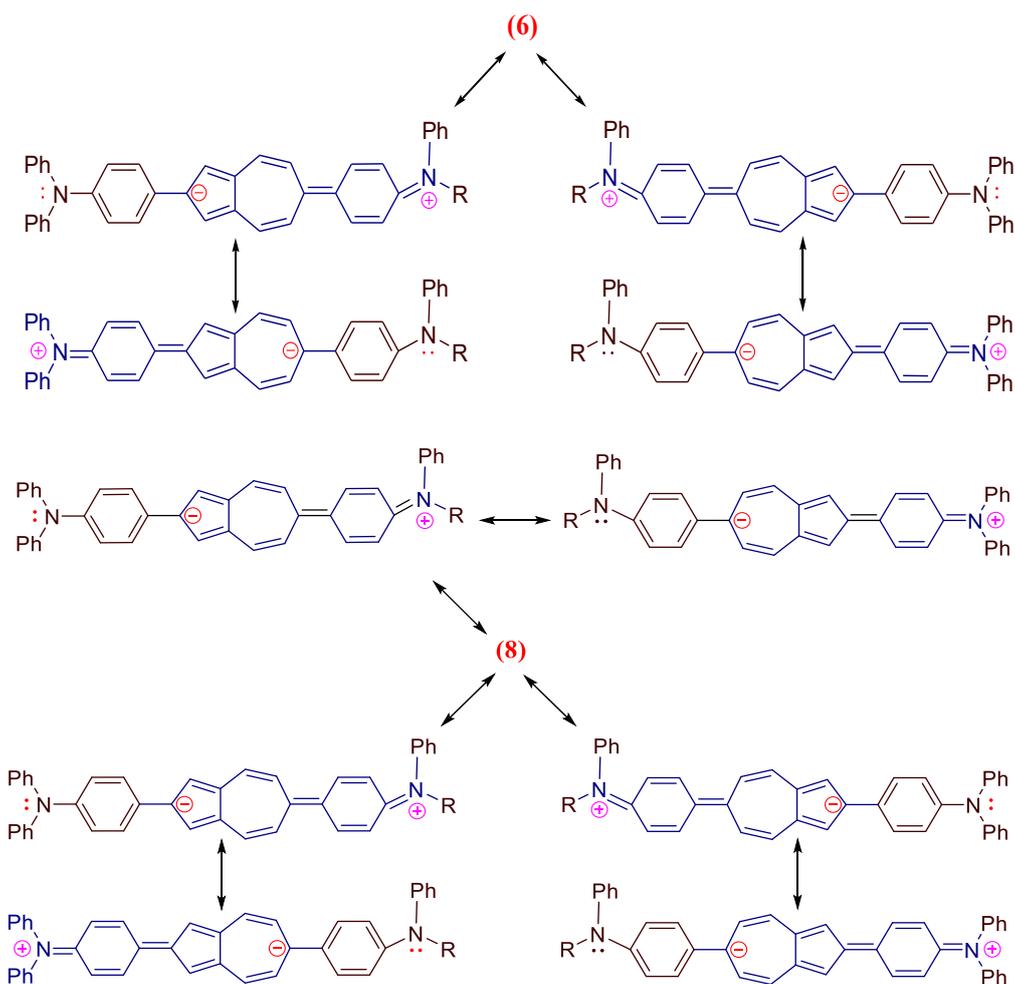


Рисунок 3 – Схема резонансных структур со-олигомеров **6** и **8**. Делокализация  $\pi$ -электронов

На рисунке 4 представлены спектры флуоресценции соолигомеров **6** и **8**. Соолигомер **6** демонстрирует новую интенсивную видимую полосу с максимумом при 512 нм (при возбуждении при 420 нм. Соолигомер **8**, при возбуждении также при 420 нм, демонстрирует интенсивную эмиссию при 588 нм. На рисунке 4 показано, что полоса эмиссии **8** сильно bathochromно сдвинута на 80 нм с увеличением интенсивности по сравнению с полосой соолигомера **6**. Мы полагаем, что значительный сдвиг полосы флуоресценции **8** является результатом удлинения сопряжения (рисунок 3) и уменьшения зазора между HOMO и LUMO. Полученная способность соолигомеров **6** и **8** интенсивно излучать как в зеленом, так и в оранжевом диапазоне является уникальной ввиду отсутствия таковой у азулена **1**.

Итак, показано, что при введении электронодонорных дифениланилиновых групп в структуру азулена, а именно в положения 2 и 6, а также при расширении  $\pi$ -сопряжения индуцируются уникальные интенсивные электронные

поглощения ( $\epsilon$  22 447  $M^{-1} cm^{-1}$  и  $\epsilon$  24 621  $M^{-1} cm^{-1}$ ) и флуоресцентные излучения (интенсивность 612 у.е. и 710 у.е.) в видимой области спектра.

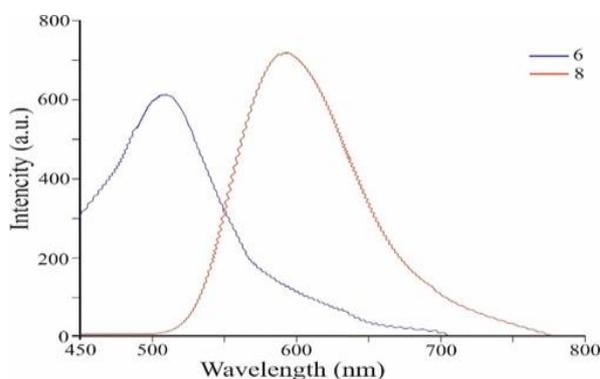


Рисунок 4 – Спектры флуоресценции **6** и **8** в дихлорметане ( $1 \times 10^{-4} M$ ) при rt

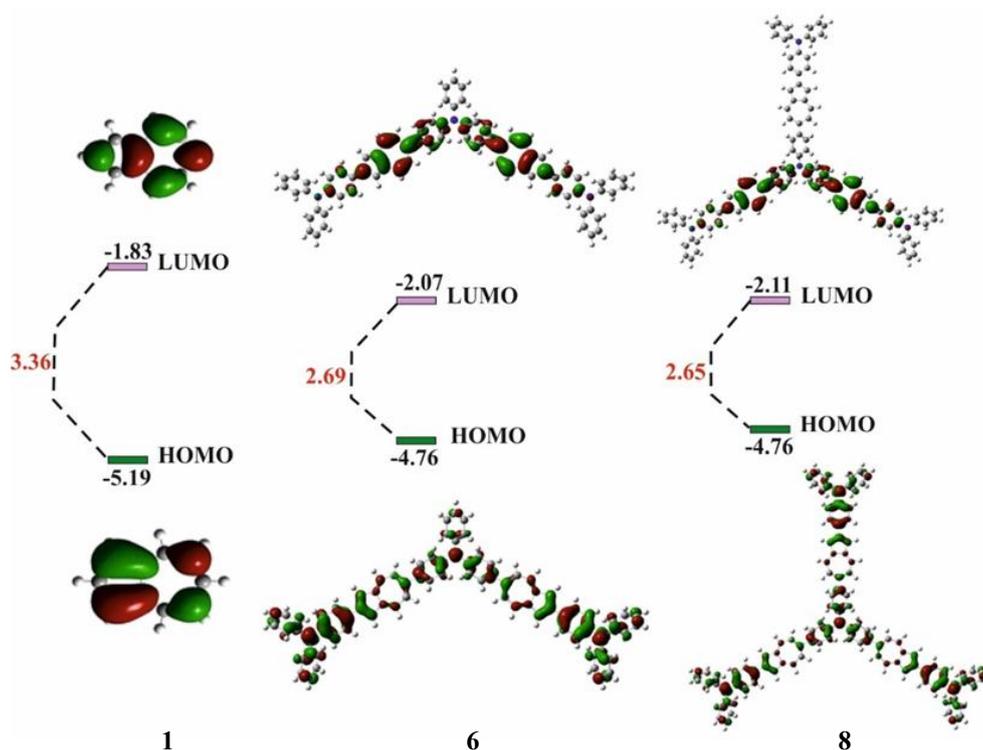


Рисунок 5 – Распределение HOMO и LUMO в **6** и **8** в сравнении с **1**

На рисунке 5 показаны фронтальные молекулярные орбитали соолигомеров **6** и **8** в сравнении с орбиталями azulена **1**, полученными методом DFT B3LYP/6-31G\*.

Из этого рисунка видно, что HOMO-орбитали соолигомеров **6** и **8** распределены по скелету всей молекулы. Это возможно только в результате взаимодействия между HOMO-1 azulенового цикла и HOMO дифениланилинового фрагмента, поскольку в HOMO C-2 и C-6 атомы azulена находятся в узловой плоскости, а в HOMO-1 они имеют большие атомно-орбитальные коэффициенты (рисунок 16). Также показано, что в соолигомерах **6** (-4,76 эВ) и **8** (-4,76 эВ) HOMO расположены выше по уровню, а LUMO ниже (-2,07 эВ и -2,11 эВ соответственно, чем фронтальные молекулярные орбитали исходного azulена **1** (при этом зазор между HOMO и LUMO уменьшается на 0,67 эВ и 0,71 эВ, соответственно). Это связано с изменением порядка расположения уровней МО между исходным соединением **1** и соолигомерами **6** и **8**. В результате запрещенный электронный переход HOMO → LUMO azulена становится разрешенным и, как следствие, приводит к сильному видимому поглощению и испусканию. Именно это наблюдается в электронных и флуоресцентных спектрах соолигомеров **6** и **8** (рисунки 2 и 4).

#### 4. Заключение

В данной работе впервые синтезированы сопряженные дифениланилин-азуленовые соолигомеры линейного и

разветвленного строения: 6,6-бис (N, Nдифениланилин) - 2,2-(4-(дифениламино) фенил)-бис-азулен **6** и 6,6,6-трис (N,Nдифениланилин) - 2,2,2-(4-(трифениламино) - трис-азулен **8**. Полученные соолигомеры обладают ярко выраженной способностью поглощать и излучать видимый свет в диапазоне 400-700 нм. Полученные соолигомеры обладают хорошей растворимостью и стабильностью, а также имеют более высокий HOMO по сравнению с используемыми на практике олигоотиофенами. Полученные результаты открывают широкие возможности для разработки новых соолигомеров на основе дифениланилин-азулена для электронных и фотонных применений.

#### Благодарности

Исследование выполнено в рамках программы целевого финансирования (ИРН BR 21882309) Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан. Авторы выражают глубокую признательность за выделенное целевое финансирование.

#### Информация об авторах

Мерхатұлы Нұрлан – Карагандинский университет им. академика Е.А. Букетова, профессор кафедры неорганической и технической химии.

Искандеров Аблайхан Нурбаевич – Карагандинский университет им. академика Е.А. Букетова, старший

преподаватель кафедры неорганической и технической химии.

Абеуова Салтанат Болатовна – Международный университет Астана, и.о. ассоциированного профессора высшей школы естественных наук.

Искандеров Амантай Нурбаевич – Карагандинский университет им. академика Е.А. Букетова, научный сотрудник лаборатории химии органических полупроводников.

Кадирберлина Гульпан Мурсалиевна – Карагандинский университет им. академика Е.А. Букетова, ассистент профессора кафедры органической химии и полимеров.

Сейткан Айнур Сейтканқызы – Международный университет Астана, декан высшей школы естественных наук.

Кемельбекова Арайлым Маратқызы – Карагандинский университет им. академика Е.А. Букетова, магистрант кафедры неорганической и технической химии.

#### Описание вклада авторов CRediT

Мерхатулы Н.: концептуализация, методология, руководство, рецензирование и редактирование; Искандеров А.Н.: написание-подготовка первоначального проекта, обработка данных; Абеуова С.Б.: написание-рецензирование и редактирование; Искандеров А.Н.: формальный анализ, обработка данных; Кадирберлина Г.М.: написание-рецензирование и редактирование; Сейткан А.С.: визуализация, формальный анализ; Кемельбекова А.М.: обработка данных.

#### Литература

- Zaumseil J., Sirringhaus H. Electron and ambipolar transport in organic field-effect transistors // *Chem. Rev.* – 2007. – Vol. 107. – P. 1296–1323.
- Duan C., Huang F., Cao Y. Recent development of push–pull conjugated polymers for bulk-heterojunction photovoltaics: rational design and fine tailoring of molecular structures // *J. Mater. Chem.* – 2012. – Vol. 22. – P. 10416–10434.
- 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, № 22. – P. 8402–8415.
- Wakabayashi S., Kato Y., Mochizuki K., Suzuki R., Matsumoto M., Sugihara Y., Shimizu M. Pyridylazulenes: Synthesis, Color Changes, and Structure of the Colored Product // *J. Org. Chem.* – 2007. – Vol. 72. – P. 744–749.
- Amatatsu Y. Theoretical Prediction of the  $S_1$ – $S_0$  Internal Conversion of 6-Cyanoazulene // *J. Phys. Chem. A.* – 2007. – Vol. 111. – P. 5327–5332.
- Peart P.A., Repka L.M., Tovar J.D. Emerging Prospects for Unusual Aromaticity in Organic Electronic Materials: The Case for Methano[10]annulene // *Eur. J. Org. Chem.* – 2008. – Vol. 28. – 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-azuleny)-3-butadieny] Chromophores Binding with Benzene and Thiophene Cores // *Chem. Eur. J.* – 2008. – Vol. 14. – P. 8398–8408.
- Ito S., Kubo T., Morita N., Ikoma T., Tero-Kubota S., Kawakami J. Azulene-Substituted Aromatic Amines. Synthesis and Amphoteric Redox Behavior of N,N-Di(6-azuleny)-p-toluidine and N,N,N',N'-Tetra(6-azuleny)-p-phenylenediamine and Their Derivatives // *J. Org. Chem.* – 2005. – Vol. 70. – P. 2285–2293.
- 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 // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2004. – Vol. 43. – P. 1346–1349.
- Lopez-Alled C.M., Park S.J., Lee D.J., Murfin L.C., Kociok-Kohn G., Hann J.L., Wenk J., James T.D., Kim H.M., Lewis S.E. Azulene-based fluorescent chemosensor for adenosine diphosphate // *Chem. Commun.* – 2021. – Vol. 57. – P. 10608–10611.
- Xin H., Hou B., Gao X. Azulene-Based  $\pi$  Functional Materials: Design, Synthesis, and Applications // *Acc. Chem. Res.* – 2021. – Vol. 54. – 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 // *J. Am. Chem. Soc.* – 1959. – Vol. 81. – P. 4941–4946.
- Tomin V.I., Włodarkiewicz A. Anti-Kasha behavior of DMABN dual fluorescence // *J. Lumin.* – 2018. – Vol. 198. – P. 220–225.
- Nenov A., Borrego-Varillas R., Oriana A., et al. UV-Light-Induced Vibrational Coherences: The Key to Understand Kasha Rule Violation in trans-Azobenzene // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2018. – Vol. 9. – P. 1534–1541.
- Del Valle J.C., Catalán J. Kasha's Rule: a Reappraisal // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2019. – Vol. 21, № 19. – P. 10061–10069.
- Behera S.K., Park S.Y., Gierschner J. Dual Emission: Classes, Mechanisms, and Conditions // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2021. – Vol. 60, № 42. – P. 22624–22638.
- Dunlop D., Ludvikova 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, № 39. – P. 21569–21575.
- Wang F., Lai Y.-H. Conducting Azulene–Thiophene Copolymers with Intact Azulene Units in the Polymer Backbone // *Macromolecules* – 2003. – Vol. 36. – P. 536–538.
- 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. – P. 3222–3230.
- Mrozek T., Gorner H., Daub J. Multimode-Photochromism Based on Strongly Coupled Dihydroazulene and Diarylethene // *Chem. Eur. J.* – 2001. – Vol. 7. – P. 1028–1040.

- 21 Dong J.X., Zhang H.L. Azulene-based organic functional molecules for optoelectronics // *Chin. Chem. Lett.* – 2016. – Vol. 27. – P. 1097–1104.
- 22 Ou L., Zhou Y., Wu B., Zhu L. The unusual physicochemical properties of azulene and azulene-based compounds // *Chin. Chem. Lett.* – 2019. – Vol. 30. – P. 1903–1907.
- 23 Kurotobi K., Kim K.S., Noh S.B., et al. A Quadruply Azulene-Fused Porphyrin with Intense Near-IR Absorption and a Large Two-Photon Absorption Cross Section // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – Vol. 45. – P. 3944–3947.
- 24 Cristian L., Sasaki I., Lacroix P.G., et al. Donating Strength of Azulene in Various Azulen-1-yl-Substituted Cationic Dyes: Application in Nonlinear Optics // *Chem. Mater.* – 2004. – Vol. 16. – P. 3543–3551.
- 25 Ito S., Inabe H., Morita N., et al. Synthesis of Poly(6-azulenylethynyl)benzene Derivatives as a Multielectron Redox System with Liquid Crystalline Behavior // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – Vol. 125. – P. 1669–1680.
- 26 Yamaguchi Y., Takubo M., Ogawa K., et al. Terazulene Isomers: Polarity Change of OFETs through Molecular Orbital Distribution Contrast // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – Vol. 138. – P. 11335–11343.
- 27 Nishimura H., Ishida N., Shimazaki A., et al. Hole-Transporting Materials with a Two-Dimensionally Expanded  $\pi$ -System around an Azulene Core for Efficient Perovskite Solar Cells // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – Vol. 137. – P. 15656–15659.
- 28 Zhou Y., Zou Q., Qiu J., et al. Rational design of a green-light-mediated unimolecular platform for fast switchable acidic sensing // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2018. – Vol. 9. – P. 550–556.
- 29 Zhou Y., Zhu L. Involving synergy of green light and acidic responses in control of unimolecular multicolor luminescence // *Chem. Eur. J.* – 2018. – Vol. 24. – P. 10306–10309.
- 30 Konishi A., Yasuda M. Breathing new life into nonalternant hydrocarbon chemistry: Syntheses and properties of polycyclic hydrocarbons containing azulene, pentalene, and heptalene frameworks // *Chem. Lett.* – 2021. – Vol. 50. – P. 195.
- 31 Xin H., Hou B., Gao X. Azulene-based  $\pi$ -functional materials: Design, synthesis, and applications // *Acc. Chem. Res.* – 2021. – Vol. 54. – P. 1737.
- 32 Shevyakov S.V., Li H., Muthyala R., Asato A.E., Croney J.C., Jameson D.M., Liu R.S. Orbital control of the color and excited state properties of formylated and fluorinated derivatives of azulene // *J. Phys. Chem. A* – 2003. – Vol. 107. – P. 3295.
- 33 Fujinaga M., Murafuji T., Kurotobi K., Sugihara Y. Polyborylation of azulenes // *Tetrahedron* – 2009. – Vol. 65. – P. 7115–7121.
- 4 Wakabayashi S, Kato Y, Mochizuki K, Suzuki R, Matsumoto M, Sugihara Y, et al. (2007) *J Org Chem* 72:744–749. <https://doi.org/10.1021/jo061684h>
- 5 Amatatsu Y (2007) *J Phys Chem A* 111:5327–5332. <https://doi.org/10.1021/jp071092i>
- 6 Peart PA, Repka LM, Tovar JD (2008) *European J Org Chem* 2008:2193–2206. <https://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. <https://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. <https://doi.org/10.1021/jo048489s>
- 9 Colby DA, Ferrence GM, Lash TD (2004) *Angewandte Chemie International Edition* 43:1346–1349. <https://doi.org/10.1002/anie.200353189>
- 10 Varshney R, Agashe C, Gill AK, Alam M, Joseph R, Patra D (2021) *Chemical Communications* 57:10604–10607. <https://doi.org/10.1039/D1CC04417F>
- 11 Xin H, Hou B, Gao X (2021) *Acc Chem Res* 54:1737–1753. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00893>
- 12 Anderson AG, Steckler BM (1959) *J Am Chem Soc* 81:4941–4946. <https://doi.org/10.1021/ja01527a046>
- 13 Tomin VI, Włodarkiewicz A (2018) *J Lumin* 198:220–225. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.02.041>
- 14 Nenov A, Borrego-Varillas R, Oriana A, Ganzer L, Segatta F, Conti I, et al. (2018) *J Phys Chem Lett* 9:1534–1541. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b00152>
- 15 del Valle JC, Catalán J (2019) *Physical Chemistry Chemical Physics* 21:10061–10069. <https://doi.org/10.1039/C9CP00739C>
- 16 Behera SK, Park SY, Gierschner J (2021) *Angewandte Chemie International Edition* 60:22624–22638. <https://doi.org/10.1002/anie.202009789>
- 17 Dunlop D, Ludvíková L, Banerjee A, Ottosson H, Slanina T (2023) *J Am Chem Soc* 145:21569–21575. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c07625>
- 18 Wang F, Lai Y-H (2003) *Macromolecules* 36:536–538. <https://doi.org/10.1021/ma025662i>
- 19 Wang F, Lai Y-H, Han M-Y (2004) *Macromolecules* 37:3222–3230. <https://doi.org/10.1021/ma035335q>
- 20 Mrozek T, Görner H, Daub J (2001) *Chemistry (Easton)* 7:1028–1040. [https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20010302\)7:5<1028::AID-CHEM1028>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20010302)7:5<1028::AID-CHEM1028>3.0.CO;2-7)
- 21 Dong J-X, Zhang H-L (2016) *Chinese Chemical Letters* 27:1097–1104. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2016.05.005>
- 22 Ou L, Zhou Y, Wu B, Zhu L (2019) *Chinese Chemical Letters* 30:1903–1907. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2019.08.015>
- 23 Kurotobi K, Kim KS, Noh SB, Kim D, Osuka A (2006) *Angewandte Chemie International Edition* 45:3944–3947. <https://doi.org/10.1002/anie.200600892>
- 24 Cristian L, Sasaki I, Lacroix PG, Donnadiu B, Asselberghs I, Clays K, et al. (2004) *Chemistry of Materials* 16:3543–3551. <https://doi.org/10.1021/cm0492989>
- 25 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>

## References

- 1 Zaumseil J, Sirringhaus H (2007) *Chem Rev* 107:1296–1323. <https://doi.org/10.1021/cr0501543>
- 2 Duan C, Huang F, Cao Y (2012) *J Mater Chem* 22:10416. <https://doi.org/10.1039/c2jm30470h>
- 3 Lash TD, El-Beck JA, Ferrence GM (2007) *J Org Chem* 72:8402–8415. <https://doi.org/10.1021/jo701523s>

- 26 Yamaguchi Y, Takubo M, Ogawa K, Nakayama K, Koganezawa T, Katagiri H (2016) *J Am Chem Soc* 138:11335–11343. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b06877>
- 27 Nishimura H, Ishida N, Shimazaki A, Wakamiya A, Saeki A, Scott LT, et al. (2015) *J Am Chem Soc* 137:15656–15659. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b11008>
- 28 Zhou Y, Zou Q, Qiu J, Wang L, Zhu L (2018) *J Phys Chem Lett* 9:550–556. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b03233>
- 29 Zhou Y, Zhu L (2018) *Chemistry – A European Journal* 24:10306–10309. <https://doi.org/10.1002/chem.201801731>
- 30 Konishi A, Yasuda M (2021) *Chem Lett* 50:195–212. <https://doi.org/10.1246/cl.200650>
- 31 Xin H, Hou B, Gao X (2021) *Acc Chem Res* 54:1737–1753. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00893>
- 32 Shevyakov S V., Li H, Muthyala R, Asato AE, Croney JC, Jameson DM, et al. (2003) *J Phys Chem A* 107:3295–3299. <https://doi.org/10.1021/jp021605f>
- 33 Fujinaga M, Murafuji T, Kurotobi K, Sugihara Y (2009) *Tetrahedron* 65:7115–7121. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2009.06.053>