

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА π-СОПРЯЖЕННЫХ АЗУЛЕНОВ

© 2023 г. Н. Мерхатулы^{а, *}, А. Н. Искандеров^а, С. К. Жокижанова^б, Г. Т. Кокибасова^а

^а Карагандинский университет им. Е.А. Букетова, Казахстан, 100028 Караганда, ул. Университетская, 28

^б Агротехнический университет им. С. Сейфулина, Казахстан, 010000 Астана, просп. Женис, 62

*e-mail: merhatuly@ya.ru

Поступила в редакцию 12.05.2022 г.

После доработки 24.05.2022 г.

Принята к публикации 25.05.2022 г.

Конденсацией Кнёвенагеля азуленилкетон с малонитрилом синтезированы π-сопряженные 1-моно- и 1,3-бис(фенилдициановинил)-азулены, а также реакцией кросс-сочетания Кумады бромазуленов с бромбензолом получены 1-моно- и 1,3-бифенилазулены. Электронные спектры дициановинилированных азуленов показали интенсивные полосы поглощения внутримолекулярного переноса заряда в видимой области, а также значительные bathochromic смещения максимумов полос поглощения фенилазуленов.

Ключевые слова: азулен, дициановинилированные азулены, реакция Кнёвенагеля, кросс-сочетание Кумады, π-сопряженные системы, оптические свойства, внутримолекулярный перенос заряда, bathochromic сдвиг

DOI: 10.31857/S0514749223050063, EDN: DQUMUM

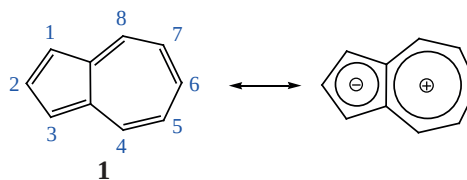
ВВЕДЕНИЕ

Возрастающий интерес к ароматическим соединениям с расширенной системой π-электронного сопряжения ввиду их важности в качестве функциональных материалов для органической электроники в значительной степени сосредоточен на синтезе арилированных, а также замещенных акцепторными и/или донорными группами бензоидных и гетероароматических соединений. Однако до настоящего времени небензоидные ароматические углеводороды не нашли своего широкого применения в качестве прекурсоров для синтеза новых материалов с полезными электронными свойствами. В частности, неальтернантный ароматический углеводород азулен **1** (см. рисунок) с уникальной дипольной структурой может образовывать стабилизированные ион-радикалы и представлять интерес как структурный блок для получения новых π-сопряженных систем с оптоэлектронными свойствами [1–10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

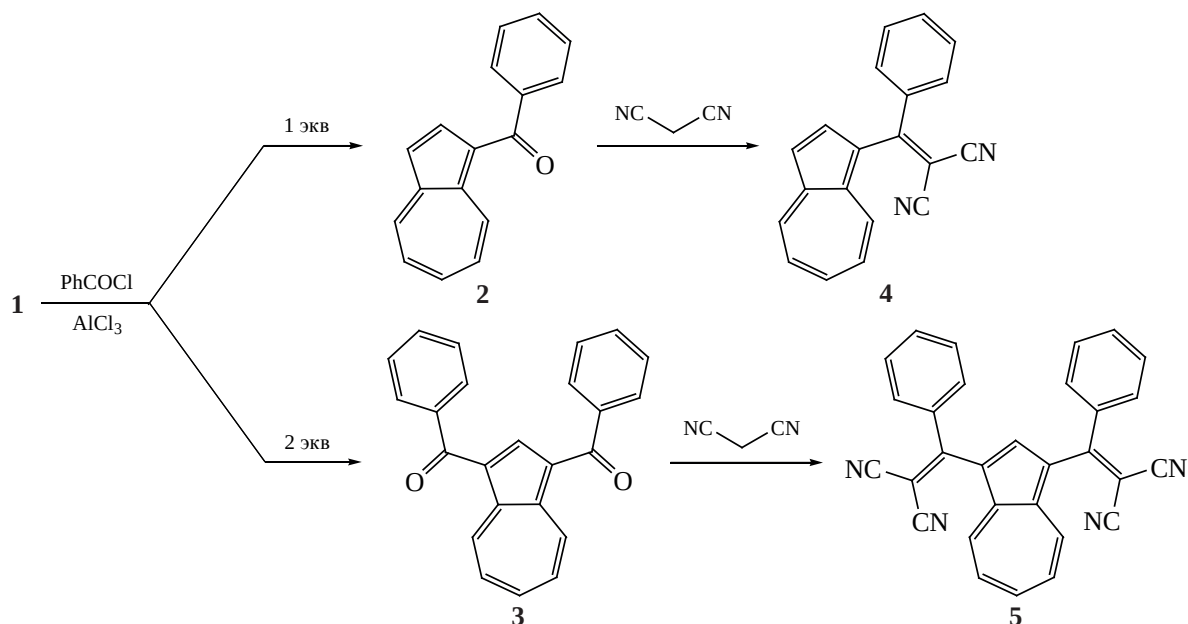
В продолжение исследований в области химии азулена мы синтезировали ранее неизвестные π-сопряженные дициановинилированные и фенилированные азулены и изучили их оптические свойства.

Для синтеза дициановинилированных производных в качестве ключевой реакции применили конденсацию Кнёвенагеля (схема 1). Как показано, ацилирование азулена **1** с 1 или 2 эквивалентами бензоилхлорида по Фриделю–Крафтсу в дихлорметане региоселективно приводит к 1-моно- и 1,3-дикетонам **2** и **3** с выходами 71 и 60% соответственно. Далее полученные кетоны вступают в конденсацию с малонитрилом в присутствии



Поляризованная структура азулена **1**

Схема 1



пиридина в ДМСО с образованием 1-моно- и 1,3-бис(фенилдициановинил)азуленов **4** и **5** в виде красных кристаллов с выходами 71 и 70% соответственно.

Синтез фенилированных азуленов осуществили по схеме 2, в качестве ключевой реакции использовали кросс-сочетание Кумады. Так, взаимодействие соединения **1** с одним или двумя эквивалентами *N*-бромсукцинимид (NBS) в дихлорметане региоселективно приводит к получению

1-моно- и 1,3-дибромазуленов **6** и **7** с выходами 68 и 90%, которые затем соединяются с фенилмагниевым бромидом в условиях сочетания Кумады в ТГФ с образованием 1-моно- и 1,3-бифенилазуленов **8** и **9** в виде синих кристаллов с выходами 80 и 75% соответственно.

Для исследования оптических свойств полученных соединений проводили анализ азуленов **4**, **5**, **8** и **9** с помощью абсорбционной спектрофотометрии в УФ и видимой области. УФ/ВИД спек-

Схема 2

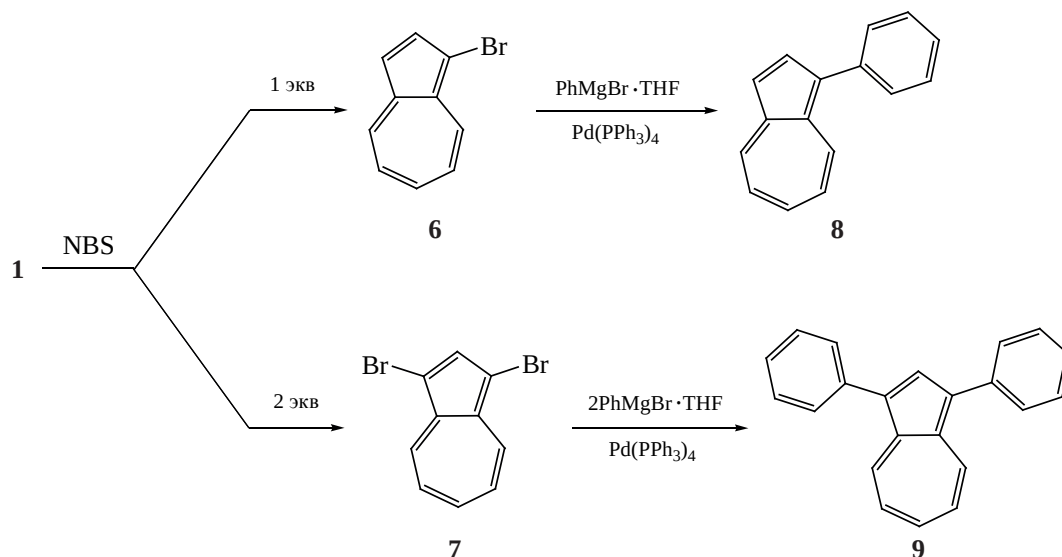
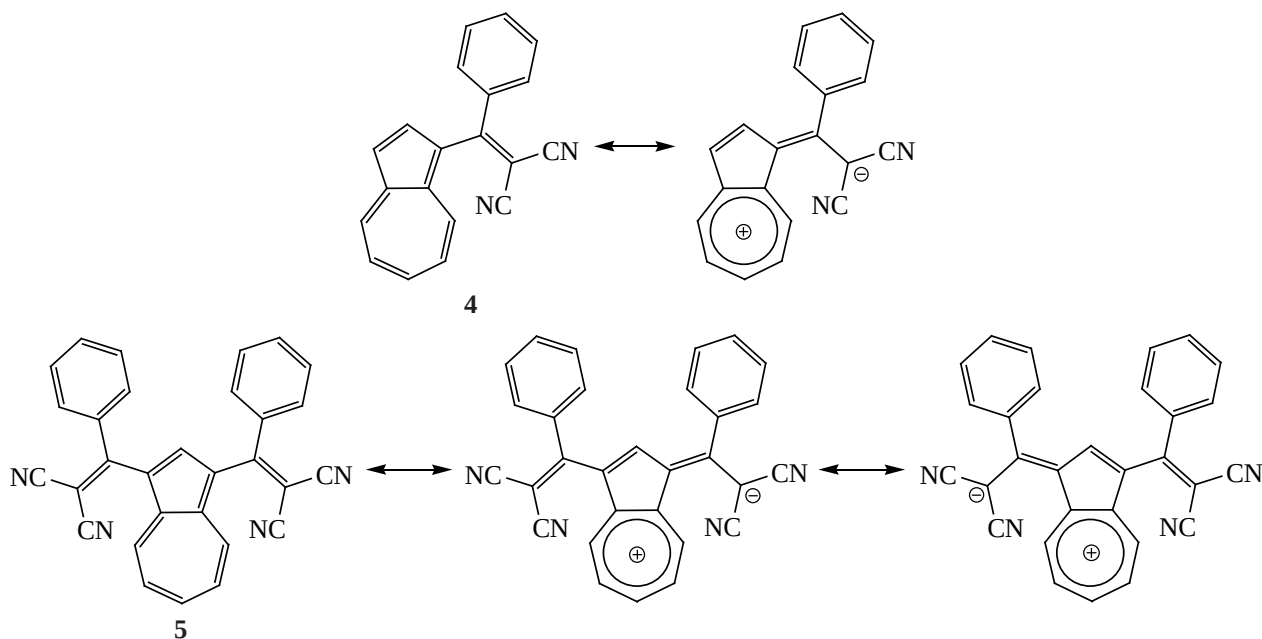


Схема 3



тры **4** и **5** показали интенсивные полосы поглощения в видимой области ($\lambda_{\text{макс}}$ 452 нм, ϵ 6591 и $\lambda_{\text{макс}}$ 434 нм, ϵ 8186 соответственно), вызванные внутримолекулярным переносом заряда (ВПЗ) между азуленовым кольцом и фенилдициановинильной группой, как продемонстрировано на резонансных структурах (схема 3). В спектрах азулена **8** ($\lambda_{\text{макс}}$ 370 нм, ϵ 2456) и азулена **9** ($\lambda_{\text{макс}}$ 384 нм, ϵ 3733) наблюдались bathochromic сдвиги максимумов полос поглощения на 30 и 44 нм соответственно из-за расширения π -сопряжения в пятичленном кольце фенильными фрагментами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записывали на Фурье-спектрометре Avatar-360 (США) в таблетках с KBr. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре Jeol ECA-500 (Япония) [рабочая частота 500.15 МГц] в CDCl_3 , внутренний стандарт – ТМС. Спектры поглощения снимали на спектрофотометре Shimadzu UV-1800 (Япония) в дихлорметане (C 10^{-5} моль/л). Масс-спектры снимали на хромато-масс-спектрометре Shimadzu GC-MSQP-2010 Ultra (Япония) с ионизацией электронным ударом (энергия ионизации 70 эВ, колонка GsBP-5MS: 0.25 мкм×0.25 мм×30 м, газ-носитель гелий, методика программируемого нагрева от 100 до 300°C, режим сканирования всех целочисленных значений в диапазоне от 15 до 900 m/z со скоростью

5000 а.е. м/с). Элементный анализ выполняли на автоматическом CHNS-анализаторе Euro Vektor EA-3000 (Италия). Температуру плавления определяли на приборе Melting Point M-560 (Швейцария). Для ТСХ использовали пластинки Sorbfil ПТСХ-АФ-УФ (Россия), элюент гексан, гексан–этилацетат, проявляли насыщенным раствором KMnO_4 . Для колоночной хроматографии использовали силикагель 60 (Merck).

Исходные азулен (99.5%), AlCl_3 (безводный, сублимированный, $\geq 98\%$), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ($\geq 99.99\%$), PhMgBr (1.0 М раствор в ТГФ), NBS (99%), бензоилхлорид (99%), малонитрил ($\geq 99\%$), бромбензол ($\geq 99.5\%$), ДМСО (99.5%), ТГФ (безводный, $\geq 99.9\%$), пиридин ($\geq 99.0\%$), дихлорметан ($\geq 99.8\%$) производства компании «Sigma-Aldrich» использовали без дополнительной очистки.

(Азулен-1-ил)(фенил)метанон (2). К раствору 0.13 г (1.02 ммоль) AlCl_3 в 2 мл дихлорметана при температуре -5°C в атмосфере аргона прибавляли 0.12 г (0.85 ммоль) бензоилхлорида. Реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин, затем прибавляли раствор 0.1 г (0.78 ммоль) азулена **1** в 1 мл дихлорметана. Смесь перемешивали в течение 2 ч при комнатной температуре. После завершения реакции в реакционную колбу добавляли лед, затем смесь выливали в 5 мл дистиллированной воды и экстрагировали дихлорметаном.

Органическую фазу промывали 5%-ным раствором NaOH, водой, сушили над MgSO_4 , растворитель отгоняли в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент гексан–этилацетат, 9:1) и перекристаллизацией из дихлорметана. Выход 0.13 г (71%), темно-красные кристаллы, т.пл. 111–112°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1663 (C=O), 1588–1393 (C=C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.30 д (1H, H^3 , J 4.2 Гц), 7.48–7.52 м (2H_{аром}), 7.55 т (1H, H^7 , J 9.8 Гц), 7.56 т (1H, H^5 , J 9.8 Гц), 7.64 т (1H, H^6 , J 9.8 Гц), 7.83–7.86 м (3H_{аром}), 8.08 д (1H, H^2 , J 4.2 Гц), 8.52 д (1H, H^4 , J 9.8 Гц), 9.75 д (1H, H^8 , J 9.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 117.77, 125.03, 127.65, 128.21, 129.26, 129.69, 131.27, 138.69, 139.28, 139.74, 141.39, 141.66, 142.72, 145.36, 193.07 (COPh). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 232 (55.00) $[M]^+$. Найдено, %: C 87.99; H 5.19. $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}$. Вычислено, %: C 87.90; H 5.21.

(Азулен-1,3-диил)бис(фенилметанон) (3). К раствору 0.26 г (2.04 ммоль) AlCl_3 в 3 мл дихлорметана при температуре –5°C в атмосфере аргона прибавляли 0.24 г (1.7 ммоль) бензоилхлорида. Реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин, затем прибавляли раствор 0.1 г (0.78 ммоль) азулена **1** в 1 мл дихлорметана. Смесь перемешивали в течение 2.5 ч при комнатной температуре. После завершения реакции в реакционную колбу добавляли лед, затем смесь выливали в 7 мл дистиллированной воды и экстрагировали дихлорметаном. Органическую фазу промывали 5%-ным раствором NaOH, водой, сушили над MgSO_4 , растворитель отгоняли в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент гексан–этилацетат, 9:1) и перекристаллизацией из дихлорметана. Выход 0.16 г (60%), темно-красные кристаллы, т.пл. 174–175°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1624 (C=O), 1508–1388 (C=C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.45–7.48 м (3H_{аром}), 7.53–7.56 м (3H_{аром}), 7.83 уш.д (4H_{аром}, J 8.5 Гц), 7.90 т (2H, $\text{H}^{5,7}$, J 9.8 Гц), 8.10 т (1H, H^6 , J 9.8 Гц), 8.24 с (1H, H^2), 9.85 д (2H, $\text{H}^{4,8}$, J 9.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 124.02, 128.42, 129.74, 131.96, 132.50, 136.01, 140.45, 140.85, 142.09, 145.21, 146.95, 193.05 (COPh). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 336 (63.05) $[M]^+$. Найдено, %: C 85.62; H 4.75. $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Вычислено, %: C 85.69; H 4.79.

[(Азулен-1-ил)(фенил)метилен]пропандинитрил (4). К раствору 0.2 г (0.86 ммоль) ке-

тона **2** в 2 мл ДМСО при комнатной температуре в атмосфере аргона прибавляли раствор 0.1 г (1.5 ммоль) малонитрила в 1 мл пиридина. Затем реакционную смесь перемешивали в течение 8 ч при температуре 107–110°C. После окончания реакции ДМСО и пиридин отгоняли в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент гексан–этилацетат, 9:1) и перекристаллизацией из дихлорметана. Выход 0.17 г (71%), красные кристаллы, т.пл. 149–150°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2216 (C $\equiv$ N), 1508 – 1365 (C=C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.33 д (1H, H^3 , J 4.2 Гц), 7.47–7.54 м (3H_{аром}), 7.60–7.63 м (2H_{аром}), 7.66 т (2H, $\text{H}^{5,7}$, J 9.8 Гц), 8.01 т (1H, H^6 , J 9.8 Гц), 8.07 д (1H, H^2 , J 4.2 Гц), 8.10 д (1H, H^4 , J 9.8 Гц), 8.15 д (1H, H^8 , J 9.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 116.08, 117.11, 120.05, 121.18, 125.25, 130.84, 131.21, 132.85, 136.55, 141.17, 142.60, 145.49, 146.79, 151.18, 168.38. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 280 (78.12) $[M]^+$. Найдено, %: C 85.61; H 4.27; N 9.89. $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_2$. Вычислено, %: C 85.69; H 4.31; N 9.99.

2,2'-[Азулен-1,3-диилбис(фенилметилен)]-дипропандинитрил (5). К раствору 0.2 г (0.6 ммоль) diketона **3** в 2 мл ДМСО при комнатной температуре в атмосфере аргона прибавляли раствор 0.2 г (3 ммоль) малонитрила в 2 мл пиридина. Затем реакционную смесь перемешивали в течение 10 ч при температуре 107–110°C. После окончания реакции ДМСО и пиридин отгоняли в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент гексан–этилацетат, 9:1) и перекристаллизацией из дихлорметана. Выход 0.18 г (70%), красные кристаллы, т.пл. 238–239°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2218 (C $\equiv$ N), 1504–1361 (C=C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.49–7.55 м (8H_{аром}), 7.61–7.64 м (2H_{аром}), 7.68 т (2H, $\text{H}^{5,7}$, J 9.8 Гц), 8.03 т (1H, H^6 , J 9.8 Гц), 8.07 с (1H, H^2), 8.15 д (2H, $\text{H}^{4,8}$, J 9.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 114.06, 115.10, 124.05, 125.19, 129.35, 130.84, 131.21, 133.35, 136.55, 139.17, 142.70, 143.39, 144.79, 147.02, 155.18, 167.98. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 432 (75.10) $[M]^+$. Найдено, %: C 83.41; H 3.71; N 12.86. $\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{N}_4$. Вычислено, %: C 83.32; H 3.73; N 12.95.

1-Бромазулен (6). К раствору 0.1 г (0.78 ммоль) азулена **1** в 3 мл дихлорметана при 0°C в атмосфере аргона добавляли 0.13 г (0.78 ммоль) NBS.

Затем реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре. После окончания реакции растворитель отгоняли в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент гексан). Выход 0.11 г (68%), синее масло. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1578–1389 ($\text{C}=\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.12 т (1H, H^5 , J 9.9 Гц), 7.19 т (1H, H^7 , J 9.8 Гц), 7.29 д (1H, H^3 , J 4.2 Гц), 7.56 т (1H, H^6 , J 9.8 Гц), 7.80 д (1H, H^2 , J 4.2 Гц), 8.19 д (1H, H^4 , J 9.5 Гц), 8.32 д (1H, H^8 , J 9.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 104.1, 117.1, 123.4, 123.7, 135.4, 136.1, 137.3, 137.9, 138.8, 140.1. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 206 (43.10) $[\text{M}]^+$. Найдено, %: C 57.93; H 3.37. $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}$. Вычислено, %: C 58.00; H 3.41.

1,3-Дибромазулен (7). К раствору 0.1 г (0.78 ммоль) азулена **1** в 4 мл дихлорметана при 0°C в атмосфере аргона добавляли 0.26 г (1.56 ммоль) NBS. Затем реакционную смесь перемешивали в течение 30–40 мин при комнатной температуре. После окончания реакции растворитель отгоняли в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент гексан) и перекристаллизацией из дихлорметана. Выход 0.20 г (90%), синие кристаллы, т.пл. 92–93°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1574–1377 ($\text{C}=\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.28 т (2H, $\text{H}^{5,7}$, J 9.9 Гц), 7.65 т (1H, H^6 , J 9.8 Гц), 7.81 с (1H, H^2), 8.30 д (2H, $\text{H}^{4,8}$, J 9.9 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 102.9, 124.2, 135.9, 136.8, 138.4, 140.2. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 284 (53.17) $[\text{M}]^+$. Найдено, %: C 41.92; H 2.07. $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br}_2$. Вычислено, %: C 42.00; H 2.11.

1-Фенилазулен (8). К раствору 0.2 г (0.97 ммоль) бромазулена **6** и 0.005 г (5 мол %) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ в 5 мл ТГФ при комнатной температуре в атмосфере аргона прибавляли 0.97 мл PhMgBr (1.0 М в ТГФ). Затем реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч при комнатной температуре. После завершения реакции смесь выливали в насыщенный раствор NH_4Cl и экстрагировали дихлорметаном. Органический слой сушили над MgSO_4 , растворитель отгоняли в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент гексан) и перекристаллизацией из гексана. Выход 0.16 г (80%), синие кристаллы, т.пл. 56–57°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1626–1352 ($\text{C}=\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.15 т (1H, H^5 , J 9.6 Гц), 7.16 т (1H, H^7 , J

9.6 Гц), 7.36 т (1H_{аром}, J 8.0 Гц), 7.41 д (1H, H^2 , J 3.6 Гц), 7.50 т (2H_{аром}, J 7.8 Гц), 7.60 т (1H, H^6 , J 9.6 Гц), 7.62 д (2H_{аром}, J 7.6 Гц), 8.04 д (1H, H^3 , J 3.6 Гц), 8.37 д (1H, H^4 , J 9.6 Гц), 8.58 д (1H, H^8 , J 9.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 117.4, 123.0, 123.3, 126.2, 128.6, 129.7, 131.3, 135.2, 135.6, 137.1, 137.3, 137.5, 138.2, 141.7. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 204 (100.00) $[\text{M}]^+$. Найдено, %: C 93.99; H 5.88. $\text{C}_{16}\text{H}_{12}$. Вычислено, %: C 94.08; H 5.92.

1,3-Дифенилазулен (9). К раствору 0.2 г (0.70 ммоль) дибромазулена **7** и 0.004 г (5 мол %) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ в 5 мл ТГФ при комнатной температуре в атмосфере аргона прибавляли 1.4 мл PhMgBr (1.0 М в ТГФ). Затем реакционную смесь перемешивали в течение 3 ч при комнатной температуре. После завершения реакции смесь выливали в насыщенный раствор NH_4Cl и экстрагировали дихлорметаном. Органический слой сушили над MgSO_4 , растворитель отгоняли в вакууме. Остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент гексан) и перекристаллизацией из дихлорметана. Выход 0.14 г (75%), синие кристаллы, т.пл. 117–118°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1626–1352 ($\text{C}=\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.13 т (2H, $\text{H}^{5,7}$, J 9.6 Гц), 7.38 т (2H_{аром}, J 7.6 Гц), 7.52 т (4H_{аром}, J 7.6 Гц), 7.59 т (1H, H^6 , J 9.6 Гц), 7.66 д (4H_{аром}, J 7.6 Гц), 8.12 с (1H, H^2), 8.55 д (2H, $\text{H}^{4,8}$, J 9.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 123.5, 126.5, 128.7, 129.9, 130.5, 136.2, 136.6, 137.1, 137.2, 139.0. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 280 (98.07) $[\text{M}]^+$. Найдено, %: C 94.18; H 5.69. $\text{C}_{22}\text{H}_{16}$. Вычислено, %: C 94.25; H 5.75.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ацилированием азулена по Фриделю–Крафтсу и последующей конденсацией Кнёвенагеля азуленилкетон с малонитрилом синтезированы π -сопряженные 1-моно- и 1,3-бис(фенилдициановинил) азулены. Кроме того, реакцией кросс-сочетания Кумады моно- и дибромазуленов с реактивом Гриньяра получены π -сопряженные 1-моно- и 1,3-бифенилазулены. Выявлены интенсивные полосы поглощения ВПЗ в видимой области у дициановинилазуленов с максимумами при 452 и 434 нм, а также значительные батохромные сдвиги максимумов полос поглощения на 30 и 44 нм у фенилированных азуленов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Мерхатулы Нурлан, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4588-2150>

Искандеров Амантай Нурбаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5270-5094>

Жокижанова Салтанат Канатовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1294-2655>

Кокибасова Гулмира Толепбергеновна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3418-7315>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dong J.-X., Zhang H.-Li. *Chin. Chem. Lett.* **2016**, 27, 1097–1104. doi 10.1016/j.cclet.2016.05.005
2. Xin H., Ge C., Yang X., Gao H., Yang X., Gao X. *Chem. Sci.* **2016**, 7, 6701–6705. doi 10.1039/c6sc02504h
3. Xin H., Ge C., Jiao X., Yang X., Rundel K., McNeill C.R., Gao X. *Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 1322–1326. doi 10.1002/anie.201711802
4. Shi X., Sasmal A., Soule J.-F., Doucet H. *Chem. Asian J.* **2018**, 13, 143–157. doi 10.1002/asia.201701455
5. Zani L., Dessi A., Franchi D., Calamante M., Regina-to G., Mordini A. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, 392, 177–236. doi 10.1016/j.ccr.2019.04.007
6. Ou L., Zhou Y., Wu B., Zhu L. *Chin. Chem. Lett.* **2019**, 30, 1903–1907. doi 10.1016/j.cclet.2019.08.015
7. Xin H., Li J., Yang X., Gao X. *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 70–78. doi 10.1021/acs.joc.9b01724
8. Xin H., Li J., Lu R.-Q., Gao X., Swager T.M. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 13598–13605. doi 10.1021/jacs.0c06299
9. Xin H., Hou B., Gao X. *Acc. Chem. Res.* **2021**, 54, 1737–1753. doi 10.1021/acs.accounts.0c00893
10. Lopez-Alled C.M., Park S.J., Lee D.J., Murfin L.C., Kociok-Kohn G., Hann J.L., Wenk J., James T.D., Kim H.M., Lewis S.E. *Chem. Commun.* **2021**, 57, 10608–10611. doi 10.1039/d1cc04122c

Synthesis and Optical Properties of π -Conjugated Azulenes

N. Merkhately^{a,*}, A. N. Iskanderov^a, S. K. Zhokizhanova^b, and G. T. Kokibasova^a

^a Academician Y.A. Buketov Karaganda University,
ul. Universitetskaya, 28, Karaganda, 100028 Kazakhstan

^b S. Seifullin Kazakh AgroTechnical University, prosp. Zhenis, 62, Nur-Sultan, 010000 Kazakhstan

*e-mail: merhatuly@ya.ru

Received May 12, 2022; revised May 24, 2022; accepted May 25, 2022

Knoevenagel condensation of azulenyl ketones with malononitrile synthesized π -conjugated 1-mono- and 1,3-bis(phenyl-dicyanovinyl)azulenes, and 1-mono- and 1,3-biphenylazulenes were obtained by the Kumada cross-coupling of bromazulenes with PhMgBr. The electronic spectra of dicyanovinylated azulenes showed intense absorption bands of intramolecular charge transfer in the visible region, as well as significant bathochromic shifts of the absorption band maxima for phenylazulenes.

Keywords: azulene, dicyanovinylated azulenes, Knoevenagel reaction, Kumada cross-coupling, π -conjugated systems, optical properties, intramolecular charge transfer, bathochromic shift