

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА  
И ОПТОЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА  
2,7-БИС(БЕНЗО[*b*]ТИОФЕН-2-ИЛ)-4,5-ДИАЗАФЛУОРОЕН-9-ОНА

А.А. Сони́на, Д.С. Чешкина, К.С. Беккер, И.П. Коскин, М.С. Казанцев

Институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск, Россия  
E-mail: belalina04@gmail.com

Статья поступила  
20.02.2026

С доработки  
27.02.2026

Принята к публикации  
02.03.2026

Синтезирован и кристаллизован 2,7-бис(бензо[*b*]тиофен-2-ил)-4,5-диазафлуорен-9-он (BT-DAFO), изучены его оптоэлектронные свойства. Соединение имеет слоистую кристаллическую упаковку, образованную  $\pi$ -стэкинг-взаимодействиями со сдвигом вдоль длинной оси молекулы. Исследованы физико-химические и оптоэлектронные свойства BT-DAFO. Оно обладает квантовыми выходами фотолюминесценции 29 и 9 % в растворе тетрагидрофурана и в монокристаллах соответственно. Установлено, что кристаллическая структура обладает высокой анизотропией транспорта зарядов. На основе монокристаллов BT-DAFO изготовлена серия органических полевых транзисторов с верхним затвором, однако транспорта зарядов не обнаружено. С учетом благоприятной кристаллической структуры, производные диазафлуоренона являются перспективными материалами для органической электроники, но необходима дальнейшая функционализация для улучшения растворимости и модификации карбонильной группы.

DOI: 10.26902/JSC\_id166362  
EDN: YJNACQ

**Ключевые слова:** 4,5-диазафлуоренон, кристаллическая структура,  $\pi$ -стэкинг взаимодействия, люминесценция, подвижность носителей заряда.

### ВВЕДЕНИЕ

Органическая оптоэлектроника предъявляет высокие требования к функциональным материалам. Необходимо, чтобы они обладали высокими полупроводниковыми характеристиками, люминесценцией и были стабильными в условиях окружающей среды. Сопряженные малые молекулы и полимеры широко используются для изготовления различных оптоэлектронных устройств, например, транзисторов (органических полевых [1–4] и светоизлучающих (OFET и OLET) [5–7]), органических светодиодов (OLED) [8, 9], солнечных элементов и сенсоров [10–12]. Сопряженные олигомеры и малые молекулы востребованы для оптоэлектронных применений благодаря хорошей кристалличности, высокой подвижности носителей заряда, гибкости, термической и окислительной стабильности и оптическим/люминесцентным свойствам [13–18]. Материалы, содержащие в своей структуре 4,5-диазафлуорен, зарекомендовали себя перспективными в сенсорике благодаря возможности координации и протонирования атомов азота [19, 20]. Показано, что производные 4,5-диазафлуорена используются в качестве матриц для фосфоресцентных OLED-устройств [21, 22] и эмиттеров для флуоресцентных OLED-устройств [23, 24].

В недавней нашей публикации сообщалось о синтезе производных 4,5-диазафлуорен(он)а, содержащих донорные и акцепторные заместители, а также их охарактеризация [25]. Показано,

что в кристаллической структуре полученных материалов наблюдаются  $\pi$ -стэкинг-взаимодействия, что благоприятно для переноса заряда. На основе изученных свойств и измерений подвижности носителей заряда выявлены два перспективных материала на основе соединений 2,7-бис(бензо[*b*]фуран-2-ил)-4,5-диазафлуорен-9-она (BF-DAFO) и (2,7-дифенил-4,5-диазафлуорен-9-илиден)малононитрила, для которых обнаружен биполярный и электронный транспорт. Таким образом, материалы, содержащие 4,5-диазафлуорен, перспективны для органической оптоэлектроники, в частности, в качестве активного слоя полевых транзисторов.

В настоящей работе мы синтезировали новое производное 4,5-диазафлуорен-9-она с донорным заместителем – 2,7-бис(бензо[*b*]тиофен-2-ил)-4,5-диазафлуорен-9-он (BT-DAFO), изучили его кристаллическую структуру и полупроводниковые свойства. На основе монокристаллов данного соединения изготовлена серия органических полевых транзисторов с верхним затвором. Кристаллическая структура определена методом монокристаллической рентгеновской дифракции, полученные данные использовались в качестве основы для расчета подвижности зарядов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез 2,7-дибром-(4,5-диазафлуорен)-9-он (Br-DAFO).** Соединение получено из моногидрата 1,10-фенантролина в два этапа согласно опубликованным сведениям [26]; бензо[*b*]тиофен-2-илборная кислота – из бензо[*b*]тиофена по методике из [27]. Все остальные реагенты и растворители приобретены у коммерческих поставщиков и использованы без дополнительной очистки.

**Синтез 2,7-бис(бензо[*b*]тиофен-2-ил)-4,5-диазафлуорен-9-она (BT-DAFO).** Смесь 2,7-дибром-4,5-диазафлуорен-9-она (Br-DAFO) (0.5 г, 1.5 ммоль), бензо[*b*]тиофен-2-илборной кислоты (0.58 г, 3.2 ммоль), толуола (20 мл) и метанола (8 мл) продували аргоном в течение 20 мин, затем последовательно добавляли водный раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1.6 г, 14.7 ммоль в 15 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0.08 г, 0.07 ммоль) и 1 каплю Aliquat 336. Колбу закрывали обратным холодильником и нагревали при 110 °С в песчаной бане в течение 48 ч в атмосфере аргона. Затем растворители выпаривали при пониженном давлении, к смеси добавляли воду (25 мл) и оставляли в холодильнике в течение ночи. Образовавшийся осадок отфильтровали, последовательно промыли метанолом, гексаном и высушили на воздухе. Продукт очистили методом физического парового транспорта. Выход: 0.06 г, 10 %.  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектры ЯМР отсутствуют ввиду низкой растворимости продукта. Элементный анализ – найдено, %: С 73.00, Н 3.24, N 6.38, S 14.30; для  $\text{C}_{27}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$  вычислено, %: С 72.62, Н 3.16, N 6.27, S 14.36.

**Характеризация.** Элементный анализ для С, Н, N, S проводился с помощью прибора «CHNS-Analyzer Euro EA 300». Циклическая вольтамперограмма записана в растворе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  с помощью потенциостата «P-8nano» (Elins, Россия) в сочетании с трехэлектродной ячейкой (Gamry); как вспомогательный электролит использовался 0.1 М гексафторфосфат тетрабутил-аммония. В качестве рабочего, противоэлектрода и электрода сравнения применялись платина (Pt), платиновая проволока (Pt) и Ag/AgCl электроды соответственно. Измерения стандартизировались путем определения Red/Ox потенциала ферроцена после анализа каждого соединения. Все потенциалы приводятся относительно ферроценовой пары. Энергии ВЗМО (верхней занятой молекулярной орбитали) и НСМО (нижней свободной молекулярной орбитали) оценивались с использованием потенциалов начала реакции согласно уравнениям:

$$E_{\text{ВЗМО}} = -(E_{\text{ox}}^{\text{onset}} + 4.8) \text{ (эВ)},$$

$$E_{\text{НСМО}} = -(E_{\text{Red}}^{\text{onset}} + 4.8) \text{ (эВ)}.$$

Спектры поглощения и фотолюминесценции (ФЛ) регистрировались в разбавленном ( $10^{-5}$  М) растворе ТГФ в кварцевых кюветах размером 1×1 см с использованием спектрофотометров «Varian Cary 5000 UV-VIS-NIR» и «Varian Cary Eclipse» соответственно. Квантовый выход ФЛ в растворе ТГФ оценивался относительно родамина G в этаноле [28], длина волны возбуждения составляла 365 нм. Квантовый выход фотолюминесценции (КВ ФЛ) кристаллических образцов измерялся с помощью интегрирующей сферы диаметром 3.3 дюйма (Newport 819C-SL-3.3), со-

единенной с УФ-видимым спектрометром (QE Pro, Ocean Optics). Возбуждение проводилось диодным лазером с длиной волны излучения 405 нм (Laserglow). Подробная методика описана в работе [29].

**Квантово-химические расчеты.** Выполнены методом теории функционала плотности с использованием Gaussian09 [30]. Молекулярные геометрии исследуемых соединений оптимизированы в газовой фазе (нейтральное состояние и однозарядные катионные и анионные состояния) с применением гибридного функционала плотности (B3LYP) [31] в сочетании с тройным базисным набором функций с дополнительными диффузными и поляризационными функциями (6-311++G\*\*) [32, 33]. Все необходимые расчеты для оценки энергий реорганизации дырок/электронов и интегралов переноса заряда выполнены на уровнях теории B3LYP/6-311++G\*\* и B3LYP/6-31+G\* соответственно [34]. Для расчетов интегралов переноса заряда выбраны соответствующие молекулярные димеры в виде уникальных пар из ближайшего окружения молекулы асимметричной единицы примитивной ячейки. Подвижность носителей заряда рассчитана с использованием теории Маркуса–Хаша. Для всех приведенных в настоящей статье расчетов использована «superfine» сетка интегрирования (175 радиальных оболочек, 974 угловых точек), критерий сходимости самосогласованного поля установлен на  $10^{-8}$  для среднеквадратичного изменения матрицы плотности и  $10^{-6}$  для максимального изменения матрицы плотности и изменения энергии (а.е.).

**Рост и исследование кристаллов.** Кристаллы выращивали методом физического парового транспорта (ФПТ). Соединение помещалось в трубу с фольгой со стороны нагревательного элемента. Поток высокочистого He ( $\approx 50$ – $100$  мл/мин) использовался как транспортный газ во время процесса роста кристаллов, который длится около 14 ч. Сублимированное вещество кристаллизуется за счет градиента температур на расстоянии  $\approx 20$ – $40$  мм от нагревательного элемента. Далее кристаллы исследовали с помощью оптического микроскопа (МС-2, «Микмед», Россия) при облучении светом с длиной волны 405 нм.

Монокристалльный рентгеновский эксперимент проводили на дифрактометре «Bruker KAPPA APEX II» с графитовым монохроматором и излучением  $\text{MoK}_\alpha$ . Интеграция и масштабирование данных интенсивности выполнены с помощью программы SAINT [35]. Коррекция поглощения проведена с использованием программы SADABS [36]. Структура определена с помощью программы SHELXT [37] и уточнялась по программе SHELXL [38] в программном обеспечении Olex2 [39]. Положения атомов водорода рассчитывались геометрически и уточнялись в изотроп-

*Кристаллографические характеристики ВТ-DPFO*

Параметр	Данные
Химическая формула	$\text{C}_{27}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OS}_2$
$M_r$	446.52
Сингония, пространственная группа	Моноклинная, $P2/n$
$a, b, c, \text{Å}$	13.297(6), 6.521(3), 23.862(9)
$\beta$ , град.	100.975(15)
$V, \text{Å}^3$	2031.0(14)
$Z / Z'$	4 / 1
$D_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	1.46
$\mu, \text{мм}^{-1}$	0.29
Количество отражений измеренных, независимых, наблюдаемых ( $I > 2\sigma(I)$ )	9770, 3589, 1766
$R_{\text{int}}$	0.090
$R (F^2 > 2\sigma(F^2)), wR (F^2), S$	0.068, 0.181, 1.01
Количество параметров	427
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}, \text{e/Å}^3$	0.27, $-0.26$

ном приближении в модели «наездника». Анализ межмолекулярных взаимодействий выполнялся по программам PLATON [40] и Mercury [41]. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджский центр кристаллографических данных ([www.ccdc.cam.ac.uk/structures](http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures)) CCDC № 2531911 (BT-DAFO). Параметры, характеризующие сбор и уточнение данных, приведены в таблице. Сбор рентгеновских данных осуществлялся при 296(2) К.

**Органические полевые транзисторы (ОПТ).** Монокристаллические ОПТ изготовлены в конфигурации с верхним расположением контактов и затвора. Кристаллы длиной 1–3 мм закреплены на стеклянных подложках с помощью цианоакрилатного клея. Контакты истока и стока были нанесены на поверхность кристалла коллоидной графитовой суспензией (PELCO, TEDPELLA, INC). Длина и ширина канала ОПТ измерялись с помощью оптического микроскопа. В качестве диэлектрика нанесен слой парилена N толщиной 1.7 мкм ( $C = 1.4$  нФ/см<sup>2</sup>), как описано в работе [42]. Электрод затвора был нанесен с использованием графитовой суспензии.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

2,7-Бис(бензо[*b*]тиофен-2-ил)-4,5-диазафлуорен-9-он (BT-DAFO) получен из коммерчески доступного 1,10-фенантролина в несколько этапов: бромирование 1,10-фенантролина с последующим окислением продукта до 2,7-дибром-(4,5-диазафлуорен)-9-она (Br-DAFO) [26], а затем реакция кросс-сочетания Сузуки–Мияуры Br-DAFO с бензо[*b*]тиофен-2-илборной кислотой (схема). Получаемый продукт BT-DAFO, который получают в результате кросс-сочетания, обладает очень низкой растворимостью, что облегчает его выделение из реакционной смеси, но существенно затрудняет очистку и дальнейшую характеризацию. Так, выпавший из реакционной смеси порошок последовательно промыли метанолом и гексаном, а после высушивания очистили методом физического парового транспорта в токе гелия. Выход выращенных таким образом кристаллов целевого соединения составил ~10 %. Строение продукта установлено с помощью рентгеноструктурного анализа, чистота и однородность образца подтверждены элементным анализом. Дополнительно BT-DAFO охарактеризован методами УФ-спектроскопии и циклической вольтамперометрии.

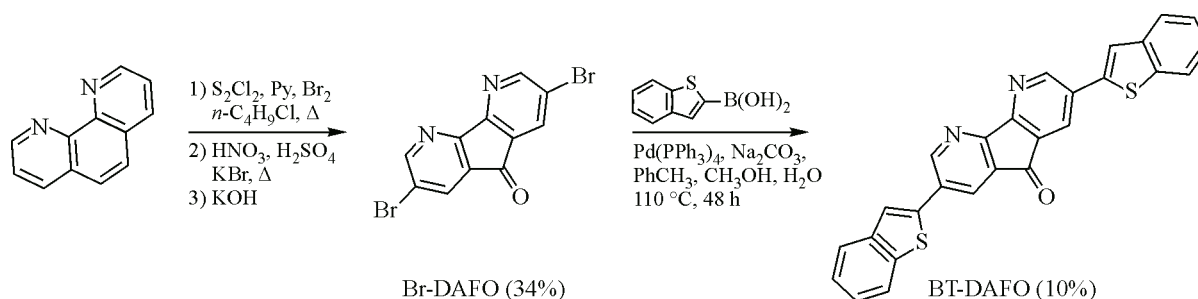


Схема. Синтез 2,7-бис(бензо[*b*]тиофен-2-ил)-4,5-диазафлуорен-9-она (BT-DAFO). Выходы соединений приведены в скобках

Электрохимические свойства полученного соединения изучены методом циклической вольтамперометрии в растворе CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (рис. 1а). Оно имеет необратимые пики окисления и восстановления с потенциалами полуволны  $E_{1/2} = 1.19$  и  $-1.30$  В (относительно Fc/Fc<sup>+</sup>). Энергии ВЗМО и НСМО оцениваются как  $-5.73$  и  $-3.60$  эВ. При этом электрохимический зазор составил 2.13 эВ, что хорошо согласуется с оптическим зазором, оцененным из края спектра поглощения (2.37 эВ). Затем изучены оптические свойства соединения. На рис. 1б представлены спектры поглощения и фотолюминесценции в растворе ТГФ и в кристалле. Максимум поглощения в растворе составил 380 нм. При этом также наблюдается широкая полоса на ~450 нм, которая была отнесена к  $S_0-S_1$  переходу с переносом заряда с бензотиофеновых фрагментов на диазафлуоренон. Максимум фотолюминесценции в растворе составил 583 нм, а квантовый выход – 29 %. При этом в кристаллическом состоянии наблюдается незначительный батохромный сдвиг (591 нм)

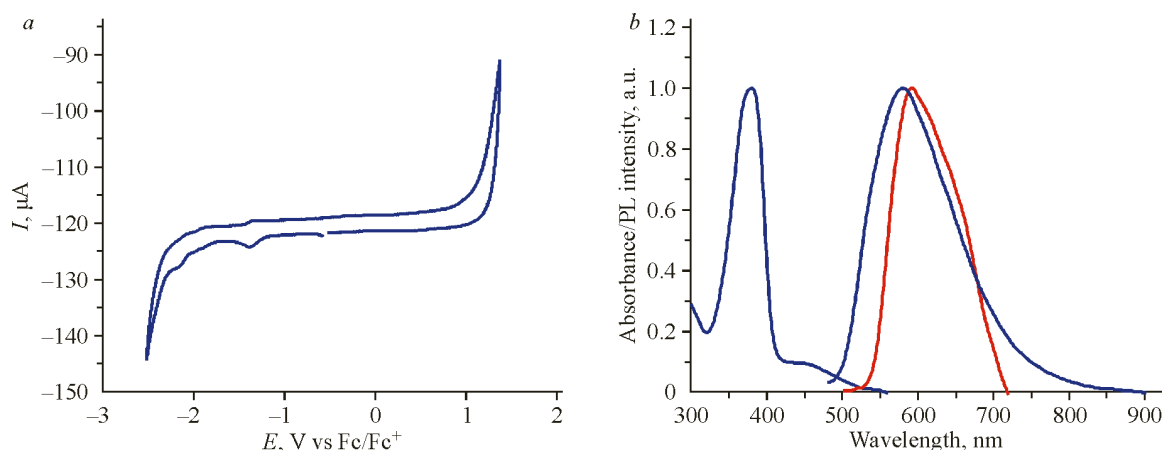


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма VT-DAFO в растворе дихлорметана (а). Спектр поглощения VT-DAFO (1) и фотолюминесценция (2) в растворе ТГФ ( $10^{-5}$  М); спектр фотолюминесценции в кристалле (3); длина волны возбуждения составляла 365 нм для раствора и 405 нм для кристаллического образца (b)

и тушение фотолюминесценции – КВ ФЛ в кристалле составил 9 %. Таким образом, VT-DAFO имеет схожие оптические свойства с бензофурановым аналогом BF-DAFO, изученным в [25].

Для кристаллизации VT-DAFO использовался метод физического парового транспорта. На рис. 2а представлены флуоресцентные микроизображения игольчатого кристалла VT-DAFO.

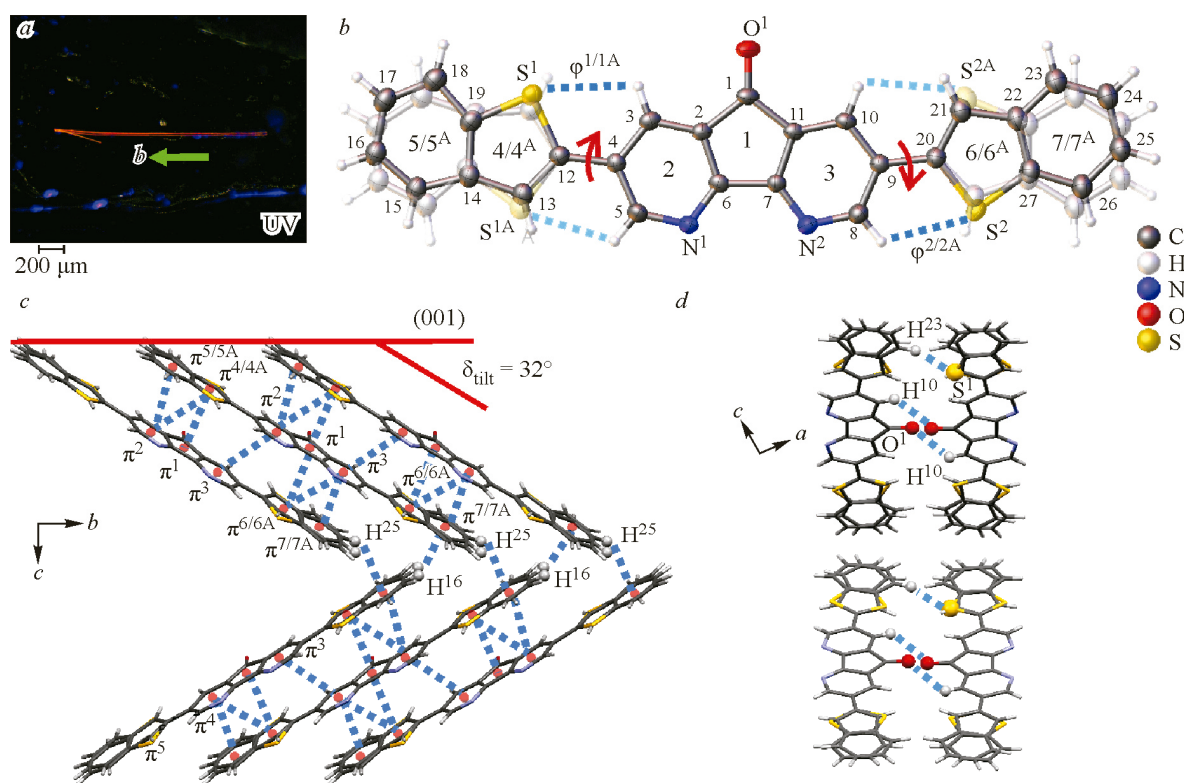


Рис. 2. Оптическое изображение кристалла VT-DAFO при облучении 405 нм (а); молекулярная структура, атомы, нумерация циклов и торсионный угол ( $\phi^{1/1A}$  и  $\phi^{2/2A}$ ) (b); фрагмент кристаллической структуры с межмолекулярными взаимодействиями:  $\pi$ -стекинг и  $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ , относительно грани (001) (c); фрагмент слоистой структуры с  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$  и  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{S}$  взаимодействиями (d). Пунктирные синие линии и стрелки обозначают нековалентные взаимодействия и ориентацию кристаллографических осей соответственно

При облучении светом с длиной волны 405 нм наблюдается фотолюминесценция в красной области. Структура монокристалла расшифрована с помощью рентгеноструктурного анализа. Соединение кристаллизуется в centrosymmetric моноклинной группе симметрии  $P2/n$  с одной молекулой в независимой части, в которой бензотиофеновые заместители статистически разупорядочены в соотношении 60:40 (рис. 2b). Конформация ВТ-DAFO является планарной с торсионными углами  $\varphi^1/\varphi^{1A} = 0.7^\circ/2.5^\circ$  (C10—C9—C12—S1/C8—C9—C12—S1A) и  $\varphi^2/\varphi^{2A} = 5.7^\circ/1.3^\circ$  (C5—C4—C20—S2/C3—C4—C20—S2A) (рис. 2b). Кристаллическая структура имеет слоистую упаковку, в которой молекулы наклонены под углом  $\delta_{\text{tilt}} = 32^\circ$  относительно грани (001) (рис. 2b). Такая упаковка достигается за счет многочисленных  $\pi$ -стэкинг-взаимодействий (диапазон расстояний варьируется –  $Cg—Cg$ : 3.54–3.83 Å,  $D_{\text{pln}}$ : 3.47–3.55 Å) между диазафлуореноном и концевыми заместителями, а также  $C—H \cdots \pi$  между бензотиофеновыми заместителями (диапазон расстояний варьируется –  $H \cdots Cg$ : 2.75–2.96 Å,  $D_{\text{pln}}$ : 2.72–2.91 Å) (рис. 2c). Стопки  $\pi$ -стэкинг взаимодействий связаны между собой  $C—H \cdots O$  и  $C—H \cdots S$  взаимодействиями (диапазон расстояний варьируется:  $H \cdots A$  2.59–2.81 Å,  $D—H \cdots A$  104–138°) (рис. 2d). Ранее нами опубликованы два полиморфа бензофуранового аналога – 2,7-бис(бензо[*b*]фуран-2-ил)-4,5-диазафлуорен-9-она (BF-DAFO) [25], структура формы I которого идентична ВТ-DAFO – имеет слоистую упаковку с наклоном молекул  $\delta_{\text{tilt}} = 43^\circ$ . В свою очередь, для BF-DAFO-I замечен КВ ФЛ в кристалле 15 % и перенос заряда в тонкопленочных устройствах со средней подвижностью дырок и электронов  $(4.9 \pm 1.2) \cdot 10^{-4}$  и  $(0.75 \pm 0.22) \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/(В·с) и высокими пороговыми напряжениями  $-84 \pm 18$  и  $73 \pm 53$  В соответственно.

С помощью теории функционала плотности рассчитаны энергии граничных молекулярных орбиталей  $E_{\text{ВЗМО}} = -5.35$  эВ,  $E_{\text{НСМО}} = -2.57$  эВ, которые согласуются с данными оптической спектроскопии и циклической вольтамперометрии. Дипольный момент для указанной молекулы составил 2.49 Д. Затем проведена симуляция транспорта зарядов в кристаллах ВТ-DAFO. На основе структурных монокристалльных данных с использованием теории Маркуса–Хаша оценены полупроводниковые свойства исследуемых материалов. Для расчета энергий реорганизации дырок и электронов молекулярные геометрии катионных и анионных состояний этих молекул оптимизированы с помощью уровня теории (U)B3LYP/6-311++G\*\*. Обнаружено, что ВТ-DAFO имеет меньшую энергию реорганизации для транспорта электронов (0.264 эВ) по сравнению

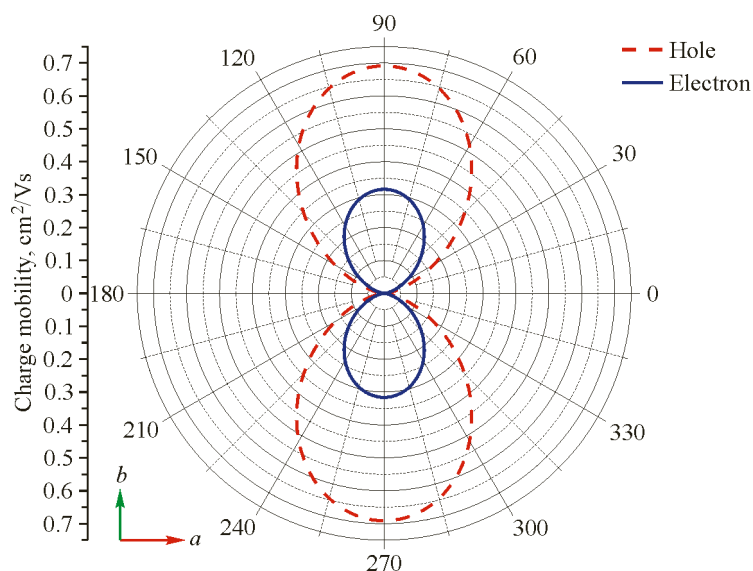


Рис. 3. Диаграмма анизотропной подвижности заряда (широкие линии – подвижность дырок, сплошные линии – подвижность электронов) для ВТ-DAFO

с величиной для транспорта дырок (0.303 эВ), что свидетельствует о меньшей геометрической и электронной перестройке молекулы при переносе электронов.

На рис. 3 показана рассчитанная анизотропная подвижность носителей заряда для кристаллов VT-DAFO. Установлено, что транспорт зарядов в кристаллах VT-DAFO имеет сильно анизотропный характер (отношение максимальной и минимальной подвижности составило  $\sim 10^4$ ) с наибольшей величиной переноса заряда вдоль оси  $b$  – вдоль направления  $\pi$ -стэкинг-взаимодействий (рис. 2b). Средняя подвижность электронов (0.158 см<sup>2</sup>В/с) оказывается ниже, чем подвижность дырок (0.345 см<sup>2</sup>В/с), что объясняется более высокой энергией реорганизации и более низкими интегралами перекрытия. Полученные значения транспортных характеристик делают кристаллы VT-DAFO перспективным для дальнейших исследований в качестве активного слоя в устройствах ОПТ. Поэтому, далее в работе была изготовлена серия монокристаллических органических полевых транзисторов с верхними электродами и верхним затвором. Однако изготовленная серия устройств не продемонстрировала ни  $p$ - ни  $n$ -канальную проводимость. Отсутствие переноса заряда в монокристаллах на основе VT-DAFO может объясняться глубокими энергиями ВЗМО и относительно высокими энергиями НСМО, поэтому инжекция заряда из графитовых электродов может быть неэффективна. Кроме того, несмотря на благоприятную кристаллическую упаковку, образованную  $\pi$ -стэкинг-взаимодействиями, транспорт зарядов в кристаллах VT-DAFO может быть затруднен из-за наличия в структуре карбонильной группы, которая, по всей видимости, образует ловушки носителей заряда.

## ВЫВОДЫ

В настоящей работе осуществлен синтез 2,7-бис(бензо[ $b$ ]тиофен-2-ил)-4,5-диазафлуорен-9-она (VT-DAFO), изучены его кристаллическая структура и оптоэлектронные свойства. Показано, что кристаллическая структура соединения образована  $\pi$ -стэкинг-взаимодействиями, которые благоприятны для переноса заряда. Соединение обладает люминесцентными свойствами как в растворном с квантовым выходом 29 %, так и в кристаллическом состоянии с квантовым выходом 9 %. Показано, что энергия реорганизации для транспорта электронов в кристаллах VT-DAFO ниже, чем для дырок. С помощью теории функционала плотности показано, что транспорт зарядов в кристаллах VT-DAFO анизотропный, и максимальная подвижность носителей заряда оценивается в 0.158 см<sup>2</sup>В/с и 0.345 см<sup>2</sup>В/с для электронов и дырок соответственно. Однако серия полевых транзисторов на основе монокристаллов не продемонстрировала ни  $p$ - ни  $n$ -канальный транспорт. Дальнейшая модификация 4,5-диазафлуорена перспективна для органической оптоэлектроники и может привести к улучшению оптоэлектронных характеристик.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-10015, <https://rscf.ru/project/23-73-10015/>).

Авторы выражают благодарность Химическому исследовательскому центру коллективного пользования СО РАН за проведение спектральных и аналитических измерений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. O.V. Borshchev, M.S. Skorotetcky, V.A. Trukhanov, R.S. Fedorenko, N.M. Surin, E.A. Svidchenko, A.Y. Sosorev, M.S. Kazantsev, D.Y. Paraschuk, S.A. Ponomarenko. Synthesis, characterization and organic field-effect transistors applications of novel tetrathienoacene derivatives. *Dyes Pigm.*, **2021**, 185, 108911. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108911>
2. A.A. Sonina, C.S. Becker, A.D. Kuimov, I.K. Shundrina, V.Y. Komarov, M.S. Kazantsev. Alkyl-substituted bis(4-((9H-fluoren-9-ylidene)methyl)phenyl)thiophenes: Weakening of intermolecular interactions and additive-assisted crystallization. *CrystEngComm*, **2021**, 23(14), 2654–2664. <https://doi.org/10.1039/d0ce01794a>
3. A.A. Sonina, I.P. Koskin, P.S. Sherin, T.V. Rybalova, I.K. Shundrina, E.A. Mostovich, M.S. Kazantsev. Crystal packing control of a trifluoromethyl-substituted furan/phenylene co-oligomer. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, **2018**, 74(5), 450–457. <https://doi.org/10.1107/s2052520618011782>
4. J. Tao, W. Sun, L. Lu. Organic small molecule semiconductor materials for OFET-based biosensors. *Biosens. Bioelectron.*, **2022**, 216, 114667. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2022.114667>

5. K.-H. Kim, H. Yu, H. Kang, D.J. Kang, C.-H. Cho, H.-H. Cho, J.H. Oh, B.J. Kim. Influence of intermolecular interactions of electron donating small molecules on their molecular packing and performance in organic electronic devices. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1(46), 14538. <https://doi.org/10.1039/c3ta13266h>
6. Y. Liu, Y. Guo, Y. Liu. High-mobility organic light-emitting semiconductors and its optoelectronic devices. *Small Struct.*, **2021**, 2(1), 2000083. <https://doi.org/10.1002/ssstr.202000083>
7. J. Chen, W. Zhang, L. Wang, G. Yu. Recent research progress of organic small-molecule semiconductors with high electron mobilities. *Adv. Mater.*, **2023**, 35(11), e2210772. <https://doi.org/10.1002/adma.202210772>
8. L. Duan, L. Hou, T.-W. Lee, J. Qiao, D. Zhang, G. Dong, L. Wang, Y. Qiu. Solution processable small molecules for organic light-emitting diodes. *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20(31), 6392. <https://doi.org/10.1039/b926348a>
9. S. Sudheendran Swayamprabha, D.K. Dubey, Shah Nawaz, R.A.K. Yadav, M.R. Nagar, A. Sharma, F. Tung, J. Jou. Approaches for long lifetime organic light emitting diodes. *Adv. Sci.*, **2021**, 8(1), 2002254. <https://doi.org/10.1002/advs.202002254>
10. Y. Gao, L.-Y. Xu, X. Chen, B. Xiao, W. Gao, J. Xia, R. Sun, J. Min. Highly efficient all-small-molecule organic solar cells with excellent operational stability and blend-thickness tolerance. *Energy Environ. Sci.*, **2025**, 18(14), 7302–7312. <https://doi.org/10.1039/d5ee01162k>
11. X. Li, X. Kong, G. Sun, Y. Li. Organic small molecule acceptor materials for organic solar cells. *eScience*, **2023**, 3(5), 100171. <https://doi.org/10.1016/j.esci.2023.100171>
12. H.N. Abdelhamid. A review for organic probes for chemo/bio-sensors: From small molecules to supramolecular structures. *Anal. Methods*, **2025**, 17(48), 9702–9735. <https://doi.org/10.1039/d5ay00756a>
13. H.-H. Fang, J. Yang, J. Feng, T. Yamao, S. Hotta, H.-B. Sun. Functional organic single crystals for solid-state laser applications. *Laser Photon. Rev.*, **2014**, 8(5), 687–715. <https://doi.org/10.1002/lpor.201300222>
14. S. Hotta, T. Yamao, S.Z. Bisri, T. Takenobu, Y. Iwasa. Organic single-crystal light-emitting field-effect transistors. *J. Mater. Chem. C*, **2014**, 2(6), 965–980. <https://doi.org/10.1039/c3tc31998a>
15. J. Gierschner, S. Varghese, S.Y. Park. Organic single crystal lasers: A materials view. *Adv. Opt. Mater.*, **2016**, 4(3), 348–364. <https://doi.org/10.1002/adom.201500531>
16. J. Gierschner, J. Shi, B. Milián-Medina, D. Roca-Sanjuán, S. Varghese, S. Park. Luminescence in crystalline organic materials: From molecules to molecular solids. *Adv. Opt. Mater.*, **2021**, 9(13), 2002251. <https://doi.org/10.1002/adom.202002251>
17. I.S. Tretyakova, D.A. Rychkov. The influence of the halogen atom type on the plasticity of isostructural bending organic crystals. *J. Phys. Chem. C*, **2026**, 130(5), 1953–1964. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5c06545>
18. J. Gierschner, S.Y. Park. Luminescent distyrylbenzenes: Tailoring molecular structure and crystalline morphology. *J. Mater. Chem. C*, **2013**, 1(37), 5818. <https://doi.org/10.1039/c3tc31062k>
19. D.S. Cheshkina, C.S. Becker, A.A. Sonina, I.P. Koskin, I.K. Shundrina, M.S. Kazantsev. Bis((9H-(4,5-diazafluoren)-9-ylidene)methyl)arylenes: Design, synthesis, optoelectronic properties, sensorics and luminescent coordination polymers. *Dyes Pigm.*, **2024**, 229, 112261. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2024.112261>
20. S. Ghosh, A.S. Alghunaim, M.H. Al-mashhadani, M.P. Krompiec, M. Hallett, I.F. Perepichka. 4,5-Diazafluorene co-oligomers as electron-deficient light-emitting materials and selective fluorescence sensors for mercury(II) cations. *J. Mater. Chem. C*, **2018**, 6(14), 3762–3773. <https://doi.org/10.1039/c7tc05051h>
21. M. Romain, D. Tondelier, O. Jeannin, B. Geffroy, J. Rault-Berthelot, C. Poriel. Properties modulation of organic semi-conductors based on a donor-spiro-acceptor (D-spiro-A) molecular design: new host materials for efficient sky-blue PhOLEDs. *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3(37), 9701–9714. <https://doi.org/10.1039/c5tc01812a>
22. H.-F. Chen, T.-C. Wang, W.-Y. Hung, H.-C. Chiu, C. Yun, K.-T. Wong. Spiro-configured bipolar hosts incorporating 4,5-diazafluorene as the electron transport moiety for highly efficient red and green phosphorescent OLEDs. *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22(19), 9658. <https://doi.org/10.1039/c2jm30749a>
23. K.-T. Wong, R.-T. Chen, F.-C. Fang, C. Wu, Y.-T. Lin. 4,5-Diazafluorene-incorporated ter(9,9-diarylfuorene): A novel molecular doping strategy for improving the electron injection property of a highly efficient OLED blue emitter. *Org. Lett.*, **2005**, 7(10), 1979–1982. <https://doi.org/10.1021/ol050547o>
24. H. Ohkuma, T. Nakagawa, K. Shizu, T. Yasuda, C. Adachi. Thermally activated delayed fluorescence from a spiro-diazafluorene derivative. *Chem. Lett.*, **2014**, 43(7), 1017–1019. <https://doi.org/10.1246/cl.140360>
25. D.S. Cheshkina, C.S. Becker, A.A. Sonina, A.A. Trul, I.P. Koskin, V.A. Trukhanov, I.K. Shundrina, D.Y. Paraschuk, M.S. Kazantsev. Aryl-diazafluorene(on)es for organic optoelectronics: Toward air-stable N-type OFETs and gas sensors. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2025**, 17(37), 52403–52415. <https://doi.org/10.1021/acsami.5c11469>
26. D.A. Potapov, A.A. Sonina, K.S. Becker, M.S. Kazantsev. Synthesis and physicochemical properties of 2,7-di(thiophen-2-yl)-9H-(4,5-diazafluoren)-9-one. *Chem. Sustainable Dev.*, **2025**, 33(5), 562–569. <https://doi.org/10.15372/CSD2025689>

27. K. Górski, J. Mech-Piskorz, B. Leśniewska, O. Pietraszkiewicz, M. Pietraszkiewicz. Toward soluble 5,10-diheterotruenes: Synthesis and reactivity of 5,10-dioxatruenes, 5,10-dithiatruenes, and 5,10-diazatruenes. *J. Org. Chem.*, **2020**, 85(7), 4672–4681. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.9b03387>
28. A.M. Brouwer. Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, **2011**, 83(12), 2213–2228. <https://doi.org/10.1351/pac-rep-10-09-31>
29. M.S. Kazantsev, E.S. Frantseva, L.G. Kudriashova, V.G. Konstantinov, A.A. Mannanov, T.V. Rybalova, E.V. Karpova, I.K. Shundrina, G.N. Kamaev, M.S. Pshenichnikov, E.A. Mostovich, D.Y. Paraschuk. Highly-emissive solution-grown furan/phenylene co-oligomer single crystals. *RSC Adv.*, **2016**, 6(95), 92325–92329. <https://doi.org/10.1039/c6ra23160h>
30. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A.V. Marenich, J. Bloino, B.G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H.P. Hratchian, J.V. Ortiz, A.F. Izmaylov, J.L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V.G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M.J. Bearpark, J.J. Heyd, E.N. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T.A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A.P. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J.M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J.B. Foresman, D.J. Fox. Gaussian09, Revision A.02. Wallingford, CT, USA: Gaussian, **2009**.
31. A.D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98(7), 5648–5652. <https://doi.org/10.1063/1.464913>
32. A.D. McLean, G.S. Chandler. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms,  $Z = 11–18$ . *J. Chem. Phys.*, **1980**, 72(10), 5639–5648. <https://doi.org/10.1063/1.438980>
33. R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *J. Chem. Phys.*, **1980**, 72(1), 650–654. <https://doi.org/10.1063/1.438955>
34. R. Ditchfield, W.J. Hehre, J.A. Pople. Self-consistent molecular-orbital methods. IX. An extended Gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules. *J. Chem. Phys.*, **1971**, 54(2), 724–728. <https://doi.org/10.1063/1.1674902>
35. SAINT: Data Reduction and Frame Integration Program for the CCD Area-Detector System. Madison, Wisconsin, USA: Bruker Analytical X-ray Systems, **1997–2006**.
36. G.M. Sheldrick. SADABS: Program for area detector adsorption correction. Goettingen, Germany: Institute for Inorganic Chemistry, University of Goettingen, **1996**.
37. G.M. Sheldrick. A short history of SHELX. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **2008**, 64(1), 112–122. <https://doi.org/10.1107/s0108767307043930>
38. G.M. Sheldrick. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, **2015**, 71(1), 3–8. <https://doi.org/10.1107/s2053229614024218>
39. O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Crystallogr.*, **2009**, 42(2), 339–341. <https://doi.org/10.1107/s0021889808042726>
40. A.L. Spek. Structure validation in chemical crystallography. *Acta Crystallogr., Sect. D: Biol. Crystallogr.*, **2009**, 65(2), 148–155. <https://doi.org/10.1107/s090744490804362x>
41. C.F. Macrae, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G.P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek. Mercury: Visualization and analysis of crystal structures. *J. Appl. Crystallogr.*, **2006**, 39(3), 453–457. <https://doi.org/10.1107/s002188980600731x>
42. R.W.I. de Boer, M.E. Gershenson, A.F. Morpurgo, V. Podzorov. Organic single-crystal field-effect transistors. *Phys. Status Solidi A*, **2004**, 201(6), 1302–1331. <https://doi.org/10.1002/pssa.200404336>