

В. Г. Петушок, Г. В. Калечиц, В. К. Ольховик, Ал. А. Муравский, И. И. Рушнова

Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь

НОВЫЕ СОЛЬВАТОХРОМНЫЕ КРАСИТЕЛИ РЯДА ДИБЕНЗОТИОФЕН-5,5-ДИОНА

Описан синтез и сольватохромные свойства новых красителей ряда производных дибензотиофен-5,5-диона, замещенных в положениях 1,3,4,7 с внутримолекулярным переносом заряда. Исследованы их спектры поглощения и испускания в зависимости от значения полярности растворителей. Изучение зависимости спектральных свойств растворов 1-гидрокси-, 1-амино-, 1-метокси-4-аминопроизводных эфиров 5,5-диоксидибензотиофен-3,7-дикарбоновой кислоты показало у этих соединений существенное различие распределения зарядов в основном и возбужденном состояниях. Синтезированные соединения проявляли ярко выраженный положительный сольватохромный эффект. Высокая спектральная чувствительность 1-гидрокси-5,5-диоксо-5Н-дibenzo[b,d]тиофен-3,7-дикарбоновой кислоты дибутилового эфира к изменению полярности растворителя может быть использована, например, для определения содержания воды в апротонных растворителях с невысокими (< 40 ккал/моль) значениями ET(30).

Ключевые слова: дибензотиофен, флуоресценция, сольватохромный эффект.

V. G. Petushok, G V. Kalechyts, V. K. Olkhovic, Al. A. Muravsky, I. I. Rushnova

Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

NEW DERIVATIVES OF DIBENZOTHIOPHENE-5,5-DIONE AS SOLVATOCHROMIC DYES

Synthesis and solvatochromic properties of new dyes, derivatives of dibenzothiophene-5,5-dione with intramolecular charge transfer, substituted in positions 1,3,4,7, has been described. Their absorption and emission spectra depending on solvent polarity have been investigated. Compounds synthesized showed a pronounced positive solvatochromic effect. High spectral sensitivity of 1-hydroxy-5,5-dioxo-5H-dibenzo[b,d]thiophene-3,7-dicarboxylic acid dibutyl ester to changes in solvent polarity can be used, for example, to determine the water content in the aprotic solvents with low (<40 kcal / mol) ET(30) values.

Keywords: dibenzothiophene, fluorescence, solvatochromic effect.

Красители с переносом заряда активно исследуются и находят широкое применение в качестве фото- и электролюминесцентных материалов в лазерах, на красителях [1, 2], сенсоров [3], эмиссионных материалов в органических светоиспускающих диодах (OLED) [4, 5], солнечных батареях [6] и других приложениях. Для красителей с переносом заряда характерно явление сольватохромизма – феномена изменения спектра поглощения или испускания молекулы в среде различных по полярности растворителей [7]. Сольватохромные красители привлекают большое внимание как активные материалы зондов для определения полярности растворителей и колориметрических хемосенсоров на летучие органические соединения [8, 9]. Различные классы красителей – мероцианиновые [10, 11], азокрасители [12], пиридин бетаиновые [13], стилбазониевые [14] изучаются и находят применение в этом качестве.

В данной работе представлены результаты исследований, посвященные синтезу и изучению спектральных характеристик новых сольватохромных красителей на основе замещенных дибензотиофен-5,5-дионов.

Полисопряженные соединения, содержащие в качестве центрального фрагмента жесткое ядро 5,5-диоксидибензотиофена, интенсивно люминесцируют в растворах и твердом состоянии, отличаются высокой термостабильностью, проявляют сольватохромные свойства и исследуются в качестве материалов для OLED-устройств [15, 16]. Учитывая имеющиеся в литературе данные относительно природы сольватохромизма в соединениях с переносом заряда [9, 17], мы предположили, что введение дополнительных электронодонорных заместителей в молекулу 5,5-диоксидибензотиофен-3,7-дикарбоновой кислоты позволит получить соединения с внутримолекулярным переносом заряда в возбужденном состоянии. Изучение зависимости спектральных свойств

растворов 1-гидрокси-, 1-амино-, 1-метокси-4-аминопроизводных эфиров 5,5-диоксидибензотиофен-3,7-дикарбоновой кислоты показало у этих соединений существенное различие распределения зарядов в основном и возбужденном состояниях.

Синтез замещенных производных 5,5-диоксидибензотиофен-3,7-дикарбоновой кислоты (**I**) и ее бутиловых эфиров осуществляли по схеме 1.

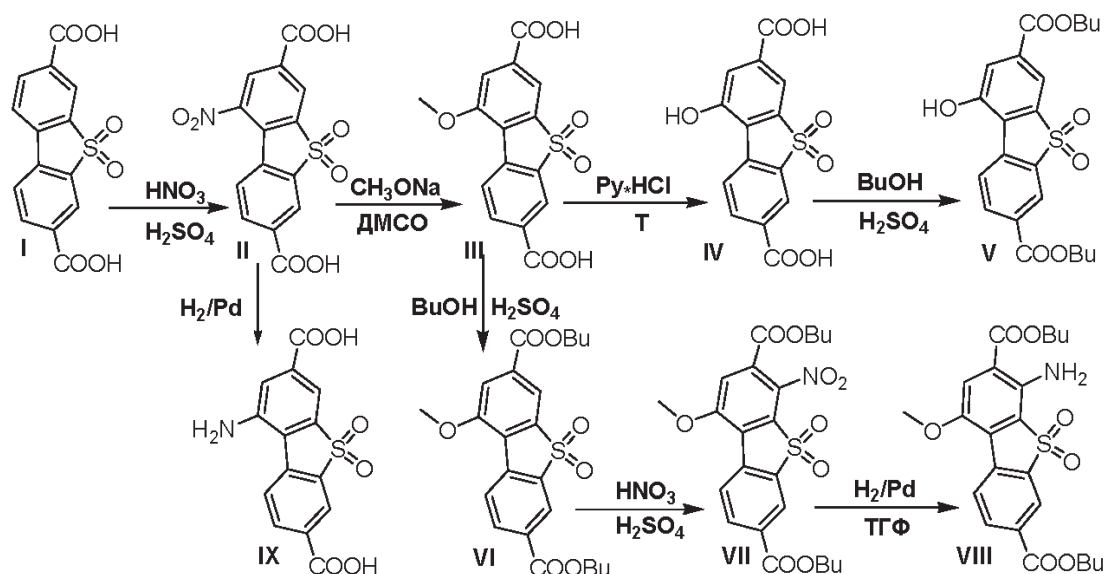
В качестве исходного соединения использовали 5,5-диоксидибензотиофен-3,7-дикарбоновую кислоту (**I**), синтез которой описан в работе [18]. Введение в молекулу 1-гидрокси- и 1-аминогрупп осуществлялось через промежуточное 1-нитропроизводное 5,5-диоксидибензотиофен-3,7-дикарбоновой кислоты.

Нитрование соединения (**I**) проводили в концентрированной серной кислоте с использованием 2-кратного избытка азотной кислоты (70%) при температуре 70–80 °С. Как и ожидалось, в силу согласованного влияния карбонильных групп и сульфонового фрагмента реакция протекает с высокой региоизбирательностью, давая с выходом 90% мононитропроизводное по С1 положению дибензотиофенового фрагмента (**II**). Для получения 1-аминопроизводного (**IX**) наилучшие результаты получили при использовании каталитического гидрирования нитропроизводного (**II**). Восстановление над Pd/C в тетрагидрофуране при температуре 70 °С и 10 атм, и на Ni-Ренея в спирте в присутствии гидразин гидрата давали соединение (**IX**) с практически одинаковым выходом – 70 и 65% соответственно.

Учитывая наличие в молекуле нитродибензотиофена (**II**) большего количества электроноакцепторных заместителей, представлялось возможным осуществить введение гидроксильной функции в положение С1 нуклеофильным замещением нитрогруппы. Ожидалось, что согласованное влияние сразу двух электроноакцепторных групп вызовет значительную активацию С1 положения дибензотиофена к ипсо-атаке нуклеофилами, а в качестве нуклеофуга будет выступать нитрогруппа.

Было установлено, что замещение NO₂- на метоксигруппу с приемлемым выходом происходит при обработке нитропроизводного (**II**) тремя эквивалентами метилата натрия в диметилсульфоксиде при 110 °С. Выход целевой 1-метокси-5,5-диоксидибензотиофен-3,7-дикарбоновой кислоты составлял 75%. Превращение ее в соответствующее 1-гидроксипроизводное (**IV**) проводили сплавлением при 220 °С с пиридин гидрохлоридом. Для удобства работы слаборастворимые дикислоты (**II–IV**) были переведены в соответствующие дибутиловые эфиры кипячением с бутиловым спиртом в присутствии серной кислоты с периодической отгонкой воды.

Нами было установлено, что дальнейшее нитрование раствора дибутилового эфира (**VI**) концентрированной азотной кислотой в серной кислоте при 40 °С приводит к образованию 4-нитропроизводного (**VII**) с выходом 90%. Восстановление последнего в условиях каталитического гидрирования над Pd/C приводит к образованию соответствующего 4-аминопроизводного (**VIII**)



с выходом 80%. Записи спектров поглощения и флуоресценции проводили при комнатной температуре в растворителях с различной полярностью. Нормализованные спектры поглощения и флуоресценции соединений (IV, V, VIII) приведены на рис. 1–3.

**Спектральные характеристики растворов соединений (IV, V, VIII и IX)
и эмпирический параметр полярности растворителей $E_T(30)$**

Растворитель	$E_T(30)$, Ккал/моль	IV		V		VIII		IX	
		$\lambda_{\text{погл}}$, нм	$\lambda_{\text{фл}}$, нм	$\lambda_{\text{погл}}$, нм	$\lambda_{\text{фл}}$, нм	$\lambda_{\text{погл}}$, нм	$\lambda_{\text{фл}}$, нм	$\lambda_{\text{погл}}$, нм	$\lambda_{\text{фл}}$, нм
ДМФА	43,8	313, 355	539	313, 360	541	318, 439	542	368	460
Этанол	51,9	309, 353	526	298, 353	529	315, 434	525	–	–
Этилацетат	39,4	344	388	313, 341	390	307, 432	515	–	–
Хлороформ	39,1	–	–	299, 351	394	316, 431	505	375	455
ТГФ	37,4	–	–	294, 360	393	–	–	–	–
Толуол	33,9	–	–	312, 344	391	319, 433	505	–	–

Значения максимумов поглощения $\lambda_{\text{погл}}$ и испускания $\lambda_{\text{фл}}$ и значения $E_T(30)$ для растворителей приведены в таблице. Как видно из приведенных данных, при переходе к более полярным растворителям полоса поглощения этих соединений практически не претерпевает сдвига. Изменение полярности растворителя практически не сказывается на частоте испускания 1-аминопроизводного (IX), а в случае соединения (VIII) наблюдается только небольшой батохромный сдвиг $\Delta\lambda = +37$ нм. Вероятно, это связано с тем, что для соединения (IX) поглощение фотона не сопровождается внутримолекулярным переносом заряда и дипольный момент возбужденного и основного состояния изменяется незначительно.

В то же время полоса испускания соединения (V) претерпевает сильный батохромный сдвиг $\Delta\lambda = +150$ нм. Это говорит о том, что в основном состоянии этой молекулы доминирует слабополярная мезомерная структура А. Поглощение фотона сопровождается внутримолекулярным переносом заряда. В результате возникает сильнополярное возбужденное состояние, в которое существенный вклад вносит мезомерная структура В. Вероятно, именно эта планарная возбужденная молекула испускает фотон. Возникает ситуация, когда дипольный момент возбужденного состояния значительно больше дипольного момента в основном состоянии, и повышение полярности среды сильно стабилизирует возбужденное состояние с переносом заряда. Это приводит

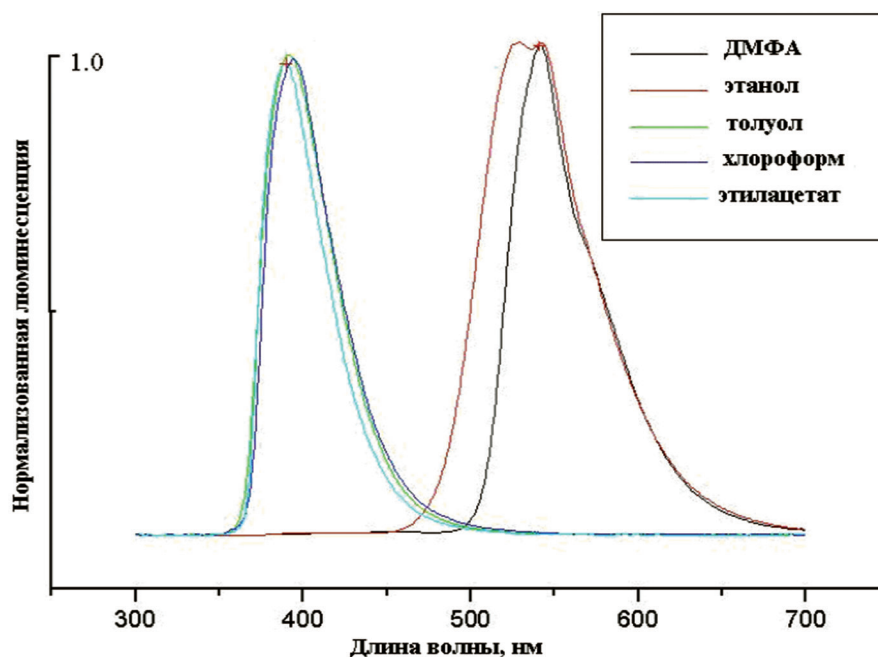


Рис. 1. Спектры флуоресценции 1-гидрокси-5,5-диоксо-5H-дibenzo[*b, d*]тиофен-3,7-дикарбоновой кислоты (IV)
Fig. 1. The fluorescence spectra of 1-hydroxy-5,5-dioxo-5H-dibenzo[*b, d*]thiophene-3,7-dicarboxylic acid (IV)

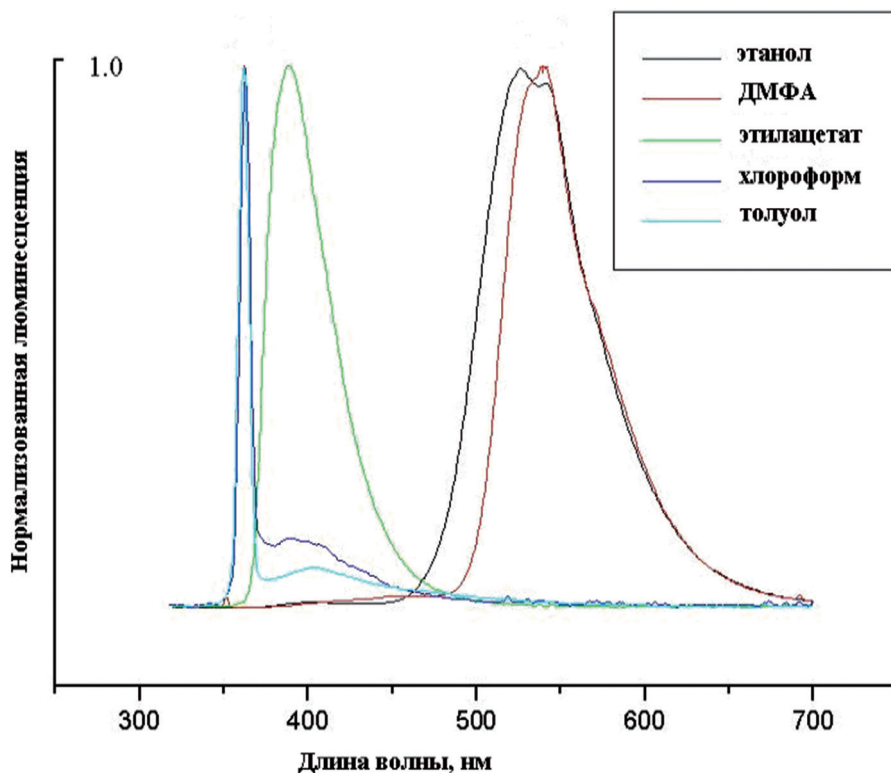


Рис. 2. Спектры флуоресценции бутилового эфира 1-гидрокси-5,5-диоксо-5H-добензо[*b,d*]тиофен-3,7-дикарбоновой кислоты (V)

Fig. 2. The fluorescence spectra of ethyl 1-hydroxy-5,5-dioxo-5H-dibenzo[*b, d*]thiophene-3,7-dicarboxylic acid (V)

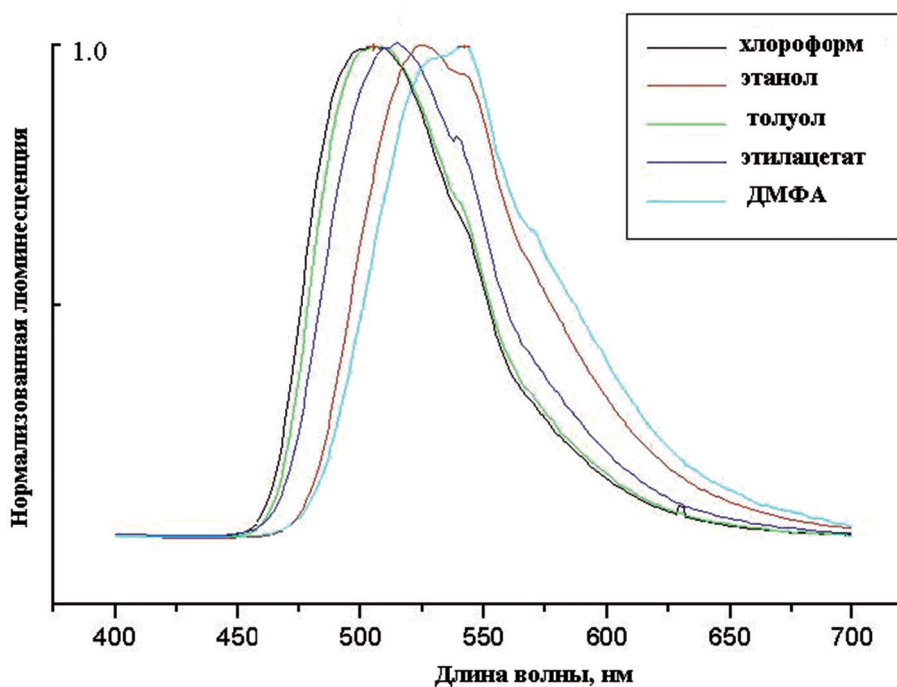
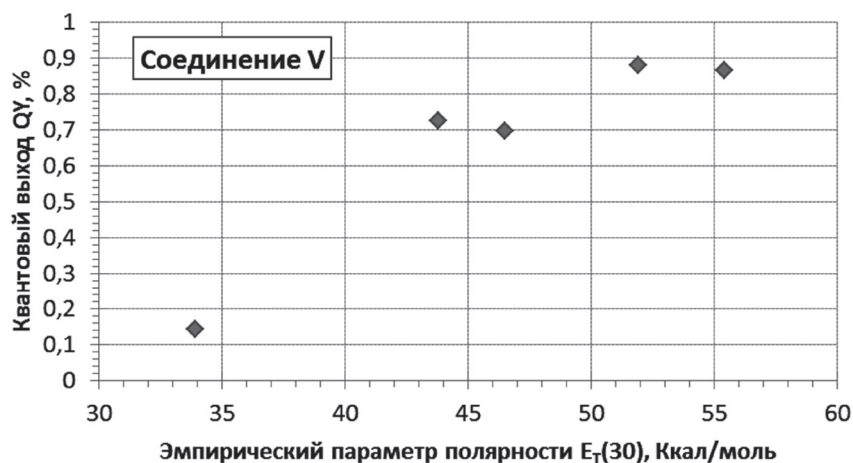


Рис. 3. Спектры флуоресценции дибутилового эфира 1-метокси-4-амино-5,5-диоксо-5H-добензо[*b,d*]тиофен-3,7-дикарбоновой кислоты (VIII)

Fig. 3. The fluorescence spectra of 1-methoxy-4-amino-5,5-dioxo-5H-dibenzo[*b, d*] thiophene-3,7-dicarboxylic acid dibutyl ester (VIII)



Растворитель	QY, %	$E_T(30)$, Ккал/моль
Метанол	86,7	55,4
Этанол	87,9	51,9
Изопропанол	69,7	46,5
ДМФА	72,7	43,8
Толуол	14,2	33,9

Рис. 4. Квантовый выход люминесценции соединения **V** в зависимости от эмпирического параметра полярности растворителей $E_T(30)$

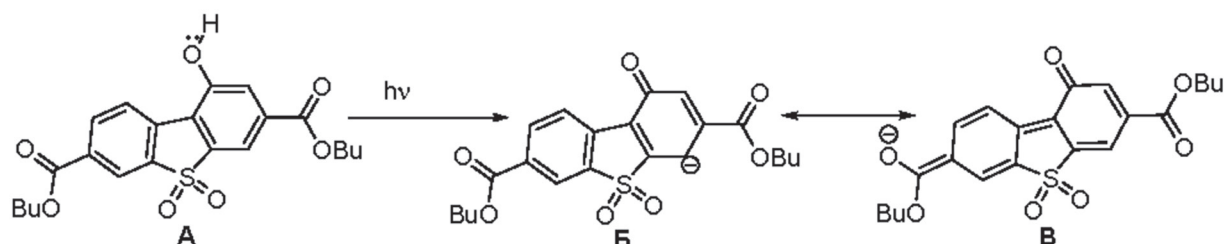
Fig. 4. The luminescence quantum yield of compound **V** as a function of the solvent polarity empirical parameter $E_T(30)$

к снижению энергии испускаемого фотона и, следовательно, полоса люминесценции претерпевает большой красный сдвиг. Следует отметить не только смещение полосы испускания, но и сильную зависимость квантового выхода люминесценции от полярности растворителя (рис. 4).

Вероятно, при переходе к более полярным растворителям вырастает поляризуемость фенольной О-Н связи, что облегчает переход мезомерной формы **A** в мезомерную форму **B** возбужденного состояния с переносом заряда.

Высокая спектральная чувствительность соединения (**V**) к изменению полярности растворителя может быть использована, например, для определения содержания воды в апротонных растворителях с невысокими (< 40 ккал/моль) значениями $E_T(30)$. Так, раствор диэфира (**V**) в абсолютном ТГФ слабо люминесцирует в области 399 нм (рис. 5). Добавление небольшого количества воды приводит к появлению полосы испускания в области 550 нм, интенсивность которой растет и достигает максимума при 10%-ном содержании воды.

Экспериментальная часть. Температуру плавления измеряли на блоке Кофлера с электронным термометром Hanna HI 93530. Спектры ЯМР снимали на спектрометре «Bruker Biospin Avance 500» (рабочие частоты 500 и 125 для ^1H и ^{13}C соответственно) в растворе DMSO- d_6 . ИК-спектры снимали на ИК-Фурье спектрометре фирмы «Bruker Tensor 27» (образцы – пленки и порошки в таблетках KBr). Элементный анализ выполняли на элементном анализаторе vario-MICROcube. Спектры поглощения и флуоресценции растворов соединений (**IV–VI**) с концентрацией (10 мг/л) сняты на спектрофлуориметре CM2203 фирмы Solar, $\lambda_{\text{возб}}$ 290 нм. Измерение квантового выхода люминесценции растворов красителей осуществляли методом сравнения с эталонным соединением 9,10-дифенилантрацен (Sigma Aldrich). Очистку и абсолютирование



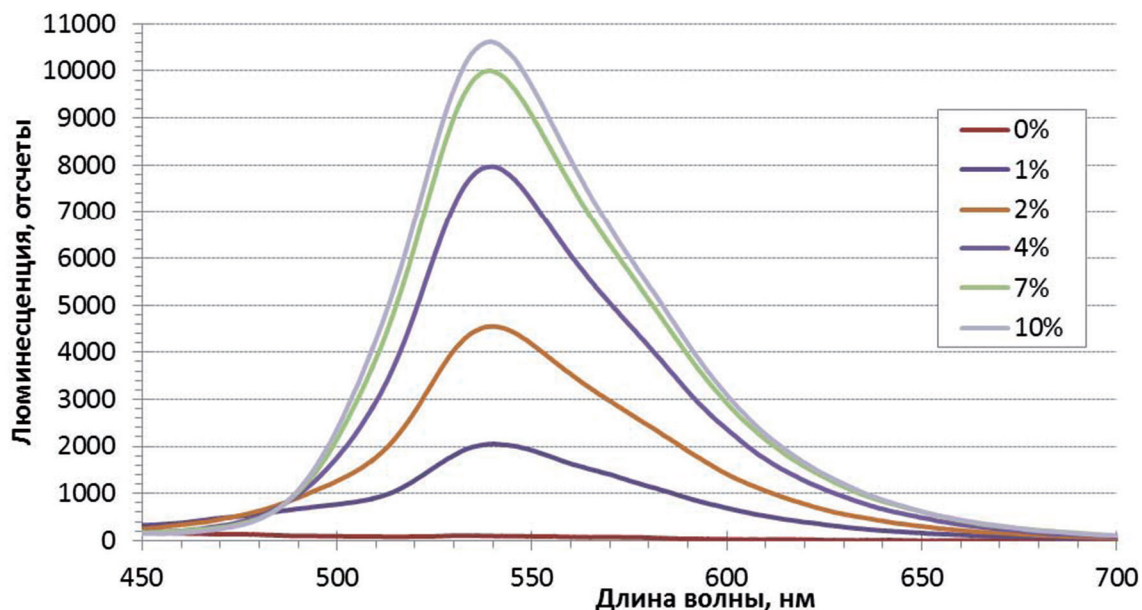


Рис. 5. Изменение спектров люминесценции соединения V в ТГФ от концентрации бидистиллированной воды
Fig. 5. Dependence of the compound V luminescence spectra in THF upon concentration of bidistilled water

растворителей и реагентов проводили обычными методами. Протекание реакций контролировали методом ТСХ на пластиковых пластинах с силикагелем 60 F₂₅₄ (Merck Art. 7734).

Синтез исходной 5,5-диоксидибензотиофен-3,7-дикарбоновой кислоты (I) и аминпроизводного (IX) описан в работе [18].

1-Нитро-5,5-диоксо-5H-дibenзо[b,d]тиофен-3,7-дикарбоновая кислота (II). В 60 мл H₂SO₄ растворяли 2 г (6,5 ммоль) 5,5-диоксо-5H-дibenзо[b,d]тиофен-3,7-дикарбоновой кислоты (I) и полученный раствор нагревали до 80 °С. При интенсивном перемешивании по каплям прибавляли 0,64 мл (0,013 моль) HNO₃ (70%) в течение 40 мин. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и выливали в 100 мл воды. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции и перекристаллизовывали из этанола. Получили 2,07 г (90%) 1-нитро-5,5-диоксо-5H-дibenзо[b,d]тиофен-3,7-дикарбоновой кислоты (II) в виде белых кристаллов, т. пл. 335–337 °С. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3090, 2630, 1730 (C=O), 1610 (C=O), 1540 (NO₂), 1400 (OH), 1370 (NO₂), 1350 и 1315 (SO₂), 1230, 1170 и 1155 (SO₂), 1060, 940, 920 (δ OH), 910, 865, 810, 775, 755. Спектр ¹H NMR, δ, м.д. (J, Гц): 7.98 дд (1 H, J^{ortho} 8.4 Гц, J^{para} 0.5 Гц, H⁹), 8.38 дд (1 H, J^{ortho} 8.4 Гц, J^{meta} 1.6 Гц, H⁸), 8.54 дд (1 H, J^{meta} 1.6 Гц, J^{para} 0.5 Гц, H⁶), 8.72 д (1 H, J^{meta} 1.6 Гц, H⁴), 8.74 д (1 H, J^{meta} 1.6 Гц, H²). Найдено, %: С 48.02; Н 1.97. С₁₄H₇NO₈S. Вычислено, %: С 48.14; Н 2.02; N 4.01; O 36.64; S 9.19.

1-Метокси-5,5-диоксо-5H-дibenзо[b,d]тиофен-3,7-дикарбоновая кислота (III). К раствору 3 г (10 ммоль) 1-нитро-5,5-диоксо-5H-дibenзо[b,d]тиофен-3,7-дикарбоновой кислоты (II) в 50 мл DMSO при перемешивании прибавляли 1,56 г (0,029 моль) MeONa и смесь нагревали до 110 °С в течение 2 ч. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры, выпавший кристаллический осадок отфильтровывали и промывали ацетоном. Затем осадок растворяли в воде и подкисляли 10% HCl. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из этанола. Получили 2,14 г (75%) соединения (III), бесцветные кристаллы, т. пл. 360–361 °С. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3460, 2985, 2640, 2590, 1840, 1705 (C=O), 1615 (C=O), 1500, 1480, 1440, 1425, 1410 (OH), 1320 и 1265 (SO₂), 1185 и 1145 (SO₂), 1060, 1020, 950, 925 (δ OH), 870, 760, 730, 710. Спектр ¹H NMR, δ, м.д. J (Гц): 4.13 с (3H, -OCH₃), 7,87 д (1H, J^{meta} 1 Гц, H^{2 или 4}), 7,93 д (1H, J^{meta} 1 Гц, H^{2 или 4}), 8,2-8,5 м (3 H, H^{6,8,9}). Найдено, %: С 53.45; Н 2.83; S 9.01. С₁₅H₁₀O₇S. Вычислено, %: С 53.89; Н 3.02; O 33.50; S 9.59.

1-Гидрокси-5,5-диоксо-5H-дibenзо[b,d]тиофен-3,7-дикарбоновая кислота (IV). Смесь, состоящую из 5 г (0,012 ммоль) (III) и 20 г (0,17 ммоль) пиридин гидрохлорида, нагревали при тем-

пературе 220 °С в течение 30 мин. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и растворяли в 50 мл воды. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали водой, перекристаллизовывали из этанола. Получили 4,2 г (87,5%) продукта (**IV**), белые кристаллы, т. пл. > 380 °С (разл.). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3465 (ОН), 3100, 1735 (C=O), 1610, 1595, 1435, 1410 (ОН), 1310 и 1265 (SO_2), 1195 и 1070 (SO_2), 985, 920 (δ ОН), 880, 780, 765, 720. Спектр ^1H NMR, δ , м.д. (J , Гц): 7.79 д (1H, J^{meta} 1 Гц, H^2 или 4), 7.81 д (1H, J^{meta} 1 Гц, H^2 или 4), 8.33 м (1H, H^6), 8.34 дд (1H, J^{ortho} 7 Гц, J^{meta} 1.5 Гц, H^8), 8.50 дд (1H, J^{ortho} 7 Гц, J^{para} 0.7 Гц, H^9). Найдено, %: С 52.02; Н 2.23; S 9.43. $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_7\text{S}$. Вычислено, %: С 52.50; Н 2.52; О 34.97; S 10.01.

1-Гидрокси-5,5-диоксо-5H-добензо[*b,d*]тиофен-3,7-дикарбоновой кислоты дибутиловый эфир (V). Смесь, состоящую из 2,2 г (7 ммоль) 1-гидрокси-5,5-диоксо-5H-добензо[*b,d*]тиофен-3,7-дикарбоновой кислоты (**IV**), 50 мл бутанола и 0,5 мл H_2SO_4 , нагревали 10 ч периодически отгоняя образующуюся воду. После охлаждения реакционную смесь нейтрализовали 100 мл 5%-ным раствором NaHCO_3 , растворитель отгоняли под вакуумом, остаток перекристаллизовывали из этанола. Получили 2,2 г (74 %) соединения (**V**), бесцветные кристаллы, т. пл. 190–192 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3300 (ОН), 2975, 2955, 2890, 1735 (C=O), 1690 (C-O-C), 1610, 1475, 1445, 1410 (ОН), 1320 и 1300 (SO_2), 1250, 1175 и 1155 (SO_2), 1120, 1070, 1000, 965, 915, 880, 780, 760, 720. Спектр ^1H NMR, δ , м. д. (J , Гц): 0.94 т (6H, J^{ortho} 7, CH_3), 1.44 м (4H, CH_2), 1.71 м (4H, CH_2), 4.32 м (4H, CH_2O), 7.82 с (2H, H^2 или 4), 8.34 дд (1H, J^{ortho} 8.5, J^{para} 1.5, H^8), 8.37 д (1H, J^{meta} 0.5, H^6), 8.50 д (1H, J^{ortho} 8.5), 12.04 с (1H, ОН). Найдено, %: С 60.82; Н 4.97; S 6.76. $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{S}$. Вычислено, %: С 61.10; Н 5.59; О 25.90; S 7.41.

1-Метокси-5,5-диоксо-5H-добензо[*b,d*]тиофен-3,7-дикарбоновой кислоты дибутиловый эфир (VI). Получали по приведенной выше методике с использованием соединения (**III**). Выход 88%. Т. пл. 156–158 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3440, 2980, 2950, 2885, 1730 (C=O), 1610, 1585, 1565, 1470, 1410 (ОН), 1355, 1325 и 1300 (SO_2), 1265, 1245, 1170 и 1130 (SO_2), 1050, 975, 875, 790, 775, 760. Спектр ^1H NMR, δ , м. д. (J , Гц): 0.946 т (3H, J 7 Гц, CH_3), 0.949 т (3H, J 7 Гц, CH_3), 1.44 м (4H, CH_2), 1.73 м (4H, CH_2), 4.15 с (3H, OCH_3), 4.33 м (4H, CH_2O), 7.88 д (1H, J^{meta} 1 Гц, H^2 или 4), 7.99 д (1H, J^{meta} 1 Гц, H^2 или 4), 8.32 дд (1H, J^{ortho} 8 Гц, J^{para} 1.5 Гц, H^8), 8.40 д (1H, J^{meta} 1 Гц, H^6), 8.47 д (1H, J^{ortho} 8 Гц, H^9). Найдено, %: С 61.62; Н 5.97; S 6.33. $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_7\text{S}$. Вычислено, %: С 61.87; Н 5.87; О 25.08; S 7.18.

1-Метокси-4-нитро-5,5-диоксо-5H-добензо[*b,d*]тиофен-3,7-дикарбоновой кислоты дибутиловый эфир (VII). К раствору 5 г (0,001 моль) 1-метокси-5,5-диоксо-5H-добензо[*b,d*]тиофен-3,7-дикарбоновой кислоты дибутилового эфира (**VI**) в 60 мл H_2SO_4 , нагретого до температуры 40 °С, по каплям прибавляли 1,5 мл (0,003 моль) 70% HNO_3 . По окончании прибавления смесь перемешивали 40 мин при 40 °С. После охлаждения реакционную смесь выливали в 150 мл ледяной воды при перемешивании. Выпавшие кристаллы отделяли фильтрованием и промывали водой до нейтральной реакции. Сырой продукт перекристаллизовывали из этанола и после высушивания под вакуумом получили белый кристаллический продукт (**VII**). Выход: 4,6 г (85%). Т. пл. 156–158 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3115, 3000, 2920, 1745 (C=O), 1725, 1620, 1600, 1570 (NO_2), 1500, 1480, 1420, 1385 (NO_2), 1355 и 1310 (SO_2), 1275, 1215, 1200, 1165 и 1145 (SO_2), 1095, 1070, 980, 925, 905, 880, 820, 785, 745. Спектр ^1H NMR, δ , м. д. (J , Гц): 0.957 т (3H, J 7 Гц, CH_3), 1.001 т (3H, J 7 Гц, CH_3), 1.41 м (2H, CH_2), 1.49 м (2H, CH_2), 1.71 м (2H, CH_2), 1.78 м (2H, CH_2), 4.21 с (3H, OCH_3), 4.36 м (2H, CH_2), 4.38 м (2H, CH_2), 7.42 с (1H), 8.33 дд (1H, J^{ortho} 8.5 Гц, J^{para} 1.5 Гц), 8.42 д (1H, J^{ortho} 8 Гц), 8.48 д (1H, J^{para} 1.5 Гц). Найдено, %: С 56.02; Н 5.29; S 6.11. $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{NO}_9\text{S}$. Вычислено, %: С 56.21; Н 5.13; N 2.85; О 29.29; S 6.52.

1-Метокси-4-амино-5,5-диоксо-5H-добензо[*b,d*]тиофен-3,7-дикарбоновой кислоты дибутиловый эфир (VIII). К раствору 4,9 г (0,01 моль) нитропроизводного в 100 мл ТГФ, добавляли 0,5 г 5 % Pd/C. Реакционную смесь помещали в аппарат для гидрирования под высоким давлением и гидрировали при перемешивании $T = 60$ °С при 10 атм давления водорода в течение 48 ч. Катализатор отфильтровывали и промывали 40 мл ТГФ. После отгонки растворителя и перекристаллизации из толуола получили 3,68 г (80%). Т. пл. 175–177 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3125, 3105 ν N-H, 2975, 2880, 1710 ν C=O, 1690 ν (C-O-C), 1625, 1605, 1585, 1550, 1475, 1455, 1315 ν C-O, 1275 ν C-N, 1255, 1225, 1185, ν C-N, 1165, 1100, 1045, 975, 875, 865, 835, 790, 775, 745, 705. Спектр ^1H NMR, δ , м.

д. (*J*, Гц): 1.01 т (6H, *J* 7 Гц, CH₃), 1.49 м (4H, CH₂), 1.78 м (4H, CH₂), 3.99 с (3H, OCH₃), 4.35 м (2H, CH₂O), 4.37 м (2H, CH₂O), 6.24 с (1H, NH₂) 7.72 с (1H, H² или ⁴), 8.30 дд (1H, ⁸*J*_{ortho} 8.5, ⁸*J*_{para} 1.5 Гц, H⁸), 8.41 д (1H, ⁹*J*_{ortho} 8 Гц, H⁹), 8.47 д (1H, ⁶*J*_{para} 1.5 Гц, H⁶). Найдено, %: С 59.72; Н 5.97; S 6.65. C₂₃H₂₇NO₇S. Вычислено, %: С 59.86; Н 5.90; N 3.03; O 24.26; S 6.95.

Список использованных источников

1. Anthonov, V. S. Dye stability under excimer-laser pumping / V. S. Anthonov // *Applied Physics B*. – 1983. – B. 32. – P. 9–14.
2. Speiser, S. Photoquenching parameters for commonly used laser dyes / S. Speiser // *Applied Physics B*. – 1985. – B. 38. – P. 191–197.
3. Signaling Recognition Events with Fluorescent Sensors and Switches / A.P. de Silva [et al.] // *Chemical Reviews*. – 1997. – Vol. 97. – P. 1515–1566.
4. A New Family of Red Dopants Based on Chromene-Containing Compounds for Organic Electroluminescent Devices / X. H. Zhang [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2001. – Vol. 13. – P. 1565–1569.
5. Pure-Red Dye for Organic Electroluminescent Devices: Bis-Condensed DCM Derivatives / Byung-Jun Jung [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2001. – Vol. 11, N 6. – P. 430–434.
6. Conveniently synthesized isophorone dyes for high efficiency dye-sensitized solar cells: tuning photovoltaic performance by structural modification of donor group in donor- π -acceptor system / Bo Liu [et al.] // *Chemical Communications*. – 2009. – P. 1766–1768.
7. Reichardt, C. Solvents and solvent effects in organic chemistry / C. Reichardt // 3rd ed. Weinheim. Germany: Wiley-VCH. – 2003. – P. 154.
8. Colorimetric Sensor Arrays for Volatile Organic Compounds / M. C. Janzen // *Analytical Chemistry*. – 2006. – Vol. 78(11). – P. 3591–3600.
9. Reichardt, C. Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators / C. Reichardt // *Chemical Reviews*. – 1994. – Vol. 94. – P. 2319–2358.
10. Synthesis, electronic structure, and absorption spectra of the merocyanines derived from pyranes and benzopyranes / A. I. Tolmachev [et al.] // *Dyes and Pigments*. – 2007. – Vol. 74. – P. 348–356.
11. D- π -A solvatochromic charge transfer dyes containing a 2-cyanomethylene-3-cyano-4,5,5-trimethyl-2,5-dihydrofuran acceptor / S.-H. Kim [et al.] // *Dyes and Pigments*. – 2010. – Vol. 84. – P. 169–175, 358.
12. Yen, M. S. Synthesis and solvatochromism of heterocyclic bichromophoric dyes derived from 2-aminothiazole / M. S. Yen // *Pigment & Resin Technology*. – 2012. – Vol. 41/4. – P. 216–222.
13. Reichardt, C. Syntheses and UV-visible spectroscopic properties of two new hydrophilic 2,6-di(carbamoyl)-substituted solvatochromic pyridinium N-phenolate betaine dyes // C. Reichardt, A. Ro Chling, G. Schafer // *Journal Physical Organic Chemistry*. – 2003. – Vol. 16. – P. 682–690.
14. Syntheses and Quadratic Nonlinear Optical Properties of Salts Containing Benzothiazolium Electron-Acceptor Groups / B. J. Coe [et al.] // *J. Chemistry of Materials*. – 2006. – Vol. 18, N 25. – P. 5907–5918.
15. Zhang, X. Synthesis and Nonlinear Optical Properties of a New A- π -A Two-Photon Compound Utilizing Dibenzothiophene as Center / X. Zhang, Xiao-Qiang Yu, Jin-Shui Yao, Min-Hua Jiang // *Chinese Journal of Chemistry*. – 2007. – Vol. 25. – P. 1883–1886.
16. New luminescent dyes from the series of 1,3,7-substituted dibenzothiophene-5,5-diones / V. K. Ol'khovik [et al.] // *Russian Journal of Organic Chemistry*. – 2011. – Vol. 47, N 11. – P. 1761–1766.
17. Бахшиев, Н. Г. Фотофизика диполь-дипольных взаимодействий. Процессы сольватации и комплексообразования / Н. Г. Бахшиев. – СПб.: Изд-во СПбГУ, 2005. – С. 500.
18. Synthesis of new polyconjugated molecules with biphenyl, dibenzothiophene, carbazole and phenanthrene unit / V. K. Olkhovik [et al.] // *ARKIVOC*. – 2008. – Is. IX. – P. 69–93.

References

1. Anthonov V.S., "Dye stability under excimer-laser pumping", *Applied Physics B*, 1983, B. 32, pp. 9–14.
2. Speiser S., "Photoquenching parameters for commonly used laser dyes", *Applied Physics B*, 1985, B. 38, pp. 191–197.
3. de Silva A.P., Gunaratne H.Q.N., Gunlaugsson T., Huxley A.J.M., McCoy C.P., Rademacher J.T. and Rice T.E., "Signaling Recognition Events with Fluorescent Sensors and Switches", *Chemical Reviews*, 1997, vol. 97, pp. 1515–1566.
4. X.H. Zhang, B.J. Chen, X.Q. Lin, O.Y. Wong, C.S. Lee, H.L. Kwong, S.T. Lee, S.K. Wu, "A New Family of Red Dopants Based on Chromene-Containing Compounds for Organic Electroluminescent Devices", *Chemistry of Materials*, 2001, vol. 13, pp. 1565–1569.
5. B.-J. Jung, C.-B. Yoon, H.-K. Shim, L.-M. Do and T. Zyung, "Pure-Red Dye for Organic Electroluminescent Devices: Bis-Condensed DCM Derivatives", *Advanced Functional Materials*, 2001, vol. 11, no. 6, pp. 430–434.
6. He Tian, Yongshu Xie, Zhijun Ning, Min Xu, Bo Liu, Wenjun Wu, Qiong Zhang and Weihong Zhu, "Conveniently synthesized isophorone dyes for high efficiency dye-sensitized solar cells: tuning photovoltaic performance by structural modification of donor group in donor- π -acceptor system", *Chemical Communications*, 2009, pp. 1766–1768.
7. Reichardt C., *Solvents and solvent effects in organic chemistry*, in 3rd ed., WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim, DE, 2003.

8. Janzen M. C., "Colorimetric Sensor Arrays for Volatile Organic Compounds", *Analytical Chemistry*, 2006, vol. 78(11), pp. 3591–3600.
9. Reichardt C., "Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators", *Chemical Reviews*, 1994, vol. 94, pp. 2319–2358.
10. Tolmachev A.I., Kachkovskii A.D., Kudinova M.A., Kurdiukov V.V., Ksenzov S. and Schrader S., "Synthesis, electronic structure, and absorption spectra of the merocyanines derived from pyranes and benzopyranes", *Dyes and Pigments*, 2007, vol. 74, pp. 348–356.
11. Sung-Hoon Kim, Sue-Yoen Lee, Seon-Yeong Gwon, Young-A. Son, and Jin-Seok Bae, "D- π -A solvatochromic charge transfer dyes containing a 2-cyanomethylene-3-cyano-4,5,5-trimethyl-2,5-dihydrofuran acceptor", *Dyes and Pigments*, 2010, vol. 84, pp. 169–175.
12. Yen M.S., "Synthesis and solvatochromism of heterocyclic bichromophoric dyes derived from 2-aminothiazole", *Pigment and Resin Technology*, 2012, vol. 41/4, pp. 216–222.
13. Reichardt C., Ro Chling A., Schafer G., "Syntheses and UV-visible spectroscopic properties of two new hydrophilic 2,6-di(carbamoyl)-substituted solvatochromic pyridinium N-phenolate betaine dyes", *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2003, vol. 16, pp. 682–690.
14. Coe B.J., Harris J.A., Hall J.J., Brunschwig B.S., Hung S.T., Libaers W., Clays K., Coles S.J., Horton P.N., Light M.E., Hursthouse M.B., Garin J. and Orduna J., "Syntheses and Quadratic Nonlinear Optical Properties of Salts Containing Benzothiazolium Electron-Acceptor Groups", *Chemistry of Materials*, 2006, vol.18, no. 25, pp. 5907–5918.
15. Zhang X., Yu X.-Q., Yao J.-S., Jiang M.-H., "Synthesis and Nonlinear Optical Properties of a New A- π -A Two-Photon Compound Utilizing Dibenzothiophene as Center", *Chinese Journal of Chemistry*, 2007, vol. 25, pp. 1883–1886.
16. Ol'khovik V.K., Petushok V.G., Kalechits G.V. and Baranovskii A.V., "New luminescent dyes from the series of 1,3,7-substituted dibenzothiophene-5,5-diones", *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2011, vol. 47, no. 11, pp. 1761–1766.
17. Bakhshiev, N. G., *Fotofizika dipol'-dipol'nykh vzaimodeistvii. Protsessy sol'vatatsii i kompleksobrazovaniya* [Photophysics of dipole-dipole interactions. Processes of solvation and complex formation], Idatel'stvo SPbGU, St. Petersburg, RU, 2005.
18. Ol'khovik V.K., Vasilevskii D.A., Pap A.A., Kalechits G.V., Matveenko Yu.V., Baran A.G., Halinovskii N.A. and Petushok V.G., "Synthesis of new polyconjugated molecules with biphenyl, dibenzothiophene, carbazole and phenanthrene unit", *ARKIVOC*, 2008, no. IX, pp. 69–93.

Информация об авторах

Петушок Виталий Геннадьевич – науч. сотрудник, Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vitalqqq@tut.by.

Калечиц Галина Викторовна – канд. хим. наук, науч. сотрудник, Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь).

Рушнова Ирина Ивановна – науч. сотрудник, Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь).

Муравский Александр Анатольевич – канд. хим. наук, науч. сотрудник, зав. лаб., Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: alexander.muravsky@ichnm.basnet.by.

Ольховик Вячеслав Константинович – канд. хим. наук, науч. сотрудник, зав. лаб., Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: slavol@ichnm.basnet.by.

Для цитирования

Новые сольватохромные красители ряда дибензотиофен-5,5-диона / В.Г. Петушок [и др.] // Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2017. – № 1. – С. 73–81.

Information about the authors

Petushok Vitaliy Gennadevich – Scientific Researcher, Institute of Chemistry of New Materials National Academy of Science of Belarus (36, F. Skorina Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vitalqqq@tut.by.

Kalechytc Galina Victorovna – Ph. D. (Chemistry), Scientific Researcher, Institute of Chemistry of New Materials National Academy of Science of Belarus (36, F. Skorina Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus).

Rushnova Irina Ivanovna – Scientific Researcher, Institute of Chemistry of New Materials National Academy of Science of Belarus (36, F. Skorina Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus).

Muravsky Alexander Anatolevich – Ph.D. (Chemistry), Head of laboratory, Institute of Chemistry of New Materials National Academy of Science of Belarus (36, F. Skorina Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alexander.muravsky@ichnm.basnet.by.

Olkhovik Viachaslav Konstantinovich – Ph.D. (Chemistry), Head of laboratory, Institute of Chemistry of New Materials National Academy of Science of Belarus (36, F. Skorina Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: slavol@ichnm.basnet.by.

For citation

Petushok V. G., Kalechyts G. V., Rushnova I. I., Muravsky A.I. A., Olkhovik V. K. New derivatives of dibenzothiophene-5,5-dione as solvatochromic dyes. Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, chemical series, 2017, no. 1, pp. 73–81.