

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.15, 544.16, 544.6, 547.686, 547-302

АЦЕНАФТО[1,2-*k*]ФЛУОРАНТЕН: РОЛЬ ТРАНСФОРМАЦИИ УГЛЕРОДНОГО КАРКАСА ДЛЯ НАСТРОЙКИ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ

© 2023 г. В. А. Броцман^а, Н. С. Луконина^а, А. В. Рыбальченко^а, М. П. Косая^а, И. Н. Иоффе^а,
К. А. Лысенко^а, Л. Н. Сидоров^а, С. А. Пшеничнюк^б, Н. Л. Асфандиаров^б, А. А. Горюнков^{а,*}

^аХимический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

^бИнститут физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, 450075, Уфа, Россия

*e-mail: aag@thermo.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 27.12.2022 г.

После доработки 27.12.2022 г.

Принята к публикации 09.01.2023 г.

Аценафто[1,2-*k*]флуорантен (**1**) синтезирован методом тандемной циклизации в ходе дегидрофторирования 1,4-ди(1-нафтил)-2,5-дифторбензола (**2**) на активированном γ -Al₂O₃. Наличие остаточных гидроксигрупп приводит к побочному гидролизу фторарена, что снижает выход целевого продукта **1** и приводит к образованию продукта частичной циклизации, 9-(1-нафтил)флуорантен-8-ола (**1b**). Методом спектроскопии диссоциативного захвата электронов (ДЗЭ) исследованы процессы образования отрицательных ионов (ОИ) соединений **1** и **2** в газовой фазе. При тепловых энергиях электронов зарегистрированы долгоживущие молекулярные ОИ **1** и **2** и установлены закономерности их фрагментации. В приближении Аррениуса оценены величины адиабатического сродства к электрону соединений **1** и **2**, которые составили 1.17 ± 0.12 и 0.71 ± 0.07 эВ соответственно, с чем хорошо согласуются данные квантово-химического моделирования на уровне теории функционала плотности (ТФП). Электронные переходы для соединений **1** и **2** исследованы методами оптической спектроскопии поглощения и флуоресценции, измерены квантовые выходы флуоресценции, полученные данные интерпретированы с помощью нестационарного метода ТФП. Методом циклической вольтамперометрии изучены электрохимические свойства соединений **1**, **1b** и **2**, определены формальные потенциалы восстановления и окисления, на основании которых были оценены уровни граничных молекулярных орбиталей.

Ключевые слова: полициклические ароматические углеводороды, дегидрофторирование, сродство к электрону, спектроскопия диссоциативного захвата электронов, отрицательные ионы, циклическая вольтамперометрия, спектроскопия поглощения, электронные переходы, флуоресценция, нестационарная теория функционала плотности

DOI: 10.31857/S004445372307004X, EDN: SKBBZT

Управление размером и связностью сопряженной π -системы полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) позволяет вести настройку энергетических уровней граничных молекулярных орбиталей, определяющих возможность использования подобных соединений и производных на их основе в органической оптоэлектронике [1–3]. В зависимости от числа шестичленных циклов и их способа сочленения в ПАУ формируются бензеноидные подсистемы (π -секстеты), выделенные двойные связи [4], что определяет их химические свойства и позволяет настраивать ширину запрещенной зоны. Включение в углеродный каркас ПАУ ненасыщенных карбоциклов иных размеров позволяет вести дополнительную настройку электронных свойств. Например введение цикlopentadiеновых фрагментов увеличивает сродство к электрону ПАУ, в то время как

встраивание циклогептариеновых циклов снижает потенциал ионизации [3, 5]. Включение циклов с отличными размерами от шестичленных приводит к уходу от планарности молекулы ПАУ и сопровождается ростом их стерического напряжения, что затрудняет получение подобных соединений.

Недавно предложенной группой К. Амшарова метод синтеза полициклических ароматических углеводородов путем тандемной циклизации в ходе дегидрофторирования фтораренов [6] делает синтетически доступными спектр новых ПАУ, образованных сочленением шести и пятичленных непредельных карбоциклов. Эти соединения демонстрируют повышенные электроноакцепторные свойства по сравнению с планарными ПАУ [7] и представляют интерес для приложений в органической оптоэлектронике в качестве

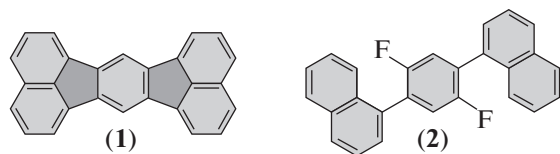


Рис. 1. Строение соединений 1 и 2.

электроноакцепторной компоненты с электронным типом проводимости [8]. В частности, был предложен удобный метод синтеза аценафто[1,2-*k*]флуорантена (соединение 1) в ходе дегидрофторирования 1,4-ди(1-нафтил)-2,5-дифторбензола (соединение 2, рис. 1) [9]. В настоящей работе мы выявили вклад побочных процессов гидролиза в данной реакции, а также провели сравнительное исследование электроноакцепторных свойств соединений 1 и 2 в газовой и конденсированной фазах, которое показало, что формирование единой сопряженной 26π -электронной системы, включающей два цикlopентадиенильных фрагмента, увеличивает электроноакцепторность на 0.5 эВ и сужает энергетический зазор НВМО–ВЗМО на 1.0 эВ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и растворители. Препараты 1,4-дибром-2,5-дифторбензол (*Sigma-Aldrich*, 98%), нафталин-1-бороновая кислота (*Acros Organics*, 98%), тетраakis(трифенилфосфин)палладий(0) (*Sigma-Aldrich*, 99%), карбонат цезия (*Sigma-Aldrich*, 99%), бемит γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ (98%, *Sasol*, ЮАР) были использованы без предварительной очистки. Были использованы препараты γ - Al_2O_3 следующих производителей: *Macherey-Nagel* (рН 7, размер частиц 50–200 мкм, площадь поверхности $130 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$) и *Engelhard Company* (рН 7, размер частиц 50–200 мкм, площадь поверхности $185 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$). В качестве растворителей и элюентов были использованы толуол (*Химмед*, “х.ч.”), гексан (*Химмед*, “х.ч.”), хлористый метилен (*Химмед*, “х.ч.”), метанол (*Sigma-Aldrich*, $\geq 99.9\%$ для ВЭЖХ). Толуол перегоняли над металлическим натрием при атмосферном давлении, собирая фракцию с $t_{\text{кип}}$ 108–109°C. Гексан перегоняли над оксидом фосфора при атмосферном давлении, собирая фракцию с $t_{\text{кип}}$ 68–69°C.

Аналитическое оборудование. ВЭЖХ-МС анализ образцов проводили с использованием аналитического высокоэффективного жидкостного хроматографа *Agilent 1100* и трехквadrupольного масс-спектрометра *Agilent 6410*, оснащенных термостатируемой (23°C) аналитической ВЭЖХ колонкой *Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. $\times$ 25 см (*Nacalai Tesque, Inc.*), диодноматричным детектором поглощения УФ- и видимого диапазонов

(190–950 нм) с оптическим разрешением 2 нм и источником ХИАД (диапазон масс 10–1650 а.е.м., ширина пика на полувысоте не более 0.5 а.е.м.). Мертвый объем аналитической ВЭЖХ системы составлял 3.0 мин при скорости потока 1 мл мин^{-1} . Хроматографическое разделение осуществляли методом колоночной хроматографии и ВЭЖХ при помощи высокоэффективного жидкостного хроматографа *Waters Breeze 1515*, оснащенного полупрепаративной *Cosmosil Buckyprep* 10 мм в.д. $\times$ 25 см (*Nacalai Tesque, Inc.*). В качестве элюента использовали толуол и толуол/метанол, 95 : 5 об./об. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{19}F были зарегистрированы при помощи Bruker Avance-600 спектрометра на частотах 600.3, 150.9, 564.7 МГц, соответственно. В качестве растворителя использовали CDCl_3 , в качестве внутреннего стандарта — гексафторбензол (C_6F_6 , $\delta_{\text{F}} = -162.9 \text{ м.д.}$). Все манипуляции, требующие работы в условиях инертной атмосферы (Ar), проводили в перчаточном боксе *MBRAUN Labstar*. Аргон в перчаточном боксе постоянно циркулировал через систему газоочистки, содержащую медный катализатор и молекулярные сита. Остаточные концентрации кислорода и воды в ходе работы не превышали 1 м.д.

Оптимизация условий активации γ - Al_2O_3 . Использовали два коммерческих образца рН-нейтральных γ - Al_2O_3 (*Macherey-Nagel* и *Engelhard Company*), а также γ - Al_2O_3 , полученный из бемита, γ - $\text{AlO}(\text{OH})$, путем прокаливании при 300–400°C в керамическом тигле. Активацию γ - Al_2O_3 проводили в два этапа: откачивание в вакуумном сушильном шкафу (10^{-1} – 10^{-2} мбар) 3–5 ч при 150°C до постоянной массы с последующим отжигом в кварцевом реакторе при температурах 300, 500, 600 или 700°C в динамическом вакууме с азотной ловушкой (10^{-2} мбар) 30 мин.

Оптимизированная методика активации γ - Al_2O_3 . Навеску γ - Al_2O_3 помещали в керамический тигель и отжигали при 700°C в муфельной печи 2 ч в воздушной атмосфере. Далее полученный препарат γ - Al_2O_3 помещали в кварцевый реактор и отжигали в динамическом вакууме с азотной ловушкой (10^{-2} мбар) при 650°C 30 мин. Все дальнейшие манипуляции с активированным γ - Al_2O_3 проводили в условиях инертной атмосферы.

Синтез аценафто[1,2-*k*]флуорантена (соединение 1). В стеклянную ампулу (10 мм в.д. и длиной 10–15 см) в инертной атмосфере помещали 50 мг 1,4-ди(1-нафтил)-2,5-дифторбензола и около 1 г активированного γ - Al_2O_3 , отпайвали в динамическом вакууме и выдерживали в воздушном термостате при 150–200°C 20–24 ч, периодически встряхивая содержимое ампулы. Спустя 1 ч после начала нагрева цвет реакционной смеси сначала изменился с белого на желто-зеленый, а затем стал светло-желтым. По завершении нагревания

продукты реакции экстрагировали сначала толуолом, затем смесью толуол/метанол, 9 : 1 об./об. Полученные фракции подвергали дополнительной очистке при помощи полупрепаративной ВЭЖХ (элюент — толуол, толуол/метанол, 95 : 5 об./об.).

Аценафто[1,2-*k*]флуорантен (соединение **1**): выход 14% (7 мг, желтый порошок). t_R 3.6 мин (*Cosmosil Buckyrep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 1 мл мин⁻¹). Спектр поглощения (CH₂Cl₂, λ_{max} , нм): 284, 308, 320, 335, 374, 394, 415, 430. Масс-спектр (ХИАД), отрицательные ионы, m/z ($I_{отн}$, %): 326.2 (C₂₆H₁₄⁻, M⁻, 100%).

9-(1-Нафтил)флуорантен-8-ол (соединение **1b**): выход 54% (27 мг, желтый порошок). t_R 3.5 мин (*Cosmosil Buckyrep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 1 мл мин⁻¹), 4.9 мин (*Cosmosil Buckyrep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол/гексан 1 : 1, 1 мл мин⁻¹). Спектр поглощения (CH₂Cl₂, λ_{max} , нм): 300, 328, 348, 364. Масс-спектр (ХИАД), отрицательные ионы, m/z ($I_{отн}$, %): 344.2 (C₂₆H₁₆O⁻, M⁻, 100%). Спектр ЯМР ¹H (600.3 МГц, CDCl₃, δ , м.д., J , Гц): 7.99 (3H, м, Ar), 7.88 (1H, м, Ar), 7.81 (3H, м, Ar), 7.64 (6H, м, Ar), 7.50 (1H, м, Ar), 7.18 (1H, м, Ar), 4.98 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР ¹³C (150.9 МГц, CDCl₃, δ , м.д., J , Гц): 153.29 (1C), 141.30 (1C), 136.91 (1C), 136.67 (1C), 134.20 (1C), 134.09 (1C), 133.05 (1C), 132.30 (1C), 132.02 (1C), 103.03 (1C), 129.03 (1C), 128.55 (1C), 128.36 (1C), 128.22 (1C), 128.07 (1C), 127.93 (1C), 127.00 (1C), 126.92 (1C), 126.50 (1C), 125.85 (1C), 125.72 (1C), 125.66 (1C), 124.06 (1C), 120.24 (1C), 119.06 (1C), 109.26 (1C).

4-Фтор-2,5-ди(1-нафтил)фенол (соединение **1c**): выход 11% (5.5 мг, белый порошок). t_R 3.5 мин (*Cosmosil Buckyrep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 1 мл мин⁻¹), 4.2 мин (*Cosmosil Buckyrep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол/гексан 1 : 1, 1 мл мин⁻¹). Спектр поглощения (толуол, λ_{max} , нм): 296. Масс-спектр (ХИАД), отрицательные ионы, m/z ($I_{отн}$, %): 364.2 (C₂₆H₁₇FO⁻, M⁻, 100%).

Синтез 1,4-ди(1-нафтил)-2,5-дифторбензола (соединение 2): Соединение **2** было синтезировано кросс-сочетанием по реакции Сузуки. В двухгорлую колбу на 50 мл помещали 130 мкл (1 ммоль) 1,4-дибром-2,5-дифторбензола, 170 мг (1 ммоль) нафталин-1-бороновой кислоты, 120 мг (0.1 ммоль) тетраakis(трифенилфосфин)палладия(0) и 815 мг (2.5 ммоль) карбоната цезия, добавляли 25 мл смеси толуол/метанол (2 : 1 об./об.), дегазировали и кипятили 12 ч до полной конверсии 1,4-дибром-2,5-дифторбензола. Мониторинг протекания реакции проводили при помощи тонкослойной хроматографии (элюент—гексан/CH₂Cl₂, 9 : 1 об./об.). По завершении реакции добавляли 20 мл CH₂Cl₂, органический слой промывали водой и высушивали над MgSO₄, продукт выделяли

при помощи колоночной хроматографии (элюент — гексан/CH₂Cl₂, 9 : 1 об./об.) и высушивали под вакуумом. В результате был получен 1,4-ди(1-нафтил)-2,5-дифторбензола с выходом 90% (330 мг, белый порошок).

1,4-ди(1-нафтил)-2,5-дифторбензол (соединение **2**). t_R 3.2 мин (*Cosmosil Buckyrep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 1 мл мин⁻¹). Спектр поглощения (CH₂Cl₂, λ_{max} , нм): 296. Масс-спектр (ХИАД), отрицательные ионы, m/z ($I_{отн}$, %): 366.2 (C₂₆H₁₆F₂⁻, M⁻, 100%). Спектр ЯМР ¹⁹F (564.7 МГц, CDCl₃, δ , м.д.): -120.97 (2F, уш. с., $\Delta\nu_{1/2}$ ~ 20 Гц). Спектр ЯМР ¹H (600.3 МГц, CDCl₃, δ , м.д., J , Гц): 7.98 (4H, м, Ar), 7.87 (2H, м, Ar), 7.59 (8H, м, Ar), 7.33 (2H, т, ³J_{HH} 7.7, Ar). Спектр ЯМР ¹³C (150.9 МГц, CDCl₃, δ , м.д., J , Гц): 156.59 (1C, д, ⁴J_{CF} 3.3, CF), 154.97 (1C, д, ⁴J_{CF} 3.3, CF), 133.61 (2C), 132.60 (2C), 131.51 (2C), 128.93 (2C), 128.83 (1C, д, ²J_{CF} 11.0, CCF), 128.72 (1C, д, ²J_{CF} 11.0, CCF), 128.43 (2C), 127.82 (2C), 126.53 (2C), 126.10 (2C), 125.59 (2C), 125.29 (2C), 119.00 (1C, дд, ²J_{CF} 17.6, ³J_{CF} 7.7, CHCF), 118.87 (1C, дд, ²J_{CF} 17.6, ³J_{CF} 11.0, CHCF).

Флуоресцентная спектроскопия. Спектры поглощения и флуоресценции для растворов соединений **1** и **1b** в CH₂Cl₂ при возбуждении на длинах волн 405 или 355 нм соответственно были зарегистрированы с использованием высокоэффективного оптоволоконного спектрофотометра Avantes ULS2048x64TEC SensLine, оборудованного источником излучения AvaLight-DHc. В качестве источника возбуждения (под углом 90°) использовали светодиод AvaLight-LED355 (355 нм, FWHM 10 нм) или лазер Laser Masters Pro с блоком питания LAB (402 нм, FWHM 2 нм). Квантовые выходы флуоресценции относительно сульфата хирина (≥98%, BioReagent, Sigma-Aldrich, QS) в 0.05 М H₂SO₄ (при λ_{ex} = 355 нм) или кумарина 153 в этаноле (при λ_{ex} = 402 нм), аналогично работе [10].

Рентгеноструктурный анализ. Набор данных для монокристалла соединения **1** был получен на дифрактометре Bruker D8 Quest, оснащенный микрофокусной рентгеновской трубкой с излучением MoK α (λ = 0.71073) и CMOS детектором PHOTON III, при 112(2) К. Структуры были решены и уточнены в анизотропном приближении для неводородных атомов с использованием программного пакета SHELX [11].

Кристаллографические данные для C₂₆H₁₄: иголки светло-желтого цвета, 0.32 × 0.04 × 0.02, M = 326.37, моноклинная, пространственная группа $P2_1/c$, a = 3.815(2), b = 25.393(13), c = 23.673(12) Å, β = 90.006(14)°, V = 2293(2) Å³, Z = 6. Число измеренных отражений — 22586, уточнение 352 параметров проведено по 5280 незави-

симых отражениям, $R_{\text{int}} = 0.136$, $R_1(F) = 0.066$ для 2643 отражений с $I > 2\sigma(I)$ и $wR_2(F^2) = 0.203$ для всех отражений. Полные кристаллографические данные для структур депонированы в Кембриджском Структурном Банке (CCDC № 2232881).

Электрохимические исследования. Измерения проводили в условиях инертной атмосферы в перчаточном боксе MBRAUN Labstar. Регистрацию кривых циклической вольтамперометрии (ЦВА) проводили со скоростью развертки потенциала 100 мВ с^{-1} при помощи потенциостата Элинс Пи-50Про-3 (Electrochemical Instruments, Россия) при температуре окружающей среды $25\text{--}30^\circ\text{C}$ в самодельной односекционной ячейке с дисковым платиновым рабочим электродом (РЭ), платиновым спиральным противоэлектродом (ПЭ) и электродом сравнения Ag/AgNO_3 (Ag-проволока, погруженная в раствор 0.01 М AgNO_3 и $0.1 \text{ М } n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ в ацетонитриле, отделенная от основного отсека мембраной Coralpor®; ЭС) в *орто*-дихлорбензоле или пропиленкарбонате с использованием $0.10 \text{ М } n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ в качестве фонового электролита. *орто*-Дихлорбензол (оДХБ) и пропиленкарбонат (99%, Sigma-Aldrich) очищали фракционной перегонкой при пониженном давлении в присутствии CaH_2 с последующим пропусканием через колонку с SiO_2 и затем хранили в перчаточном боксе над молекулярными ситами ($4 \text{ \AA}$). $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ (для электрохимического анализа, $\geq 99.0\%$, Fluka) хранили в перчаточном боксе и использовали в готовом виде. После эксперимента в ячейку добавляли ферроцен в качестве внутреннего стандарта. Потенциал редокс пары $\text{Fc}^{+/0}$ составил -0.220 и -0.015 В относительно пары Ag/AgNO_3 в оДХБ и пропиленкарбонате соответственно.

Оценки энергий ВЗМО и НВМО из электрохимических данных (ЭС) были рассчитаны с использованием следующих уравнений: $E_{\text{ВЗМО}}^{\text{ЭС}} = -e(E_{\text{ox}}^{\text{onset}} + 5.1) \text{ эВ}$ и $E_{\text{НВМО}}^{\text{ЭС}} = -e(E_{\text{red}}^{\text{onset}} + 5.1) \text{ эВ}$, где $E_{\text{red}}^{\text{onset}}$ и $E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$ — потенциалы в точке отрыва от базовой линии (пороговые потенциалы) катодного и анодного пиков, потенциал пары $\text{Fc}^{+/0}$ относительно уровня вакуума взят равным -5.1 эВ [12, 13]. Ширины запрещенной зоны (ЭХ) рассчитывали, как разницу между началом первых пиков окисления и восстановления.

Спектроскопия диссоциативного захвата электрона. Спектры ДЗЭ получены на масс-спектрометре МИ1201В, переоборудованном для работы в режиме диссоциативного захвата электронов [14, 15]. Помимо инверсии полярности магнита и ускоряющего напряжения в источнике ионов была изменена конструкция блока питания катода, позволяющая варьировать энергию электронов от 0 до 15 эВ [15]. Исследуемое вещество испаряли в камеру ионизации при температурах от 70 до

200°C . Вольфрамовый катод создает пучок электронов (ток 1 мкА) с FWHM по энергии около 0.4 эВ для ионов $\text{SF}_6^-/\text{SF}_6$. Электронный луч коллимируется магнитным полем. Отрицательные ионы (ОИ), образующиеся в источнике, извлекаются из него вытягивающим напряжением 0.5 В , ускоряются потенциалом -4 кВ и поступают в статический магнитный масс-анализатор через систему щелей. Для детектирования ионов применяется вторичный электронный умножитель ВЭУ-2, первый диод которого находится под нулевым потенциалом, чтобы исключить дискриминацию сигнала в зависимости от заряда детектируемых частиц (отрицательный ион либо его нейтраль).

Метод спектроскопии ДЗЭ позволяет измерять средние времена жизни молекулярных ОИ относительно автоотщепления электрона. Для этого сначала измеряют суммарную интенсивность ионов и нейтралей I , образованных на втором бесполом участке пролета ионов перед умножителем. Затем подают отклоняющее напряжение 2 кВ перед входом в умножитель, отсекая заряженную компоненту пучка, и записывают интенсивность нейтральной компоненты I_n . Зная время пролета ионов во второй бесполой области прибора τ_a , среднее время жизни ионов определяется по формуле:

$$\tau_a = \frac{\Delta t}{\ln(1 + I_n/I)}. \quad (1)$$

Эта методика была разработана Эдельсоном для времяпролетных масс-спектрометров [16] и адаптирована Хвостенко [14] для приборов со статическим магнитным масс-анализатором.

Имея измеренное время жизни ОИ τ_a , можно оценить адиабатическое сродство к электрону (EA_a) в приближении Аррениуса [17–19]:

$$EA_a = \frac{\ln(\tau_a/\tau_0)(Nk_B T + \varepsilon)}{N - \ln(\tau_a/\tau_0)}, \quad (2)$$

здесь τ_a — измеренное время жизни аниона; τ_0 — обратный частотный фактор, который можно трактовать как характерное время движения от равновесной молекулярной геометрии аниона до его атомной конфигурации, при которой становится возможным отрыв избыточного электрона [17, 20]; N — число колебательных степеней свободы; k_B — постоянная Больцмана; T — температура камеры ионизации прибора (К); ε — энергия захваченного электрона. Время τ_0 можно также интерпретировать как внутримолекулярное время перераспределения энергии (IVR time) [21]. Эта величина является параметром теории и может варьироваться от 10^{-13} с для производных нафтохинона [20] до $5 \times 10^{-13} \text{ с}$ для производных бензола [19]. Чен и Чен предлагают увеличить τ_0 до 10^{-12} с для случая 2-нитробензола [22]. В неко-

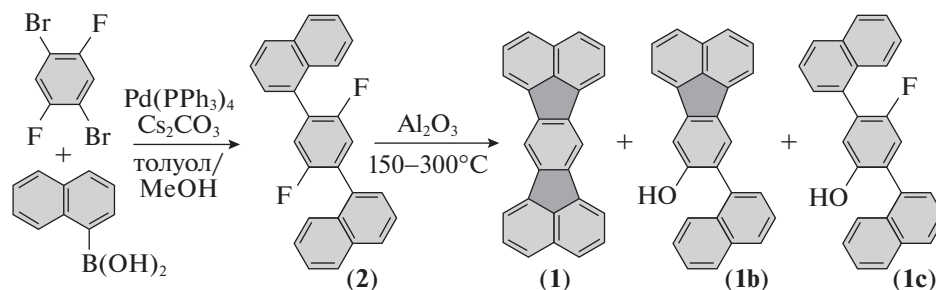


Схема 1. Схема синтеза аценафто[1,2-*k*]флуорантена (**1**) и его предшественника дифторарена (**2**) (также показаны побочные продукты реакции дегидрофторирования, **1b** и **1c**).

торых случаях удастся выявить наличие анионных структур со сродством к электрону больше, нежели у “традиционных” структур анионов, близких по молекулярной геометрии к исходной молекуле [23, 24].

Для оценки энергий вертикального захвата электронов (VAE) по механизму резонанса формы [25, 26] были выполнены расчеты методом теории функционала плотности (B3LYP/6-31G(*d*)). Результаты расчетов энергий вакантных молекулярных орбиталей (VOE) были масштабированы в соответствии с эмпирической формулой, полученной в работе [27]:

$$\text{VAE, эВ} = 0.8065 \text{ VOE} + 0.9194. \quad (3)$$

Аналогичные результаты могут быть получены при использовании масштабирующего уравнения из работы [28].

Квантово-химическое моделирование. Расчеты энергий молекул с оптимизацией геометрии в нейтральном и анионном состояниях, энергий орбиталей и их распределения были проведены с использованием метода функционала плотности. Расчет энергий вертикальных переходов и оптимизация геометрии возбужденных состояний были осуществлены с помощью нестационарного метода функционала плотности в приближении линейного отклика (TD-DFT). Все расчеты проведены с использованием гибридного функционала PBE0 [29] и трехэкспонентного базиса с расширенным набором поляризационных функций def2-TZVPP [30] в программном пакете Firefly 8.2.0 [31], частично основанном на GAMESS(US) [32].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтез и строение соединений 1 и 2. Нами были воспроизведены синтетические схемы (см. Схема 1), предложенные в работе [9]. Дифторарен **2** был получен Pd-катализируемым кросс-сочетанием по Сузуки в реакции между 1,4-дибром-2,5-дифторбензолом и нафтил-1-бороновой кислотой с

выходом 90% и идентифицирован масс-спектрометрически и методом спектроскопии ЯМР.

Для получения аценафто[1,2-*k*]флуорантена (**1**) синтезированный фторарен **2** был подвергнут дегидрофторированию на активированном $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (активирован в динамическом вакууме при 500°C 3 ч) в ампуле при температуре 150°C, согласно методике [9]. Спустя 1 ч после начала нагрева окраска реакционной смеси изменилась с белой на желто-зеленую (свидетельствующей об образовании карбокатионных интермедиатов), а затем приобрела светло-желтую окраску. Однако масс-спектрометрический анализ продуктов реакции показал полную конверсию фторарена **2** в продукты частичной циклизации и замещения фтора на гидроксогруппу (соединения **1b** и **1c**), в то время как целевой продукт **1** отсутствовал.

Ранее не сообщалось об образовании подобных побочных продуктов при синтезе аценафто[1,2-*k*]флуорантена, однако о заметном вкладе побочных процессов свидетельствуют умеренные его выходы (45%) при полной конверсии фторарена **2** [9]. Продукты гидролиза фтораренов были обнаружены среди продуктов дегидрофторирования на активированном $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ других фтораренов [9, 33, 34]. Считается, что дегидрофторирование фторарена на активированном $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ протекает на льюисовских кислотных центрах. Атом фтора координируется на вакантной позиции в координационной сфере алюминия, что приводит к поляризации C–F-связи вплоть до ее диссоциации с образованием карбокатионного арильного интермедиата [35]. Карбокатионный интермедиат внутримолекулярно атакует соседствующий арильный фрагмент, приводя к электрофильному ароматическому замещению атома водорода и замыканию пятичленного цикла. В присутствии остаточных гидроксильных групп на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ возможен альтернативный процесс: атака нуклеофильным атомом кислорода гидроксильной группы карбокатионного центра интермедиата с образованием алюминийорганического оксопроизводного. Подобные металлорганические соединения

иммобилизованы на поверхности оксида алюминия и не экстрагируются апротонным растворителем, но подвергаются сольволизу и элюируют под действием протонного растворителя [9].

Замещение атомов фтора на гидроксильные группы во фтораренах при их нагревании с γ - Al_2O_3 доминирует в случае наличия остаточных гидроксильных групп на его поверхности [34, 35]. В связи с этим для эффективной циклизации в ходе дегидрофторирования фтораренов необходима активация γ - Al_2O_3 под вакуумом при температуре 600°C. В литературе также есть сообщения о том, что тандемная циклизация в ходе дегидрофторирования фтораренов на γ - Al_2O_3 не всегда удачно воспроизводится [36], что свидетельствует о необходимости более детального изучения особенностей протекания данного процесса. Проведенный нами поиск условий активации γ - Al_2O_3 показал, что варьирование источника γ - Al_2O_3 и температуры его активации (от 400 до 700°C) не приводит к качественным изменениям состава продуктов синтеза. Установлено, что γ - Al_2O_3 , активированный при 300°C, инертен по отношению ко фторарену **2**. Ранее было показано, что добавление инертного ароматического высококипящего растворителя (оДХБ) значительно облегчает протекание реакции дегидрофторирования фтораренов на активированном γ - Al_2O_3 [37]. Мы также обнаружили, что добавление оДХБ к γ - Al_2O_3 , активированному при 600°C, приводит к появлению целевого продукта **1**, но в следовых количествах при доминировании продуктов частичного гидролиза **1b** и **1c**.

Оптимальным подходом для получения целевого продукта **1** оказался предварительный отжиг в γ - Al_2O_3 в муфельной печи (700°C, 2 ч, воздушная атмосфера) с последующим отжигом в кварцевом реакторе в условиях динамического вакуума (10^{-2} мбар, 650°C, 30 мин). Данные ТГ/ДСК анализа и рентгенофазового анализа для γ - Al_2O_3 , активированного таким способом, указывают, что применяемая двухстадийная подготовка γ - Al_2O_3 , с одной стороны, позволяет его активировать (потеря веса активированного γ - Al_2O_3 менее 5% при нагревании в интервале температур от 25 до 900°C), а, с другой стороны, не приводит к фазовым превращениям γ - Al_2O_3 в химически менее активный δ - Al_2O_3 (образуется в интервале температур 700–800°C) [38, С. 3, 39]. Использование таким образом активированного γ - Al_2O_3 привело к получению целевого аценафто[1,2-*k*]флуорантена **1** наряду с побочными продуктами **1b** и **1c**, которые были выделены в индивидуальном виде с выходами 14, 54 и 11% соответственно. Состав и строение продуктов были установлены методами хроматомасс-спектрометрии и спектроскопии ЯМР. Строение аценафто[1,2-*k*]флуорантена **1**

было дополнительно подтверждено данными рентгеноструктурного анализа. В кристалле молекулы аценафто[1,2-*k*]флуорантена упаковываются в стопки вдоль оси *a* с расстоянием между молекулами 3.815(4) Å.

Спектроскопия ДЗЭ для соединений 1 и 2. Диссоциативный захват электронов молекулами приводит к диссоциации короткоживущих состояний молекулярных отрицательных ионов (ОИ) на стабильные фрагменты, либо к самопроизвольному выбросу (автоотщеплению) избыточного электрона [14, 17, 40, 41]. Образование короткоживущих состояний молекулярных ОИ с наибольшим сечением происходит посредством резонансного захвата электронов с подходящей энергией на вакантные орбитали молекулы, так называемый одночастичный резонанс формы. Если время жизни такого состояния достаточно велико и составляет не менее 10^{-13} – 10^{-12} с, то может произойти внутримолекулярная конверсия — переход молекулярного ОИ из возбужденного состояния в свое основное электронное состояние [15, 42, 43]. Время жизни таких состояний ОИ составляет десятки и тысячи микросекунд и доступно для масс-спектрометрических измерений. Имея измеренное время жизни ОИ τ_a , можно оценить адиабатическое сродство к электрону (EA_a) в приближении Аррениуса.

Методом ДЗЭ были изучены закономерности образования молекулярных ОИ для соединений **1** и **2**, установлены основные каналы фрагментации и оценены величины сродства к электрону.

Масс-спектры ОИ аценафто[1,2-*k*]флуорантена **1** крайне бедны. Кроме долгоживущих молекулярных ионов M^- , наблюдаемых в трех резонансах, регистрируются лишь ионы $[M-H]^-$ с интенсивностями <0.1 и 0.5% соответственно. На рис. 2а показаны кривые эффективности выхода (КЭВ) ионов как функции от энергии захватываемого электрона. Также показаны оценки энергий вертикального захвата электронов (VAE) по механизму резонанса формы в виде вертикальных линий над КЭВ молекулярных ионов.

Зависимость времени жизни молекулярных ОИ от энергии захватываемых электронов показана на рис. 2б. В приближении Аррениуса адиабатическое сродство к электрону EA_a для соединения **1** оценивается равным 1.17 ± 0.12 эВ, с чем хорошо согласуются результаты квантово-химического моделирования $EA_a(\mathbf{1}) = 1.26$ эВ на уровне теории функционала плотности.

Спектры ДЗЭ для фторарена **2** имеют более сложный вид (рис. 3 и 4). Молекулярные ОИ ($m/z = 366$) наблюдаются на пределе временной шкалы прибора: измеренное среднее время автоотщепления электрона составляет 35 и 30 мкс (при температуре стенок ячейки столкновений

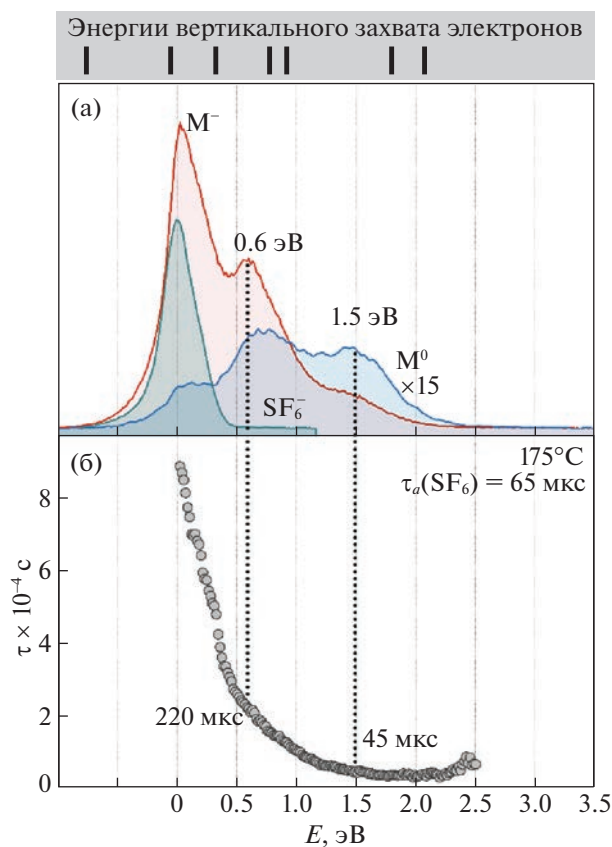


Рис. 2. Кривые эффективного выхода молекулярных ОИ и нейтралей соединения **1**, а также SF_6^- (а). Вертикальными линиями показаны энергии вертикального захвата электронов (VAE). Время жизни молекулярных ОИ в зависимости от энергии электрона (E) (б).

403 и 423 К соответственно), тогда как время пролета данных анионов от момента образования до регистрации оценивается величиной 42 мкс. Поэтому молекулярные ОИ наблюдаются только при нулевой (тепловой) энергии электронов,

форма пика совпадает с формами сигналов нейтральной компоненты и молекулярных ОИ $\text{SF}_6^-/\text{SF}_6$ (рис. 3). С ростом температуры источника ионов время жизни ионов (τ_a) и их относительная интенсивность падают, так как увеличивается запас колебательной энергии молекулы-мишени, что очевидно из формулы:

$$\tau_a = \tau_0 \frac{NEA_a}{EA_a + Nk_B T + \varepsilon}, \quad (4)$$

где обозначения совпадают с обозначениями в формуле (2). Измеренная величина $\tau_a = 35$ мкс при 403 К позволяет оценить величину $EA_a = 0.71 \pm 0.07$ эВ (параметры $N = 120$ и $\tau_0 = 10^{-12}$ с). Аналогичная оценка для температуры 423 К равна 0.73 ± 0.07 эВ. Для сравнения, квантово-химические оценки сродства к электрону дают величину 0.69 эВ, что совпадает с экспериментальными данными в пределах погрешности метода.

На рис. 4а показаны КЭВ для молекулярного и трех фрагментных ОИ фторарена **2**. Токи фрагментных анионов дают ясную картину наличия четырех резонансных состояний для фторарена **2**. Рассчитанные методом ТФП энергии резонансов формы показаны в виде вертикальных линий сверху спектра ДЗЭ молекулы **2**. Как видно, положения некоторых из которых близки к энергии наблюдаемых в спектре пиков ионов.

Наиболее интенсивный распад соответствует отрыву нафтильного радикала ($\text{C}_{10}\text{H}_7^\bullet$) с образованием фрагментного аниона $[\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_7]^-$ ($m/z = 239$). Этот распад наблюдается в двух резонансах при энергиях около 2.7 эВ (плечо) и 4.1 эВ (пик). Правый фронт тока этого аниона явно содержит вклад от резонанса около 5.8 эВ. При этой энергии расположен максимум широкого пика сигнала в 5 раз меньшей интенсивности — образование фрагментного аниона $[\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_7-\text{HF}]^-$ ($m/z = 219$). Можно предположить, что отрыв нафталинового заместителя и дегидрофторирова-

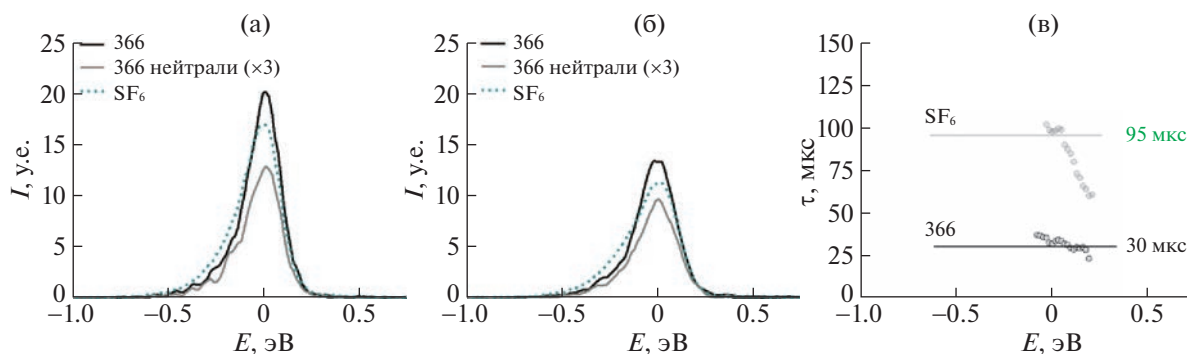


Рис. 3. Кривые эффективного выхода ионов M^- , нейтралей и SF_6^- (температура камеры ионизации 403 (а) и 423 К (б)), а также зависимость времени жизни молекулярных ОИ и SF_6^- (403 К) (в).

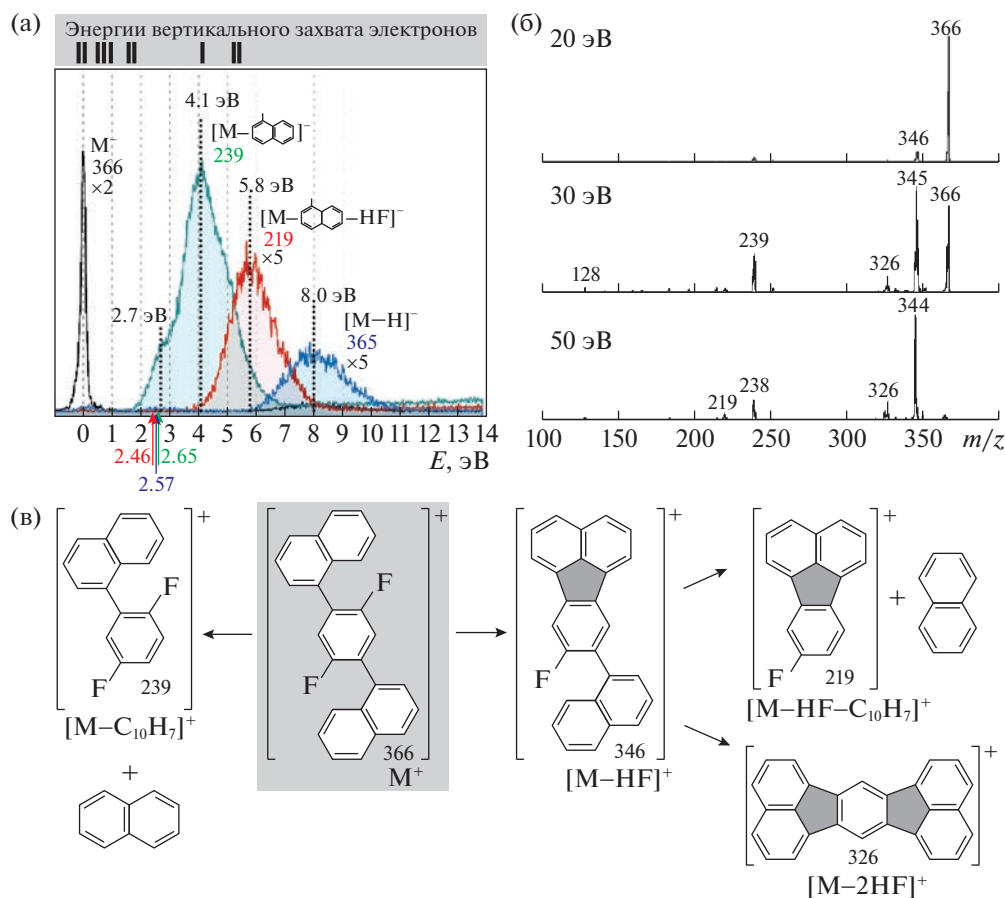


Рис. 4. КЭВ молекулярного и фрагментных ОИ для фторарена **2** (403 К) (а). Положения резонансов формы в сечении рассеяния электронов показаны линиями сверху, а стрелки снизу указывают на положение потенциалов появления соответствующих осколочных ионов (данные ТФП). Фрагментация положительных ионов фторарена **2** в результате столкновительной диссоциации (б). Предполагаемая схема процессов фрагментации положительных ионов **2** (в).

ние сопровождается замыканием пятичленного цикла с образованием электроноакцепторного флуорантенового остова. Следующий по интенсивности резонансный пик находится при энергии 8.0 эВ и соответствует диссоциации связи C—H с образованием фрагмента $[M-H]^-$ ($m/z = 365$).

Экспериментально наблюдаемые потенциалы появления фрагментных ОИ ионов $[M-C_{10}H_7]^-$, $[M-C_{10}H_7-HF]^-$ и $[M-H]^-$ заметно различаются по величине и составляют 1.8, 3.9 и 6.0 эВ соответственно. В то же время расчетные величины соответствующих порогов фрагментации почти неразличимы и составляют, соответственно, 2.65, 2.46 и 2.57 эВ. Поскольку каналы фрагментации определяются строением соответствующих резонансных метастабильных состояний, можно предположить, что более высокий потенциал появления $[M-C_{10}H_7-HF]^-$ в шкале времени нашего эксперимента связан с необходимостью образования более высоколежащих состояний с существенными разрыхляющими вкладами также и по

связям C—H и C—F. Тот факт, что отщепление одного лишь атома водорода происходит при еще более высокой энергии налетающих электронов, может указывать на то, что отрыв молекулы HF является кооперативным эффектом, где связь $H\cdots F$ образуется одновременно с разрывом связей C—H и C—F, понижая активационный барьер процесса. Согласно данным квантово-химического моделирования, наименьшей энергией диссоциации связи C—H в соединении **1** характеризуется отрыв атома водорода из дифторбензольного фрагмента.

В случае положительных ионов картина фрагментации меняется. Фрагментация положительных ионов соединения **2** была исследована методом tandem mass-спектрометрии с использованием трехквadrupольного масс-спектрометра с химической ионизацией при атмосферном давлении (рис 4б). В масс-спектре соединения **2** в режиме отрицательных ионов полезного сигнала зафиксировано не было, а в режиме положительных ионов доминирует молекулярный ион. При

попадании молекулярных положительных ионов **2** в камеру столкновений фрагментация начинает регистрироваться с энергии столкновений от 20 эВ. Основной канал фрагментации — отрыв HF. Дальнейшее повышение энергии столкновения приводит к увеличению доли фрагментного иона, образованного отрывом одной или двух частиц HF, а также нафтильного радикала (рис. 4в). Это может служить дополнительным свидетельством кооперативности процесса отрыва HF в различных электронных и зарядовых состояниях соединения **2**, в результате чего барьер этого процесса, оказывается, вероятно, ниже барьера отрыва нафтильного радикала.

Оптические и электрохимические свойства. Оптические, флуоресцентные и электрохимические свойства полициклических ароматических углеводородов определяются строением их сопряженной π -системы. Ранее методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) были исследованы семейство полициклических ароматических углеводородов, содержащих как бензолоподобные, так и циклопентадиенильные фрагменты [7], а также индаценопицен [36, 44], родственный аценафто[1,2-*k*]флуорантену. Встраивание в углеродный скелет ПАУ циклопентадиенильных фрагментов приводит к увеличению акцепторных свойств на величину 0.3–0.7 эВ [7], причем наиболее значительный прирост электроакцепторных свойств происходит в случае периферического аннелирования циклопентадиенильных фрагментов.

Насколько нам известно, существует единственная работа [45], в которой исследованы электрохимические свойства аценафто[1,2-*k*]флуорантена. Однако в этой работе были использованы протонный растворитель сложного состава (смесь CH_2Cl_2 , трифторуксусной кислоты и ее ангидрида) и ДМФА, что затрудняет сравнение электрохимических свойств с родственными полиенами, изученными в более распространенных апротонных растворителях. В частности, первые потенциалы восстановления аценафто[1,2-*k*]флуорантена ($\text{C}_{26}\text{H}_{14}$, -1.54 В отн $\text{Fc}^{+/0}$) [45] и индаценопицена ($\text{C}_{26}\text{H}_{12}$, -1.95 В отн $\text{Fc}^{+/0}$) [44] имеют неожиданно большую разницу. Оба соединения образованы конденсацией нескольких бензолоподобных и двух циклопентадиенильных фрагментов, имеют сопряженную 26 π -систему, что должно обеспечивать близость в электроакцепторных свойствах. Наличие в литературе противоречивых данных заставило нас детально исследовать оптические, флуоресцентные и электрохимические свойства аценафто[1,2-*k*]флуорантена и сравнить их со свойствами родственных соединений.

Спектры поглощения соединений **1**, **1b** и **2** представлены на рис. 5. Спектр дифтординаф-

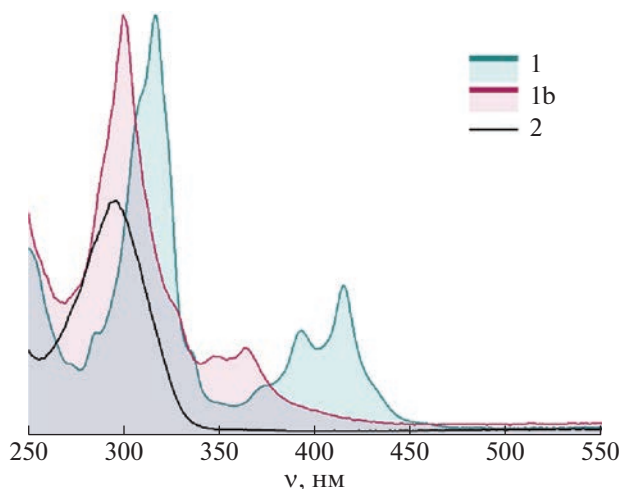


Рис. 5. Спектры поглощения соединений **1**, **1b** и **2** (CH_2Cl_2) в УФ- и видимом диапазонах.

тилбензола **2** имеет интенсивный широкий пик с максимумом при 296 нм в области, характерной для замещенных производных *n*-терфенила [46]. В спектре поглощения соединения **1b** присутствуют полосы при 368, 351 и 330 нм, характерные для флуорантенового ядра [45, 47]. Полосы поглощения в спектре аценафто[1,2-*k*]флуорантена **1** еще больше смещены в область больших длин волн с максимумами при 430, 412, 389, 372, 334, 315, 282 нм, что совпадает с литературными данными [45, 47, 48].

Для соединений **1** и **1b** были зарегистрированы спектры флуоресценции при возбуждении на длинах волн 402 и 355 нм, соответственно (рис. 6) и определены квантовые выходы флуоресценции (Φ_f , табл. 1). Полученные данные были интерпретированы с привлечением квантово-химического моделирования с помощью нестационарного метода теории функционала плотности в приближении линейного отклика (TD-DFT).

Согласно данным TD-PBE0, в соединении **1** состояние S_1 с энергией вертикального возбуждения около 2.9 эВ характеризуется небольшой силой перехода из основного состояния и не дает в зарегистрированном спектре разрешаемой полосы. Оно отвечает переходу ВЗМО–1-НВМО, однако при оптимизации его геометрии происходит перестановка близких по энергии верхних занятых орбиталей, и исходная орбиталь становится ВЗМО (рис. 6). Это состояние отвечает за флуоресценцию соединения **1** с квантовым выходом 0.21. Спектр флуоресценции показывает присутствие слегка разрешимой колебательной прогрессии, и рассчитанная вертикальная энергия испускания около 2.3 эВ хорошо согласуется со спектральными данными. Расчетная

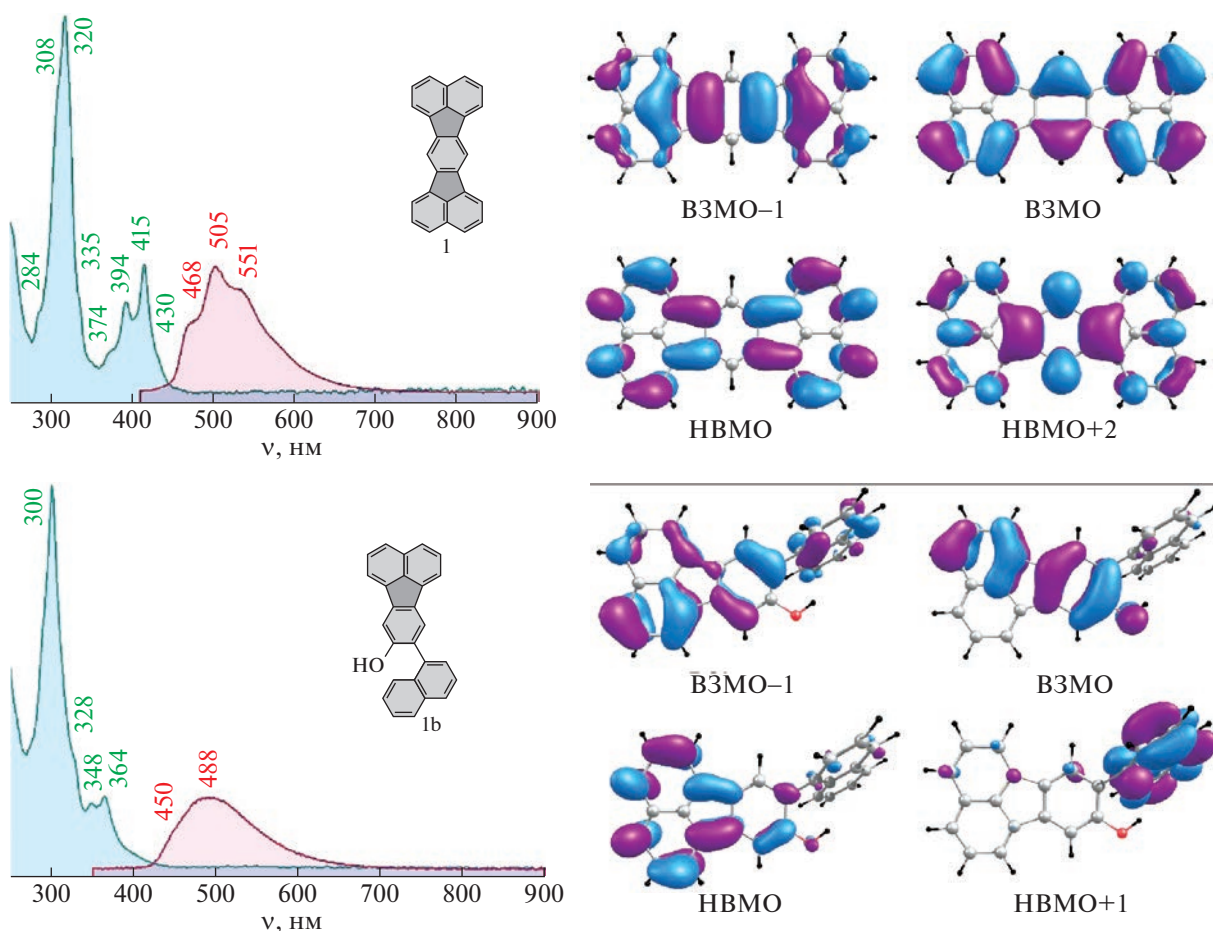


Рис. 6. Спектры поглощения и флуоресценции соединений **1** (сверху) и **1b** (снизу) в CH_2Cl_2 ; распределение молекулярных орбиталей (PBE0/def2-TZVPP).

оценка волнового числа 0–0-перехода составляет 20978 см^{-1} (табл. 1).

Первая интенсивная полоса поглощения в соединении **1** с частично разрешенной колебательной структурой связана с состоянием S_2 , порождаемым переходом ВЗМО–НВМО. Его расчетная

энергия 3.1 эВ хорошо согласуется с экспериментальными данными. Следующая, более интенсивная полоса поглощения в районе 320 нм относится, видимо, к переходу ВЗМО–1–НВМО+2, порождающему состояние S_8 . Таким образом, в соединении **1** присутствует целый ряд низколе-

Таблица 1. Экспериментальные и рассчитанные данные электронных переходов в спектрах поглощения и флуоресценции

Соединение	Эксперимент ^a				TD-DFT-расчет ^b		
	λ , нм			Φ_f	λ_{abs} , нм (S_i, f_{0i})	λ_{em} , нм (f_{0i})	0–0-переход, см^{-1}
	λ_{ex}	λ_{abs}	λ_{em}				
1	402	415	505	0.21	398 (S_2 , 0.42)	534 (0.01)	20978
1b	355	368	488	0.09	343 (S_2 , 0.14); 331 (S_3 , 0.19)	506 (0.02)	22729

^aПриведены длины волн возбуждения (λ_{ex}), максимума поглощения в длинноволновой области (λ_{abs}) и эмиссии (λ_{em}), а также квантовый выход флуоресценции (Φ_f).

^bУказаны рассчитанные методом TD-DFT (PBE0/def2-TZVPP) длины волн электронных переходов поглощения (λ_{abs}) и флуоресценции (λ_{em}), а также соответствующие им возбужденные состояния (S_i) и силы переходов (f_{0i}).

жащих электронных состояний, практически не проявляющихся в спектрах.

Соединение **1b** характеризуется нарушением сопряжения между нафтильным и гидроксильным флуорантеновым фрагментами вследствие стерических факторов. Поэтому граничные состояния в данном соединении, как правило, преимущественно локализованы на каком-то одном из этих фрагментов. Как и в соединении **1**, состояние S_1 , расположенное по расчетным данным около 3.2 эВ и связанное с возбуждением ВЗМО–НВМО в флуорантеновой части молекулы, характеризуется малоинтенсивным переходом, неразличимым в зарегистрированном спектре поглощения. Спектр флуоресценции **1b** является бесструктурным, и рассчитанная вертикальная энергия испускания 2.45 эВ также неплохо согласуется с экспериментальными наблюдениями (рис. 6). Первая интенсивная полоса поглощения связана с близкорасположенными состояниями с расчетными энергиями вертикального возбуждения 3.6 и 3.75 эВ (табл. 1).

Электрохимические свойства аценафто[1,2-*k*]флуорантена **1**, **1b** и его предшественника фторарена **2** были изучены методом циклической вольтамперометрии (рис. 7). В качестве растворителей для фонового электролита (*n*-Bu₄NBF₄) были использованы *орто*-дихлорбензол (*оДХБ*, часто используемый для электрохимических исследований малорастворимых ПАУ), а также пропиленкарбонат (PC), который позволил расширить окно доступных потенциалов до –3.5 В отн. Fc^{+/0}. Проверка одноэлектронного характера восстановления, а также оценка формальных потенциалов для необратимых редокс-процессов были выполнены методом полуинтегрирования [49]. Формальные потенциалы восстановления и окисления, а также пороговые потенциалы пиков приведены в табл. 2.

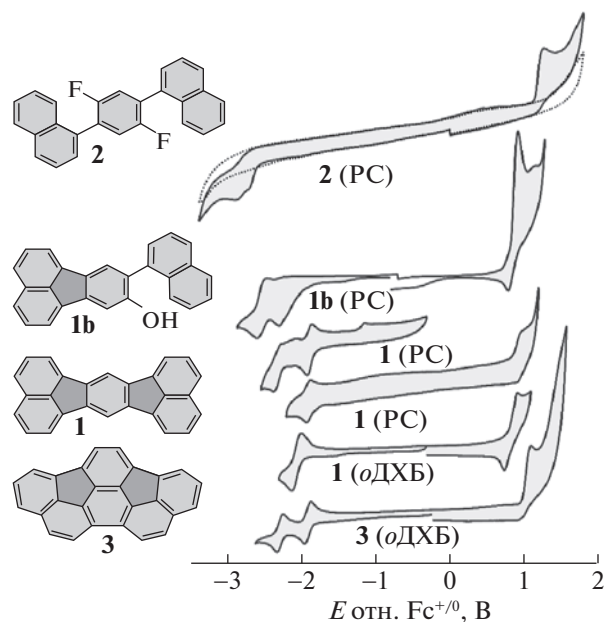


Рис. 7. Кривые ЦВА для аценафто[1,2-*k*]флуорантена **1**, продукта частичной циклизации **1b** и фторарена **2** (кривая ЦВА для фонового электролита показана пунктирной линией; в скобках указаны использованные растворители – пропиленкарбонат (PC) или *орто*-дихлорбензол (*оДХБ*)). Для сравнения показана кривая ЦВА для индаценопицена (**3**) из работы [44].

Все величины даны относительно редокс-пары Fc^{+/0}, которую использовали в качестве внутреннего стандарта. Как было установлено, использование пропиленкарбоната вместо *оДХБ* смещает потенциалы пиков восстановления и окисления аценафто[1,2-*k*]флуорантена, измеренных относительно Fc^{+/0}, в область более положительных потенциалов на 0.14–0.16 В.

Таблица 2. Электрохимические свойства полиенов **1–3** и *орто*-дихлорбензола

Соединение	Растворитель	<i>E</i> vs Fc ^{+/0} /В			Ссылка
		0/+	0/–	–/2–	
1	<i>оДХБ</i>	+0.82 [+0.75]	–2.08 [–1.99]	–	н.р.
	PC	+0.96 [+0.88]	–1.92 [–1.85]	–2.36 [–2.30]	н.р.
	CH ₂ Cl ₂ /CF ₃ COOH/(CF ₃ CO) ₂ O	+0.94	–	–	[45]
	ДМФА	–	–1.54	–	[45]
1b	PC	+0.88 [+0.70]	–2.28 [–2.01]	–2.57	н.р.
2	PC	+1.22 [+1.15]	–2.67 [–2.60]	–2.80	н.р.
3	<i>оДХБ</i>	+1.09 [+0.98]	–1.95 [–1.85]	–2.33	[44]
<i>o</i> -C ₆ H ₄ Cl ₂	PC	–	–3.25 [–3.08]	–	н.р.

Примечание. ЦВА для указанных соединений (1.1–1.3 мМ) зарегистрированы на скорости развертки потенциала 100 мВ с^{–1}, Pt рабочий электрод, 0.1–0.2 М *n*-Bu₄NBF₄ в *оДХБ* или пропиленкарбонате (PC). Потенциалы определены методом полуинтегрирования [49]. Пороговые потенциалы (потенциалы точки отрыва) указаны в квадратных скобках; н.р. – настоящая работа.

Для корректного сопоставления электрохимических свойств аценафто[1,2-*k*]флуорантена **1** с родственными индациенопиценом (**3**) [44] были зарегистрированы кривые ЦВА для **1** в аналогичных условиях с использованием в качестве растворителя *o*ДХБ. Соединение **1** демонстрирует обратимое одноэлектронное восстановление при потенциале -2.08 В отн. $\text{Fc}^{+/0}$. Окисление происходит при потенциале 0.82 В отн. $\text{Fc}^{+/0}$, причем разность потенциалов анодного и катодного пиков (около 60 мВ) и близость к единице отношения анодного и катодного токов свидетельствует о квазиобратимом характере окисления **1**. Сравнение формальных потенциалов восстановления и окисления соединений **1** и **3** свидетельствуют о том, что соединение **1** является немного менее электрооакцепторным (пик восстановления смещен в область отрицательных потенциалов на 0.14 В) и легче окисляется (пик окисления смещен в область более положительных потенциалов на 0.27 В).

Электрохимическое поведение соединения **1** было исследовано в более широком окне потенциалов с использованием более полярного пропиленкарбоната в качестве растворителя. Обратимый пик одноэлектронного восстановления и необратимого окисления соединения **1** были обнаружены при схожих потенциалах. Сравнивая формальные потенциалы, зарегистрированные в *o*ДХБ и пропиленкарбонате (измеренные относительно $\text{Fc}^{+/0}$), можно обнаружить, что в пропиленкарбонате потенциалы смещаются в область более положительных величин на 0.14 – 0.16 В. Также была обнаружена вторая волна восстановления при потенциале -2.36 В, протекающая как необратимый процесс. Разница между первым и вторым потенциалами восстановления составляет 0.44 В, что типично для последовательных процессов одноэлектронного восстановления полиенов. После прохождения второго потенциала восстановления на обратном ходе сканирования потенциалов регистрируется необратимый пик окисления с потенциалом -1.20 В отн. $\text{Fc}^{+/0}$, который, очевидно, обусловлен продуктами превращений **1**, происходящих при его восстановлении до дианиона.

В литературе сообщается об исследовании методом ЦВА электрохимических процессов и потенциалах окисления и восстановления аценафто[1,2-*k*]флуорантена [45]. Исследование процессов окисления было выполнено с использованием сложного растворителя состава $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CF}_3\text{COOH}/(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ ($8 : 1.5 : 0.5$), а процессы восстановления были исследованы в растворе ДМФА, соответствующие формальные потенциалы приведены в табл. 2. Из сравнения этих данных с результатами настоящей работы видно, что потенциалы окисления **1** практически

совпадают (в пропиленкарбонате и смещены на 0.12 В в *o*ДХБ), а потенциалы восстановления значительно отличаются (на 0.4 – 0.5 В). Поскольку пропиленкарбонат и ДМФА являются высокополярными апротонными растворителями, которые в схожей мере стабилизируют анионы, причины такого расхождения остаются не ясны. Лучшая корреляция установленных в настоящей работе электрохимических потенциалов с потенциалами для родственных соединений позволяет рекомендовать измеренные потенциалы в качестве опорных величин.

При исследовании электрохимического поведения фторарена **2** методом ЦВА с использованием *o*ДХБ в качестве растворителя было обнаружено, что его первый потенциал восстановления лежит на границе доступного электрохимического окна потенциалов. Использование в качестве растворителя пропиленкарбоната позволило преодолеть эту проблему, расширив окно доступных потенциалов до -3.5 В отн. $\text{Fc}^{+/0}$. В частности, был оценен потенциал необратимого восстановления *o*ДХБ (-3.25 В отн. $\text{Fc}^{+/0}$). Кривая ЦВА для фторарена **2** в РС представлена на рис. 7. Восстановление фторарена **2** протекает через два последовательных необратимых процесса восстановления при потенциалах -2.67 и -2.80 В отн. $\text{Fc}^{+/0}$ при скорости развертки 100 мВ с^{-1} . Отсутствие пиков реокисления свидетельствует о сопровождающих электронный перенос химических процессах, приводящих к образованию электрохимически неактивных частиц. Анодное окисление фторарена **2** протекает необратимо при потенциале $+1.22$ В отн. $\text{Fc}^{+/0}$.

Сравнивая электрохимические свойства аценафто[1,2-*k*]флуорантена **1** и его предшественника дифтординафтобензола **2**, можно обратить внимание на следующее. Первый и второй потенциалы восстановления **2** смещены в область более отрицательных потенциалов на 0.75 и 0.44 В относительно первого и второго пиков восстановления **1**, соответственно. Потенциал окисления **2**, напротив, смещен в сторону более положительных значений на 0.26 В относительно потенциала окисления **1**.

Методом ЦВА исследовано поведение частично циклизованного продукта **1b**, содержащего флуорантеновое ядро. Кривая ЦВА содержит два необратимых пика восстановления и один пик окисления (рис. 7). Первый потенциал восстановления (-2.28 В отн. $\text{Fc}^{+/0}$) близок к потенциалу восстановления незамещенного флуорантена (около -2.3 В отн. $\text{Fc}^{+/0}$, ТГФ) [7] и по своей величине занимает промежуточное значение между потенциалами восстановления соединений **1** и **3**. Окисление **1b** происходит при пороговом потенциале на 0.4 В меньше, чем у незамещенного флуорантена, что, вероятно, связано с окислени-

Таблица 3. Электронные свойства исследованных соединений

Соединение	СЭ, эВ	E, эВ		E _g , эВ		
		ВЗМО	НВМО	ЕС	УФ/Вид	ТФП
1	1.17 ± 0.12 [1.26]	–5.85 [–5.99]	–3.11 [–2.30]	2.74	2.65	2.60 [3.70]
1b	– [0.86]	–5.80 [–5.92]	–3.09 [–1.89]	2.71	2.79	2.82 [4.03]
2	0.71 ± 0.07 [0.69]	–6.25 [–6.27]	–2.50 [–1.54]	3.75	3.65	– [4.73]
3	– [1.39]	–6.08 [–6.09]	–3.26 [–2.47]	2.83	2.43	– [3.62]

Примечание. В квадратных скобках указаны результаты квантово-химического моделирования на уровне ТФП, (PBE0/def2-TZVPP); СЭ — определены методом ДЗЭ, 403–423 К; E — энергии уровней граничных молекулярных орбиталей определены из пороговых потенциалов окисления (ВЗМО) и восстановления (НВМО); E_g — ширина энергетического зазора НВМО–ВЗМО, определенная из электрохимических данных (ЕС), края поглощения в оптических спектрах (УФ/Вид) и данных квантово-химического моделирования на уровне нестационарного метода ТФП (PBE0/def2-TZVPP).

ем гидроксогруппы в **1b**, повышающей электронную плотность в сопряженной системе благодаря сопряжению неподеленной электронной пары атома кислорода.

Используя массив экспериментальных и теоретических данных об электронных свойствах соединений **1–3** проведем сравнительный анализ их электронных свойств. В табл. 3 приведены данные о величине сродства к электрону соединений **1** и **2** (газовая фаза, метод ДЗЭ), а также энергии уровней ВЗМО и НВМО, ширины энергетического зазора НВМО–ВЗМО (методы ЦВА, оптической спектроскопии, а также оценка на уровне ТФП). Видно, что теоретически найденные величины СЭ, а также энергии уровня ВЗМО находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. Соответственно, следует ожидать хорошего совпадения величины адиабатического сродства к электрону с теоретически предсказываемой для индаценопицена **3**. В то же самое время, квантово-химически рассчитанные методом ТФП уровни энергии НВМО и, соответственно, ширины зазора НВМО–ВЗМО систематически больше экспериментальных оценок на 0.8–1.2 эВ. Применение нестационарного метода ТФП позволяет получать ширины зазора НВМО–ВЗМО близкие к экспериментальным данным.

В ряду исследованных соединений край оптического поглощения систематически снижается по мере роста размера сопряженной π-системы. Данные величины находятся в хорошем согласии с шириной электрохимического зазора НВМО–ВЗМО, которые оказываются шире на 0.1 эВ.

Сродство к электрону возрастает на 0.5 эВ при переходе от дифтординафтилбензола **2**, в котором нафтильные заместители исключены из ароматического сопряжения с центральным бензольным фрагментом, к аценафто[1,2-*k*]флуорантену **1**, в котором завершено формирование 26πe-сопряженной системы, образованной несколькими бензолоподобными и двумя цикlopentadiенильными фрагментами. По сравнению с родствен-

ным индаценопиценом, аценафто[1,2-*k*]флуорантен является на 0.1 эВ менее электроноакцепторным и на 0.2 эВ легче окисляется, что свидетельствует о возможности его применения в качестве материала как с электронным, так и с дырочным типом проводимости.

ВЫВОДЫ

Тандемная циклизация 1,4-ди(1-нафтил)-2,5-дифторбензола (**2**) при его дегидрофторировании на активированном γ-Al₂O₃ приводит к целевому продукту аценафто[1,2-*k*]флуорантену (**1**) с умеренными выходами и сопровождается процессами частичного гидролиза из-за остаточных гидроксильных групп на поверхности γ-Al₂O₃. В частности, был выделен и охарактеризован доминирующий среди побочных продуктов 9-(1-нафтил)флуорантен-8-ол (**1b**). В связи с этим, описанные в литературе подходы к активации γ-Al₂O₃ для дегидрофторирования фтораренов требуют дополнительной оптимизации с целью снижения доли поверхностных гидроксильных групп и увеличения числа льюисовских кислотных центров на γ-Al₂O₃.

Методом диссоциативного захвата электрона в газовой фазе была оценена энергетика процессов образования и распада анионов 1,4-ди(1-нафтил)-2,5-дифторбензола и аценафто[1,2-*k*]флуорантена. Из данных о временах жизни молекулярных отрицательных ионов изученных соединений была получена оценка сродства к электрону, составившая 0.71 ± 0.07 и 1.17 ± 0.12 эВ соответственно, с чем хорошо согласуются данные квантово-химического моделирования методом теории функционала плотности. Исследование закономерностей фрагментации ионов динафтилдифторбензола свидетельствуют о кооперативности процесса отрыва HF в различных электронных и зарядовых состояниях динафтилдифторбензола в результате чего барьер отрыва HF оказывается ниже барьера отрыва нафтильного радикала.

С привлечением нестационарного метода ТФП интерпретированы электронные переходы для соединений аценафто[1,2-*k*]флуорантена и 9-(1-нафтил)флуорантен-8-ола в оптических спектрах поглощения и флуоресценции. Методом циклической вольтамперометрии изучены электрохимические свойства соединений **1**, **1b** и **2**, определены формальные потенциалы восстановления и окисления, на основании которых были оценены уровни граничных молекулярных орбиталей. Лучшая корреляция установленных в настоящей работе электрохимических потенциалов с потенциалами для родственных соединений позволяет рекомендовать измеренные потенциалы в качестве опорных величин.

Энергии граничных молекулярных орбиталей в ряду исследованных соединений закономерно меняются по мере увеличения размера сопряженной π -системы. Формирование 26 π -сопряженной системы в аценафто[1,2-*k*]флуорантене **1**, образованной несколькими бензолоподобными и двумя цикlopentadiенильными фрагментами, увеличивает сродство к электрону соединения на 0.5 эВ по сравнению с его предшественником ди-нафтилдифторбензолом **2**. По сравнению с родственным индацинопиценом (также обладающий 26 π -сопряженной системой и углеродным каркасом с двумя цикlopentadiенильными фрагментами), аценафто[1,2-*k*]флуорантен на 0.1 эВ менее электроноакцепторен и на 0.2 эВ легче окисляется, что свидетельствует о возможности его применения в качестве материала как с электронным, так и с дырочным типом проводимости.

Синтез целевых соединений, спектральные, электрохимические и флуоресцентные исследования выполнены в рамках проекта РФФИ № 20-03-00947А. Исследования соединений методом спектроскопии ДЗЭ, оценки сродства к электрону по измеренным временам автоотщепления и энергий резонансов формы выполнены при поддержке гранта РНФ № 19-13-00021.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ostroverkhova O. // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 22. P. 13279.
2. Wang C., Dong H., Hu W. et al. // Ibid. 2012. V. 112. № 4. P. 2208.
3. Segawa Y., Ito H., Itami K. // Nat. Rev. Mater. 2016. V. 1. № 1. P. 15002.
4. Solà M. // Front. Chem. 2013. V. 1. P. 22.
5. Majewski M.A., Stepien M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. V. 58. № 1. P. 86.
6. Amsharov K.Yu., Kabdulov M.A., Jansen M. // Ibid. 2012. V. 51. № 19. P. 4594.
7. Koper C., Sarobe M., Jenneskens L.W. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2004. V. 6. № 2. P. 319.
8. Lu R.-Q., Zheng Y.-Q., Zhou Y.-N. et al. // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. № 48. P. 20515.
9. Akhmetov V., Feofanov M., Papaianina O. et al. // Chem. Eur. J. 2019. V. 25. № 50. P. 11609.
10. Gracheva S.V., Yankova T.S., Kosaya M.P. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2022. V. 24. № 4. P. 26998.
11. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. 2008. V. A64. P. 112.
12. Trasatti S. // Pure Appl. Chem. 1988. V. 58. P. 955.
13. Cardona C.M., Li W., Kaifer A.E. et al. // Adv. Mater. 2011. V. 23. № 20. P. 2367.
14. Хвостенко В.И. Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии. М.: Наука, 1981. 163 с.
15. Pshenichnyuk S.A., Vorob'ev A.S., Modelli A. // J. Chem. Phys. 2011. V. 135. № 18. P. 184301.
16. Edelson D., Griffiths J.E., McAfee K.B. // Ibid. 1962. V. 37. № 4. P. 917.
17. Пшеничный С.А., Асфандияров Н.Л., Воробьев А.С., Матейчик Ш. // Успехи. физ. наук. 2022. Т. 192. С. 177 (Pshenichnyuk S.A., Asfandiarov N.L., Vorob'ev A.S. et al. // Phys.-Usp. 2022. V. 65. № 2. P. 163).
18. Lorquet J.C. // Mass Spectrom. Rev. 1994. V. 13. № 3. P. 233.
19. Asfandiarov N.L., Pshenichnyuk S.A., Vorob'ev A.S. et al. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2015. V. 29. № 9. P. 910.
20. Asfandiarov N.L., Pshenichnyuk S.A., Vorob'ev A.S. et al. // Ibid. 2014. V. 28. № 14. P. 1580.
21. Макаров А.А., Малиновский А.Л., Рябов Е.А. // Успехи. физ. наук. 2012. Т. 182. С. 1047 (Makarov A.A., Malinovsky A.L., Ryabov E.A. // Phys.-Usp. 2012. V. 55. № 10. P. 977).
22. Chen E.S., Chen E.C.M. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2018. V. 32. № 7. P. 604.
23. Asfandiarov N.L., Muftakhov M.V., Pshenichnyuk S.A. et al. // J. Chem. Phys. 2021. V. 155. № 24. P. 244302.
24. Asfandiarov N.L., Muftakhov M.V., Rakhmееv R.G. et al. // J. Electron. Spectros. Relat. Phenomena. 2022. V. 256. P. 147178.
25. Schulz G.J. // Rev. Mod. Phys. 1973. V. 45. № 3. P. 378.
26. Jordan K.D., Burrow P.D. // Chem. Rev. 1987. V. 87. № 3. P. 557.
27. Scheer A.M., Burrow P.D. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 36. P. 17751.
28. Modelli A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. № 14. P. 2923.
29. Adamo C., Barone V. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 13. P. 6158.
30. Weigend F., Ahlrichs R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. P. 3297.
31. Granovsky A.A. Firefly v. 8.2.0 (Formerly PC GAMESS), <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>. 2016.
32. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. № 11. P. 1347.
33. Vladimir A., Mikhail F., Amsharov K. // RSC Adv. 2020. V. 10. № 18. P. 10879.
34. Papaianina O., Amsharov K.Yu. // Chem. Commun. 2016. V. 52. № 7. P. 1505.
35. Amsharov K. // Phys. Status Solidi B. 2016. V. 253. № 12. P. 2473.

36. Bayer J., Herberger J., Holz L. *et al.* // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. № 72. P. 17546.
37. Papaianina O., Akhmetov V.A., Goryunkov A.A. *et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. V. 56. № 17. P. 4834.
38. Prins R. // J. Catal. 2020. V. 392. P. 336.
39. Levin I., Brandon D. // J. Am. Ceram. Soc. 2005. V. 81. № 8. P. 1995.
40. Илленбергер Е., Смирнов Б.М. // Успехи. физ. наук. 1998. Т. 168. С. 731 (Illenberger E., Smirnov B.M. // Phys.-Usp. 1998. V. 41. № 7. P. 651).
41. Christophorou L.G. // Adv. Electron. Electron Phys. 1978. V. 46. P. 55.
42. Collins P.M., Christophorou L.G., Chaney E.L. *et al.* // Chem. Phys. Lett. 1970. V. 4. № 10. P. 646.
43. Васильев Ю.В., Мазунов В.А. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. С. 129 (Vasil'ev Yu.V., Mazunov V.A. // JETP Lett. 1990. V. 51. P. 144).
44. Spisak S.N., Li J., Rogachev A.Yu. *et al.* // Organometallics. 2016. V. 35. P. 3105.
45. Plummer B.F., Steffen I.K., Braley T.L. *et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 11542.
46. Berlman I. Handbook of fluorescence spectra of Aromatic Molecules. 2nd Edition. New York and London: Academic Press. 1971. P. 473.
47. Clar E., Stephen J.F. // Tetrahedron. 1964. V. 20. № 6. P. 1559.
48. Plummer B.F., Plummer J.M., Reese W.G. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 31. P. 7470.
49. Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical methods: fundamentals and applications. 2nd ed. New York: Wiley, 2001. P. 833.