ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 7, с. 996–1010

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[a], Н. С. Луконина[a], А. В. Рыбальченко[a], М. П. Косая[a], И. Н. Иоффе[a], К. А. Лысенко[a], Л. Н. Сидоров[a], С. А. Пшеничнюк[b], Н. Л. Асфандиаров[b], А. А. Горюнков[a,*]

[a] *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

[b] *Институт 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.

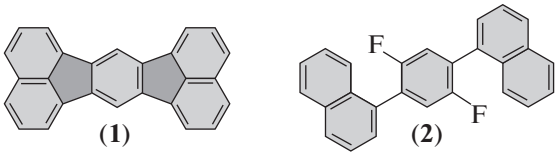
Аценафто[1,2-*k*]флуорантен (**1**) синтезирован методом тандемной циклизации в ходе дегидрофторирования 1,4-ди(1-нафтил)-2,5-дифторбензола (**2**) на активированном γ-Al_2O_3. Наличие остаточных гидроксигрупп приводит к побочному гидролизу фторарена, что снижает выход целевого продукта **1** и приводит 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 πе-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 циклопентадиеновых фрагментов увеличивает сродство к электрону ПАУ, в то время как встраивание циклогептариеновых циклов снижет 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



(**1**) (**2**)

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

Аналитическое оборудование. ВЭЖХ-МС анализ образцов проводили с использованием аналитического высокоэффективного жидкостного хроматографа *Agilent 1100* и трехквадрупольного масс-спектрометра *Agilent 6410*, оснащенных термостатируемой (23°C) аналитической ВЭЖХ колонкой *Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. × 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. × × 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, $\delta_F = -162.9$ 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 pH-нейтральных γ-Al_2O_3 (Macherey-Nagel и Engelhard Company), а также γ-Al_2O_3, полученный из бемита, γ-AlO(OH), путем прокаливания 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 длинной 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, отпаивали 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 Buckyprep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 1 мл мин$^{-1}$). Спектр поглощения (CH_2Cl_2, λ_{max}, нм): 284, 308, 320, 335, 374, 394, 415, 430. Масс-спектр (ХИАД), отрицательные ионы, *m/z* ($I_{отн}$, %): 326.2 ($C_{26}H_{14}^-$, M^-, 100%).

9-(1-Нафтил)флуорантен-8-ол (соединение **1b**): выход 54% (27 мг, желтый порошок). t_R 3.5 мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 1 мл·мин$^{-1}$), 4.9 мин (*Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол/гексан 1 : 1, 1 мл·мин$^{-1}$). Спектр поглощения (CH_2Cl_2, λ_{max}, нм): 300, 328, 348, 364. Масс-спектр (ХИАД), отрицательные ионы, *m/z* ($I_{отн}$, %): 344.2 ($C_{26}H_{16}O^-$, M^-, 100%). Спектр ЯМР ^{1}H (600.3 МГц, $CDCl_3$, 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, O<u>H</u>). Спектр ЯМР ^{13}C (150.9 МГц, $CDCl_3$, 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 Buckyprep* 4.6 мм в.д. × 25 см, толуол, 1 мл мин$^{-1}$), 4.2 мин (*Cosmosil Buckyprep* 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 ($C_{26}H_{17}FO^-$, 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) тетракис(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/CH_2Cl_2, 9 : 1 об./об.). По завершении реакции добавляли 20 мл CH_2Cl_2, органический слой промывали водой и высушивали над $MgSO_4$, продукт выделяли при помощи колоночной хроматографии (элюент – гексан/CH_2Cl_2, 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 Buckyprep* 4.6 мм в.д. × × 25 см, толуол, 1 мл·мин$^{-1}$). Спектр поглощения (CH_2Cl_2, λ_{max}, нм): 296. Масс-спектр (ХИАД), отрицательные ионы, *m/z* ($I_{отн}$, %): 366.2 ($C_{26}H_{16}F_2^-$, M^-, 100%). Спектр ЯМР ^{19}F (564.7 МГц, $CDCl_3$, δ, м.д.): –120.97 (2F, уш. с., $\Delta\nu_{1/2}$ ~ 20 Гц). Спектр ЯМР ^{1}H (600.3 МГц, $CDCl_3$, 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 ^{13}C (150.9 МГц, $CDCl_3$, δ, м.д., *J*, Гц): 156.59 (1C, д, $^4J_{CF}$ 3.3, <u>C</u>F), 154.97 (1C, д, $^4J_{CF}$ 3.3, <u>C</u>F), 133.61 (2C), 132.60 (2C), 131.51 (2C), 128.93 (2C), 128.83 (1C, д, $^2J_{CF}$ 11.0, <u>C</u>CF), 128.72 (1C, д, $^2J_{CF}$ 11.0, <u>C</u>CF), 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, <u>C</u>HCF), 118.87 (1C, дд, $^2J_{CF}$ 17.6, $^3J_{CF}$ 11.0, <u>C</u>HCF).

Флуоресцентная спектроскопия. Спектры поглощения и флуоресценции для растворов соединений **1** и **1b** в CH_2Cl_2 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 определены относительно сульфата хинина (⩾98%, BioReagent, Sigma-Aldrich, QS) в 0.05 M H_2SO_4 (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, оснащенном микрофокусной рентгеновской трубкой с излучением MoK_α (λ = 0.71073) и CMOS детектором PHOTON III, при 112(2) K. Структуры были решены и уточнены в анизотропном приближении для неводородных атомов с использованием программного пакета *SHELX* [11].

Кристаллографические данные для $C_{26}H_{14}$: 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) Å^3, Z = = 6. Число измеренных отражений – 22586, уточнение 352 параметров проведено по 5280 незави-

симых отражениям, $R_{int} = 0.136$, $R_1(F) = 0.066$ 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 25–30°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 M $AgNO_3$ и 0.1 M *н*-Bu_4NBF_4 в ацетонитриле, отделенная от основного отсека мембраной Coralpor®; ЭС) в *орто*-дихлорбензоле или пропиленкарбонате с использованием 0.10 M *н*-Bu_4NBF_4 в качестве фонового электролита. *орто*-Дихлорбензол (*о*ДХБ) 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 Å). *н*-Bu_4NBF_4 (для электрохимического анализа, ≥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 $Fc^{+/0}$ составил –0.220 и –0.015 В относительно пары $Ag/AgNO_3$ в *о*ДХБ и пропиленкарбонате соответственно.

Оценки энергий ВЗМО и НВМО из электрохимических данных (ЭС) были рассчитаны с использованием следующих уравнений: $E^{ЭС}_{ВЗМО} = -e(E^{onset}_{ox} + 5.1)$ эВ и $E^{ЭС}_{НВМО} = -e(E^{onset}_{red} + 5.1)$ эВ, где E^{onset}_{red} и E^{onset}_{ox} – потенциалы в точке отрыва от базовой линии (пороговые потенциалы) катодного и анодного пиков, потенциал пары $Fc^{+/0}$ относительно уровня вакуума взят равным –5.1 eV [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 SF_6^-/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 динод 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 бесполевом участке пролета ионов перед умножителем. Затем подают отклоняющее напряжение 2 кВ перед входом в умножитель, отсекающее заряженную компоненту пучка, и записывают интенсивность нейтральной компоненты I_n. Зная время пролета ионов во второй бесполевой 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]:

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

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 (K); 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 5×10^{-13} с для производных бензола [19]. Чен и Чен предлагают увеличить τ_0 до 10^{-12} с для случая 2-нитробензола [22]. В неко-

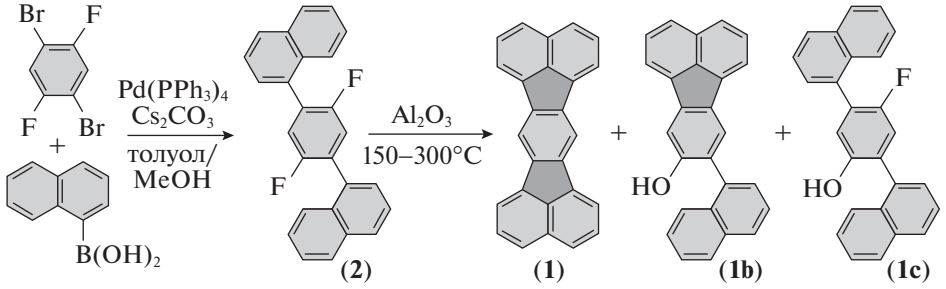


Схема 1. Схема синтеза аценафто[1,2-*k*]флуорантена (**1**) и его предшественника дифторарена (**2**) (также показаны побочные продукты реакции дегидрофторирования, **1b** и **1c**).

торых случаях удается 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]:

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

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 γ-Al_2O_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 карбокатионых 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 γ-Al_2O_3 других фтораренов [9, 33, 34]. Считается, что дегидрофторирование фторарена на активированном γ-Al_2O_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]. Карбакатионный интермедиат внутримолекулярно атакует соседствующий арильный фрагмент, приводя к электрофильному ароматическому замещению атома водорода и замыканию пятичленного цикла. В присутствии остаточных гидрокисильных групп на поверхности γ-Al_2O_3 возможен альтернативный процесс: атака нуклеофильным атомом кислорода гидроксильной группы карбокатионного центра интермедиата с образованием алюминийорганического оксопроизводного. Подобные металлорганические соединения

иммобилизированы 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 (*о*ДХБ) значительно облегчает протекание реакции дегидрофторирования фтораренов на активированном γ-Al_2O_3 [37]. Мы также обнаружили, что добавление *о*ДХБ 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(**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

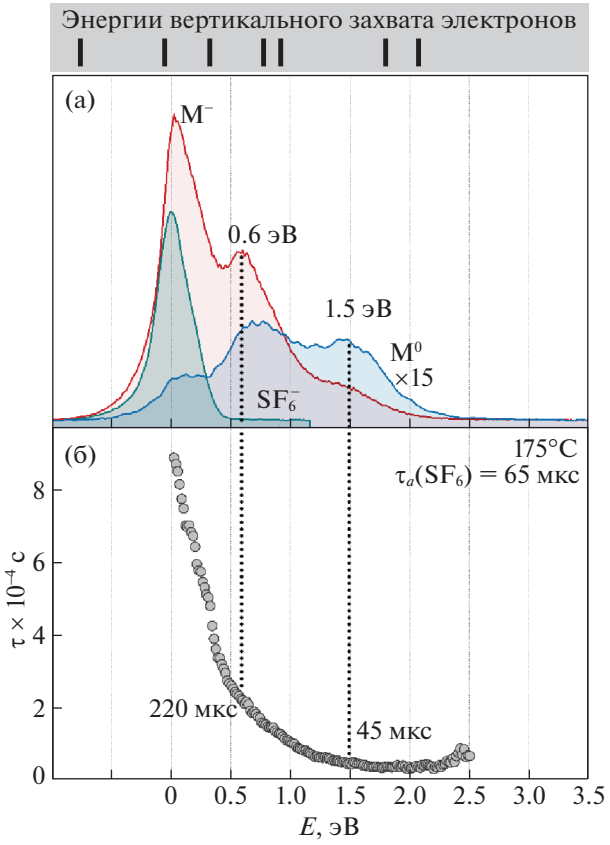


Рис. 2. Кривые эффективного выхода молекулярных ОИ и нейтралей соединения **1**, а также SF_6^- (а). Вертикальными линиями показаны энергии вертикального захвата электронов (VAE). Время жизни молекулярных ОИ в зависимости от энергии электрона (E) (б).

403 и 423 K 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 SF_6^-/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:

$$\tau_a = \tau_0 \frac{NEA_a}{EA_a + Nk_BT + \varepsilon}, \qquad (4)$$

где обозначения совпадают с обозначениями в формуле (2). Измеренная величина τ_a = 35 мкс при 403 K позволяет оценить величину EA_a = = 0.71 ± 0.07 эВ (параметры N = 120 и $\tau_0 = 10^{-12}$ с). Аналогичная оценка для температуры 423 K 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 ($C_{10}H_7^{\bullet}$) с образованием фрагментного аниона $[M–C_{10}H_7]^-$ (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 $[M–C_{10}H_7–HF]^-$ (m/z = 219). Можно предположить, что отрыв нафталинового заместителя и дегидрофторирова-

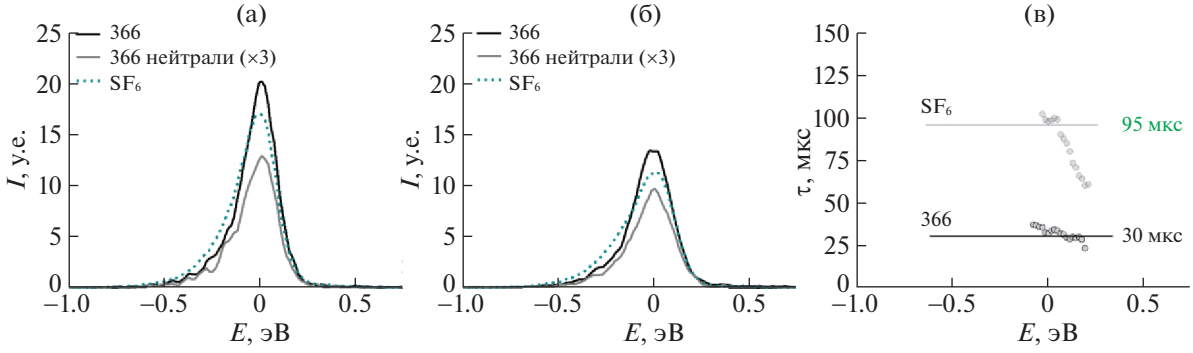


Рис. 3. Кривые эффективного выхода ионов M^-, нейтралей и SF_6^- (температура камеры ионизации 403 (а) и 423 K (б)), а также зависимость времени жизни молекулярных ОИ и SF_6^- (403 K) (в).

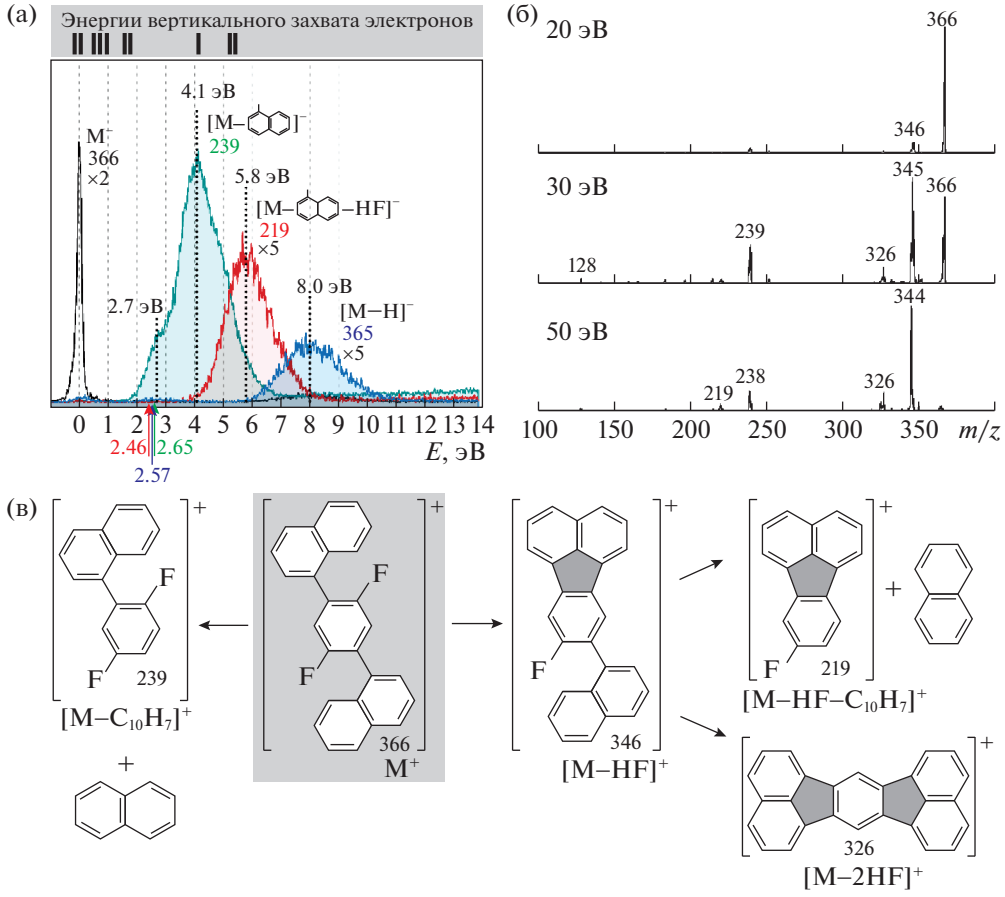


Рис. 4. КЭВ молекулярного и фрагментных ОИ для фторарена **2** (403 K) (а). Положения резонансов формы в сечении рассеяния электронов показаны линиями сверху, а стрелки снизу указывают на положение потенциалов появления соответствующих осколочных ионов (данные ТФП). Фрагментация положительных ионов фторарена **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···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 тандемной масс-спектрометрии с использованием трехквадрупольного 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 πе-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 электроноакцепторных 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 ($C_{26}H_{14}$, −1.54 В отн $Fc^{+/0}$) [45] и индаценопицена ($C_{26}H_{12}$, −1.95 В отн $Fc^{+/0}$) [44] имеют неожиданно большую разницу. Оба соединения образованы конденсацией нескольких бензолоподобных и двух циклопентадиенильных фрагментов, имеют сопряженную 26πе-систему, что должно обеспечивать близость в электроноакцепторных 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 дифтординафтилбензола **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].

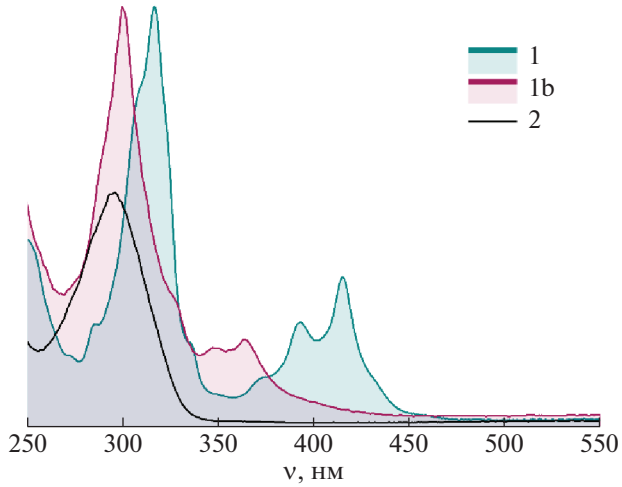


Рис. 5. Спектры поглощения соединений **1**, **1b** и **2** (CH_2Cl_2) в УФ- и видимом диапазонах.

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 ($Ф_f$, 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

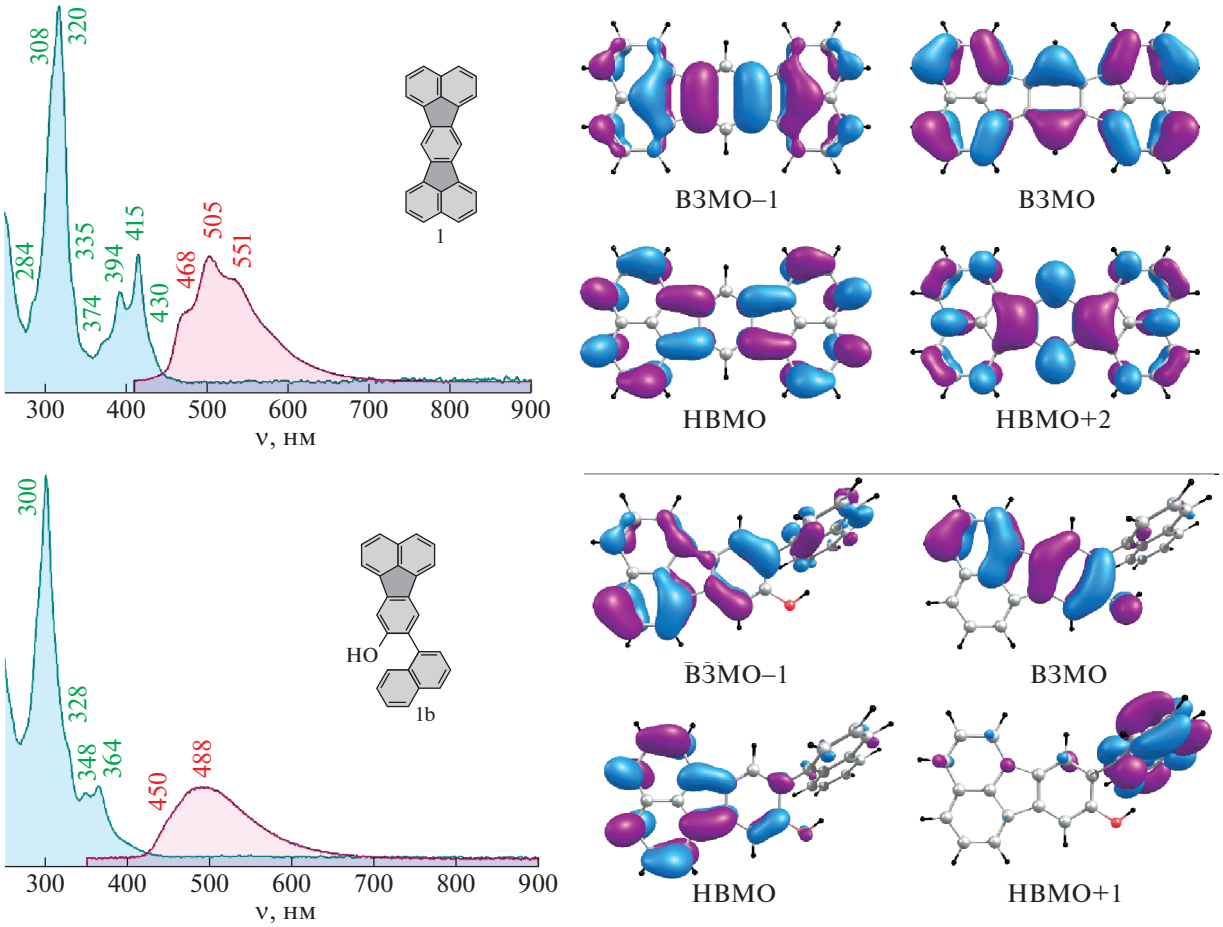


Рис. 6. Спектры поглощения и флуоресценции соединений **1** (сверху) и **1b** (снизу) в CH_2Cl_2; распределение молекулярных орбиталей (PBE0/def2-TZVPP).

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[а]				TD-DFT-расчет[б]		
	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

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

[б]Указаны 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 гидроксилированным 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 (*н*-Bu_4NBF_4) были использованы *орто*-дихлорбензол (*о*ДХБ, 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.

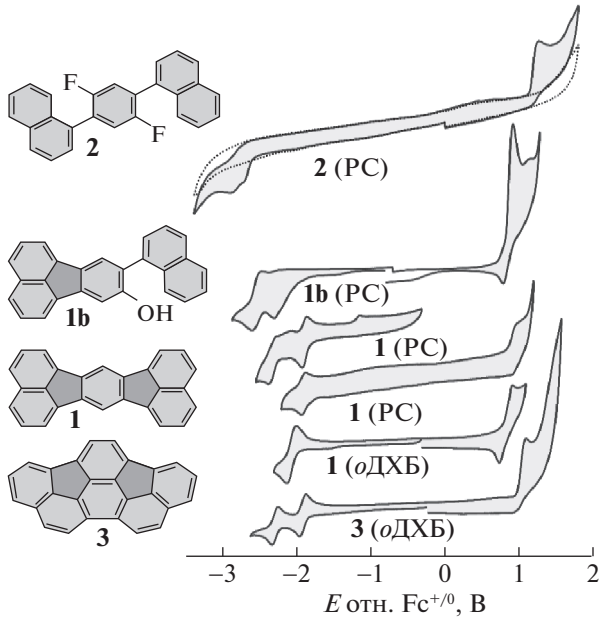


Рис. 7. Кривые ЦВА для аценафто[1,2-*k*]флуорантена **1**, продукта частичной циклизации **1b** и фторарена **2** (кривая ЦВА для фонового электролита показана пунктирной линией; в скобках указаны использованные растворители – пропиленкарбонат (PC) или *орто*-дихлорбензол (*о*ДХБ)). Для сравнения показана 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 *о*ДХБ 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	E vs $Fc^{+/0}$/В			Ссылка
		0/+	0/−	−/2−	
1	*о*ДХБ	+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.
	$CH_2Cl_2/CF_3COOH/(CF_3CO)_2O$	+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	*о*ДХБ	+1.09 [+0.98]	−1.95 [−1.85]	−2.33	[44]
о-$C_6H_4Cl_2$	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 *н*-Bu_4NBF_4 в *о*ДХБ 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 родственным индаценопиценом (**3**) [44] были зарегистрированы кривые ЦВА для **1** в аналогичных условиях с использованием в качестве растворителя *о*ДХБ. Соединение **1** демонстрирует обратимое одноэлектронное восстановление при потенциале –2.08 В отн. $Fc^{+/0}$. Окисление происходит при потенциале 0.82 В отн. $Fc^{+/0}$, 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 электроноакцепторным (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 *о*ДХБ и пропиленкарбонате (измеренные относительно $Fc^{+/0}$), 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 $Fc^{+/0}$, 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 $CH_2Cl_2/CF_3COOH/(CF_3CO)_2O$ (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 *о*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 *о*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. $Fc^{+/0}$. В частности, был оценен потенциал необратимого восстановления *о*ДХБ (–3.25 В отн. $Fc^{+/0}$). Кривая ЦВА для фторарена **2** в ПС представлена на рис. 7. Восстановление фторарена **2** протекает через два последовательных необратимых процесса восстановления при потенциалах –2.67 и –2.80 В отн. $Fc^{+/0}$ 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. $Fc^{+/0}$.

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. $Fc^{+/0}$) близок к потенциалу восстановления незамещенного флуорантена (около –2.3 В отн. $Fc^{+/0}$, 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 меньшем, 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 K; 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 πе-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 26πе-сопряженной системы, образованной несколькими бензолоподобными и двумя циклопентадиенильными фрагментами. По сравнению с родственным 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-Al_2O_3 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-Al_2O_3. 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-Al_2O_3 для дегидрофторирования фтораренов требуют дополнительной оптимизации с целью снижения доли поверхностных гидроксильных групп и увеличения числа льюисовских кислотных центров на γ-Al_2O_3.

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. Исследования 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 πе-системы. Формирование 26πе-сопряженной системы в аценафто[1,2-*k*]флуорантене **1**, образованной несколькими бензолоподобными и двумя циклопентадиенильными фрагментами, увеличивает сродство к электрону соединения на 0.5 эВ по сравнению с его предшественником динафтилдифторбензолом **2**. По сравнению с родственным индаценопиценом (также обладающий 26πе-сопряженной системой и углеродным каркасом с двумя циклопентадиенильными 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 ЛИТРАТУРЫ

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., Stępień 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. *Пшеничнюк С.А., Асфандиаров 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., Rakhmeev 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 florescence 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.