

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 547.621.622:547.638

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-442-449>

Поступила в редакцию 24.08.2018

Received 24.08.2018

Н. А. Галиновский, В. Г. Петушок, Г. В. Калечиц

Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

СИНТЕЗ КОРОТКОЦЕПОЧЕЧНЫХ АНАЛОГОВ ПОЛИФЕНИЛЕНВИНИЛЕНА НА ОСНОВЕ АМИНОЗАМЕЩЕННЫХ БИФЕНИЛА И ДИБЕНЗОТИОФЕНА

Аннотация. Осуществлен синтез новых несимметричных поли- π -сопряженных аминопроизводных бифенила и 3,5-диоксодибензотиофена, содержащих в основной цепи сопряжения фенилэтенильный и фторфенилэтенильный фрагменты, а в качестве центрального хромофора – циклические фрагменты. Вследствие наличия алкиламинных заместителей для всех синтезированных соединений наблюдается bathochromic сдвиг (на 15–25 нм) по сравнению с соединениями, не имеющими алкиламинных заместителей. Полученные соединения являются люминофорами голубого свечения.

Ключевые слова: бифенил, дибензотиофен, реакция Виттига, люминесценция

Для цитирования. Галиновский, Н. А. Синтез короткоцепочечных аналогов полифениленвинилена на основе аминозамещенных бифенила и дибензотиофена / Н. А. Галиновский, В. Г. Петушок, Г. В. Калечиц // Вестн. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2018. – Т. 54, № 4. – С. 442–449. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-442-449>

N. A. Halinowski, V. G. Petushok, G. V. Kalechyts

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

SYNTHESIS OF SHORT-CELLULAR ANALOGUES OF POLYPHENYLENEVINYLENE BASED ON AMINO-SUBSTITUTED BIPHENYL AND DIBENZOTIOPHEN

Abstract. Synthesis of new asymmetric poly- π -conjugated amino derivatives of biphenyl and 3,5-dioxodibenzothiophene containing phenylethyl and fluorophenyl ethenyl fragments in the main chain of conjugation and cyclic fragments as the central chromophore was conducted. Due to the presence of alkylamine substituents, a bathochromic shift (by 15–25 nm) is observed for all the synthesized compounds in comparison with compounds that do not have alkylamine substituents. The compounds obtained are blue phosphorescent luminophores.

Keywords: biphenyl, dibenzothiophene, Wittig reaction, luminescence

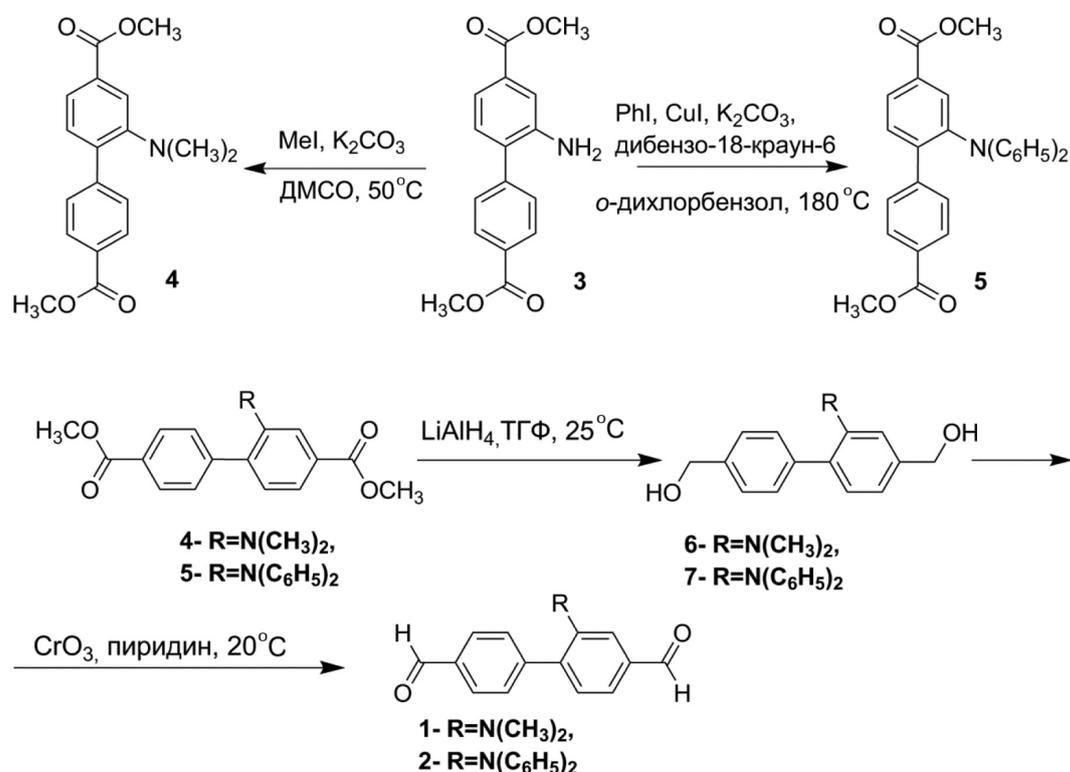
For citation. Halinowski N. A., Petushok V. G., Kalechyts G. V. Synthesis of short-cellular analogues of polyphenylene-vinylene based on amino-substituted biphenyl and dibenzotiofen. *Vestsi Natsyonal'nei akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2018, vol. 54, no. 4, pp. 442–449 (In Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-442-449>

Введение. π -Сопряженные органические соединения благодаря особым оптическим и электронным свойствам широко используются в качестве материалов для светоизлучающих слоев светодиодов, нетрадиционных источников света и сверхтонких дисплеев, успешно конкурируя с полимерными полифенилен-виниленами [1–6]. Несмотря на достигнутый в данной области прогресс, поиск новых короткоцепочечных аналогов полифениленвиниленов с модифицированным бифенильным или дибензотиофеновым фрагментом остается актуальным. Наибольший интерес представляют молекулы, имеющие протяженную π -сопряженную систему чередующихся этенильных, ароматических и/или гетероциклических фрагментов.

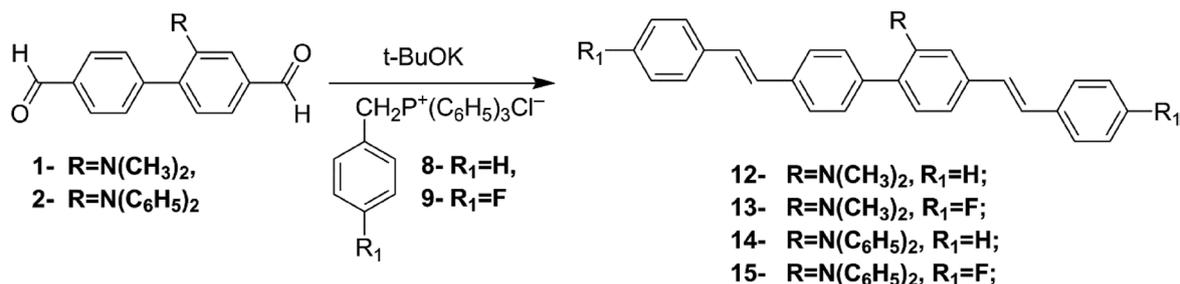
В продолжение наших исследований [7–12] в настоящей работе представлены результаты по синтезу и спектральным свойствам новых несимметричных поли- π -сопряженных производных бифенила и 3,5-диоксодибензотиофена, содержащих в основной цепи сопряжения фенилэтенильный и фторфенилэтенильный фрагменты, а в качестве центрального хромофора – циклические фрагменты [13, 14].

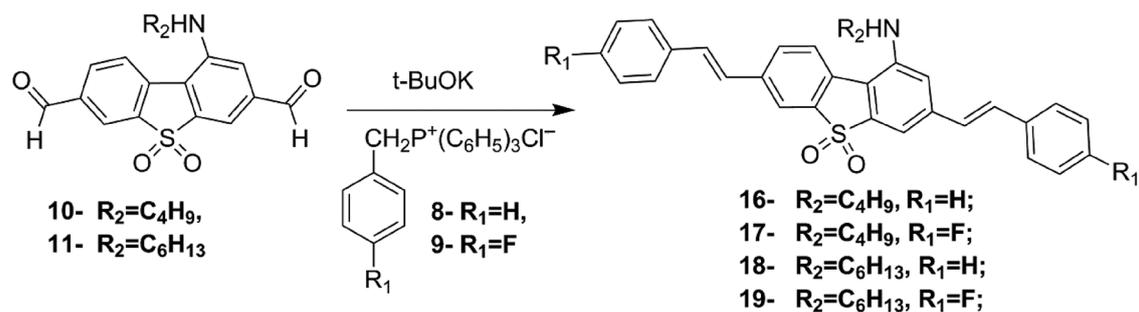
Результаты и их обсуждение. Для получения поли- π -сопряженных производных бифенила и 3,5-диоксидибензотиофена наиболее рациональным синтетическим подходом представляется олефинирование по реакции Виттига соответствующих диальдегидов **1**, **2** и **10**, **11**. Используемые в качестве исходных соединений для синтеза диалкил(арил)аминобифенил-4,4'-дикарбальдегиды **1** и **2** были получены из диметилового эфира 2-амино-[1,1'-бифенил]-4,4'-дикарбоновой кислоты **3**, синтез которого описан нами ранее [11]. Так, метилированием аминогруппы диэфира **3** йодистым метилом в присутствии основания с количественным выходом получен диметилвый эфир 2-(диметиламино)-[1,1'-бифенил]-4,4'-дикарбоновой кислоты **4**. Диариламинозамещенный бифенил, диметилвый эфир 2-(дифениламино)-[1,1'-бифенил]-4,4'-дикарбоновой кислоты **5** получен арилированием амина **3** йодбензолом в присутствии йодида меди, поташа и дибензо-18-краун-6 с выходом 96 %.

Восстановление сложноэфирных групп в положениях 4 и 4' аминопроизводных **4**, **5** литий аллюминийгидридом и последующее окисление образующихся диолов **6**, **7** оксидом хрома (VI) в пиридине дает соответствующие диальдегиды **1**, **2**:



Синтез 1- R_2 -аминодиоксидибензотиофеновых альдегидов **10** и **11** описан в работе [13]. Введение фенилэтенильных и фторфенилэтенильных фрагментов в боковые цепи бифенила и диоксидибензотиофена проводили реакцией по Виттигу дикарбальдегидов **1**, **2** и **10**, **11** с трифенилфосфониевыми солями **8**, **9**. К илидам, полученным из солей **8**, **9** действием *трет*-бутилата калия на суспензию соответствующего бензилтрифенилфосфоний хлорида в ТГФ, добавляли растворы диальдегидов **1**, **2** и **8**, **9** в ТГФ, получая соединения **12–15** и **16–19**:





Особенностью описываемых превращений является высокая стереоселективность реакции олефинирования. В качестве единственного продукта с выходом до 90 % были выделены соединения **12–15** и **16–19**, имеющие (*E*)-конфигурацию двойных связей. Химические сдвиги атомов водорода этенильных фрагментов в ЯМР спектрах соединений **12**, **14**, **16** и **18** проявляются в области 7,30–7,33 (д) и 7,53–7,58 (д) м.д. с константами спин-спинового взаимодействия (КССВ) 16,0–16,5 Гц, которые соответствуют *транс*-конфигурации протонов. В 1H ЯМР спектрах фторзамещенных соединений **13**, **15**, **17**, **19** имеются сигналы всех четырех атомов водорода этенильных фрагментов в областях 7,31–7,38 (д), 7,32–7,39 (д) соответственно с КССВ 16,0–16,5 Гц, подтверждающими (*E*)-конфигурацию двойных связей. Наличие атома фтора подтверждено ЯМР ^{19}F спектрами, в которых имеются сигналы при -113,49 – -113,35 (м), -113,27 – -113,18 (м) м.д. В таблице представлены значения максимумов поглощения и флуоресценции полученных соединений. Все полученные соединения являются люминофорами голубого свечения.

Спектральные характеристики растворов синтезированных соединений в диметилформамиде

Spectral characteristics of solutions of synthesized compounds in dimethylformamide

Соединение	$\lambda_{\max, A}$, нм	$\lambda_{\max, F}$, нм, $\lambda_{EX} = 365,0$ нм
12	383, 419	475
13	382, 417	475
14	387, 417	450
15	382, 418	451
16	384, 443	474
17	384, 444	475
18	385, 444	475
19	385, 443	476

Вследствие наличия алкиламиновых заместителей для всех синтезированных соединений наблюдается bathochromный сдвиг (на 15–25 нм) по сравнению с соединениями, не имеющими алкиламиновых заместителей [8]. Введение в молекулы соединений **13**, **15**, **17** и **19** атомов фтора никак не влияет на смещение максимумов пиков поглощения и люминесценции по сравнению с соединениями **12**, **14**, **16** и **18**. Однако следует отметить положительное влияние атомов фтора на растворимость этих соединений как в полярных, так и в не полярных растворителях.

Экспериментальная часть. Температуры плавления определены в блоке Кофлера с электронным термометром Hanna HI 93530. Спектры ЯМР записаны на спектрометре Bruker Biospin Avance 500 (рабочая частота 500,13 МГц для ядер 1H , 125,75 МГц для ядер ^{13}C и 470 МГц для ядер ^{19}F). ИК-спектры получены на спектрометре Specord M-80 в таблетках КВг (рабочая область 400–4000 cm^{-1}). Запись УФ-спектров и спектров флуоресценции проводили в растворе ДМФА на спектрофлуориметре Solar CM2203 (возбуждение при 365 нм). Масс-спектры получены на масс-хроматографе Accela-LCQ Fleet (метод ионизации АРСИ). Очистку растворителей и реагентов проводили обычными методами. Чистота реагентов и растворителей соответствовала квалификации «ч.» или «ч.д.а.». Контроль за ходом реакций проводили методом ТСХ на алюминиевых пластинах с силикагелем 60 F₂₅₄ (Merck).

Диметиловый эфир 2-(диметиламино)-[1,1'-бифенил]-4,4'-дикарбоновой кислоты (4).

К раствору диметилового эфира 2-амино-[1,1'-бифенил]-4,4'-дикарбоновой кислоты **3** (4,2 г 0,015 моль) в 30 мл ДМСО прибавляли йодистый метил (9,4 г 0,06 моль) и K_2CO_3 (6,2 г 0,46 моль). Полученную суспензию перемешивали 7 сут при 20 °С и выливали в 300 мл воды. Экстрагировали этилацетатом (3×50 мл). Экстракт промывали водой, насыщенным раствором NaCl и снова водой, сушили Na_2SO_4 , растворитель удаляли в вакууме. Продукт реакции выделяли колоночной хроматографией на силикагеле, элюент – толуол. Выход 4,5 г (96 %). Т. пл. 97–98 °С. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3070, 3030, 2240, 1640, 1610, 1510, 1480, 1450, 1420, 1190, 970, 870, 840, 710. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д., J, Гц: 2.56 (с, 6H, CH_3), 3.93 (с, 3H, OCH_3), 3.94 (с, 3H, OCH_3), 7.27 (д, 1H, J 7.5, H^6 бифенила), 7.65 (д, 2H, J = 7.5, H^2 и H^6' бифенила), 7.67 (дд, 1H, J_1 1.5, J_2 8, H^5 бифенила), 7.69 (д, 1H, J 1.5, H^3 бифенила), 8.08 (д, 2H, J 7.5, H^3' и H^5' бифенила). Масс-спектр: m/z 313 $[M]^+$.

Диметиловый эфир 2-(дифениламино)-[1,1'-бифенил]-4,4'-дикарбоновой кислоты (5).

В трехгорлую колбу помещали 5 г (0,017 моль) диметилового эфира 2-амино-4,4'-бифенил-дикарбоновой кислоты **3**, 7,14 г (0,035 моль) йодбензола, 19,3 (0,14 моль) г K_2CO_3 , 13,3 г (0,07 моль) CuI, 0,64 г (0,02 моль) 18-дибензокраун-6, 50 мл *o*-дихлорбензола. Реакционную смесь кипятили при постоянном интенсивном перемешивании 12 ч. После охлаждения к реакционной смеси прибавляли 20 мл ТГФ, отфильтровывали от нерастворимых соединений, к фильтрату прибавляли 50 мл воды и упаривали. Остаток растворяли в 200 мл толуола и фильтровали через слой силикагеля. Получили 7,15 г диметилового эфира 2-(дифениламино)-[1,1'-бифенил]-4,4'-дикарбоновой кислоты **5**. Выход 7,15 г (96 %). Т.пл. 166–167 °С. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3040, 2970, 1730, 1590, 1490, 1440, 1400, 1300, 1250, 1200, 1130, 1030, 850, 770, 700. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д., J, Гц: 3.87 (с, 3H, OMe), 3.89 (с, 3H, OMe), 6.80–6.86 (м, 6H, C_6H_5), 7.04–7.08 (м, 4H, C_6H_5), 7.24 (д, 2H, J 9, H^2 и H^6' бифенила), 7.38 (д, 1H, J 8, H^6 бифенила), 7.80 (д, 2H, J 9, H^3' и H^5' бифенила), 7.93 (дд, 1H, J_1 1.5, J_2 8, H^5 бифенила), 8.08 (д, 1H, J 1.5, H^3 бифенила). Масс-спектр: m/z 437 $[M]^+$.

Диалкил(дифенил)амино-[1,1'-бифенил]-диола (6, 7). К суспензии 3,8 г (0,1 моль) $LiAlH_4$ в 100 мл ТГФ при охлаждении холодной водой и перемешивании прибавляли раствор 1,5 г (5 ммоль) диметилового эфира 2-(диметиламино)-[1,1'-бифенил]-4,4'-дикарбоновой кислоты **4** или 1,0 г (2,5 ммоль) диметилового эфира 2-(дифениламино)-[1,1'-бифенил]-4,4'-дикарбоновой кислоты **5** в 50 мл ТГФ, поддерживая температуру реакционной смеси 15–20 °С, затем реакционную смесь кипятили 1 ч. Избыток $LiAlH_4$ разлагали, прибавляя к реакционной смеси последовательно 2 мл этилацетата, 4 мл воды, 4 мл 15 %-ного раствора KOH и 10 мл воды при интенсивном перемешивании. Осадок отфильтровывали, водный слой экстрагировали этилацетатом, объединенные органические экстракты последовательно промывали водой, насыщенным раствором NaCl и водой, сушили безводным Na_2SO_4 , растворитель удаляли при пониженном давлении.

2-диметиламинобифенил-4,4'-диол (6). Светло-желтое масло. Выход 1,1 г (86 %). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3050, 2945, 2850, 1605, 1560, 1545, 1490, 1405, 1350, 1300, 1250, 1160, 1100, 970, 920, 800, 755, 700. Спектр ЯМР 1H , ($CDCl_3$), δ , м.д., J, Гц: 2.86 (с, 6H, $2CH_3$), 4.60 (с, 2H, CH_2), 4.68 (с, 2H, CH_2), 5.20 (с, 2H, OH), 6.81 (дд, 1H, J_1 1.5, J_2 8, H^5 бифенила), 7.11 (д, 1H, J 1.5, H^3 бифенила), 7.41 (д, 2H, J 8, H^2 и H^6' бифенила), 7.47 (д, 2H, J 8, H^3' и H^5' бифенила), 7.62 (д, 1H, J 8, H^6 бифенила). Спектр ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$), δ м.д.: 46.1, 64.7, 112.6, 115.8, 117.1, 127.6, 128.1, 129.0, 138.6, 139.0, 140.1, 141.0.

2-дифениламинобифенил-4,4'-диол (7). Желто-зеленые кристаллы. Выход 0,8 г (85 %). Т. пл. 148–149 °С (этанол:вода 2:1). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3400, 2900, 1550, 1490, 1440, 1250, 1000, 800, 750, 700. Спектр ЯМР 1H , ($CDCl_3$), δ , м.д., J, Гц: 4.56 (с, 2H, CH_2), 4.69 (с, 2H, CH_2), 6.79–6.85 (м, 6H, C_6H_5), 7.03–7.06 (м, 4H, C_6H_5), 7.10 (д, 2H, J 8, H^2 и H^6' бифенила), 7.16 (д, 2H, J 8, H^3' и H^5' бифенила), 7.29 (дд, 1H, J_1 1.5, J_2 8, H^5 бифенила), 7.30 (д, 1H, J 1.5, H^3 бифенила), 7.33 (д, 1H, J 8, H^6 бифенила). Спектр ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$), δ , м.д.: 64.7, 121.0, 122.0, 124.2, 125.7, 126.8, 127.6, 128.1, 129.0, 129.6, 138.6, 140.1, 140.7, 141.0, 145.9.

2-диметиламинобифенил-4,4'-дикарбальдегид (1) и 2-дифениламино-бифенил-4,4'-дикарбальдегид (2). К раствору CrO_3 , 0,2 г (2 ммоль) в 4 мл пиридина прибавляли раствор 0,2 г (0,8 ммоль) (2-(диметиламино)-[1,1'-бифенил]-4,4'-диил)диметанола **8** в 2 мл пиридина или 0,17 г

(0,6 ммоль) (2-(дифениламино)-[1,1'-бифенил]-4,4'-диил)диметанола **7**. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 24 ч, контролируя ход реакции по ТСХ. К реакционной смеси прибавляли 5 мл толуола и фильтровали через слой силикагеля, фильтрат упаривали, остаток растворяли в 50 мл толуола и еще раз фильтровали через слой силикагеля. Растворитель отгоняли в вакууме, получая продукт в виде масла.

2-диметиламино-1,1-бифенил-4,4'-дикарбальдегид (1). Выход 0,16 г (80 %), масло светло-желтого цвета. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3045, 2945, 2870, 1625, 1590, 1505, 1450, 1415, 1300, 1160, 990, 820, 845, 795, 700, 620. Спектр ЯМР ^1H , (CDCl_3), δ , м.д., J, Гц: 2.88 (с, 6H, CH_3), 7.30 (д, 1H, J 1.5, H^3 бифенила), 7.38 (д.д, 1H, J₁ 1.5, J₂ 8, H^5 бифенила), 7.78 (д, 1H, J 8, H^6 бифенила), 7.84 (д, 2H, J 8, $\text{H}^{2'}$ и $\text{H}^{6'}$ бифенила), 8.04 (д, 2H, J 8, $\text{H}^{3'}$ и $\text{H}^{5'}$ бифенила), 9.88 (с, 1H, CHO), 9.89 (с, 1H, CHO). Спектр ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 46.1, 112.7, 119.9, 122.7, 128.4, 129.3, 130.4, 135.8, 138.0, 139.3, 145.5, 191.0, 195.0.

2-Дифениламинобифенил-4,4'-дикарбальдегид (2). Кристаллизовали из водного спирта (этанол:вода 2:1), желтые кристаллы. Выход 0,13 г (81 %). Т. пл. 163–164 °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 2900, 1610, 1500, 1470, 1410, 1250, 1010, 800, 750, 710. Спектр ЯМР ^1H , (CDCl_3), δ , м.д., J, Гц: 6.82–6.89 (м, 6H, C_6H_5), 7.05–7.09 (м, 4H, C_6H_5), 7.35 (д, 2H, J 8, $\text{H}^{2'}$ и $\text{H}^{6'}$ бифенила), 7.47 (д, 1H, J 8, H^6 бифенила), 7.65 (д, 2H, J 8, $\text{H}^{3'}$ и $\text{H}^{5'}$ бифенила), 7.77 (д.д, 1H, J₁ 1.5, J₂ 8, H^5 бифенила), 7.85 (д, 1H, J 1.5, H^3 бифенила), 9.90 (с, 1H, CHO), 9.98 (с, 1H, CHO). Спектр ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 121.1, 124.8, 125.7, 126.8, 128.4, 129.3, 129.6, 130.4, 131.1, 135.8, 138.0, 141.0, 145.5, 145.9, 191.0, 195.0.

4,4'-Ди((E)-стирил)-[1,1'-бифенил]-2-амины (12–15) и дибензотиофен-бис-фенилэтилены (16–19). К суспензии 0,5 г (0,002 моль) трифенилбензил фосфоний хлорида **8** или трифенил-[(4-фтор)бензил]-фосфоний хлорида **9** в 40 мл сухого ТГФ при перемешивании добавляли 0,05 г *трет*-бутилата калия в течение 15 мин. К образовавшимся фосфониевым солям (илидам) прикапывали раствор (0,001 моль) соответствующего диальдегида (**1**, **2**, **10** и **11**) в 15 мл ТГФ. Смесь перемешивали 40 мин при комнатной температуре. Растворитель упаривали, выпавшие кристаллы отделяли фильтрованием и промывали водой. Полученные продукты разделяли колоночной хроматографией на силикагеле (элюент–толуол) и/или перекристаллизовывали из этанола или толуола.

N,N-Диметил-4,4'-ди((E)-стирил)-[1,1'-бифенил]-2-амин (12). Выход 0,47 г (84 %). Т. пл. 172–173 °С (толуол) ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3415, 3075, 3035, 2975, 2940, 2880, 2865, 1635, 1590, 1570, 1545, 1490, 1470, 1450, 1440, 1420, 1350, 1290, 1235, 1215, 1185, 1157, 1150, 1115, 1080, 1065, 1005, 970, 945, 895, 880, 855, 835, 815, 760, 740, 715. УФ-спектр (λ_{max} , нм): 475. Спектр ЯМР ^1H , (CDCl_3), δ , м.д., J, Гц: 2.86 (с, 6H, CH_3), 6.90 (д, 2H, J 16, *trans*-CH=CH), 6.95 (д, 2H, J 16, *trans*-CH=CH), 7.10 (д, 2H, J 8, $\text{H}^{2'}$ и $\text{H}^{6'}$ бифенила), 7.16 (д, 2H, J 8, $\text{H}^{3'}$ и $\text{H}^{5'}$ бифенила), 7.29 (д.д, 1H, J₁ 1.5, J₂ 8, H^5 бифенила), 7.30 (д, 1H, J 1.5, H^3 бифенила), 7.30–7.44 (м, 4H, C_6H_5), 7.33 (д, 1H, J 8, H^6 бифенила), 7.70–7.72 (м, 4H, C_6H_5). Спектр ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 46.1, 109.2, 116.1, 116.4, 126.9, 127.8, 127.9, 128.5, 128.6, 128.7, 135.0, 136.4, 137.5, 138.7.

4,4'-Бис((E)-4-фторстирил)-N,N-диметил-[1,1'-бифенил]-2-амин (13). Выход 0,48 г (84 %). Т. пл. 155–157 °С (толуол). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3080, 2970, 2940, 2870, 1645, 1600, 1575, 1530, 1475, 1455, 1420, 1355, 1305, 1245, 1185, 1160, 1120, 1065, 1015, 975, 945, 900, 865, 830, 775, 755, 725. УФ-спектр (λ_{max} , нм): 475. Спектр ЯМР ^1H , (CDCl_3), δ , м.д., J, Гц: 2.85 (с, 6H, CH_3), 6.91 (д, 2H, J 16, *trans*-CH=CH), 6.97 (д, 2H, J 16, *trans*-CH=CH), 7.10 (д, 2H, J 8, $\text{H}^{2'}$ и $\text{H}^{6'}$ бифенила), 7.16 (д, 2H, J 8, $\text{H}^{3'}$ и $\text{H}^{5'}$ бифенила), 7.29 (д.д, 1H, J₁ 1.5, J₂ 8, H^5 бифенила), 7.30 (д, 1H, J 1.5, H^3 бифенила), 7.30–7.44 (м, 4H, C_6H_5), 7.33 (д, 1H, J 8, H^6 бифенила). 7.70–7.72 (м, 4H, C_6H_5). Спектр ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 46.2, 109.2, 115.4, 116.1, 116.4, 126.9, 127.4, 127.8, 128.6, 128.7, 130.4, 133.1, 135.0, 138.7, 138.9, 162.1; Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3) δ , м.д.: -114,48 – -114,34 (м), -113,95 – -113,89 (м).

N,N-Дифенил-4,4'-ди((E)-стирил)-[1,1'-бифенил]-2-амин (14). Выход 0,47 г (85 %). Т. пл. 242–243 °С (толуол). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3110, 2970, 2875, 1600, 1570, 1550, 1510, 1450, 1420, 1290, 1170, 1000, 980, 920, 780, 740, 720, 700. УФ-спектр (λ_{max} , нм): 450. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д., J, Гц: 6.70 (д, 2H, J 16, *trans*-CH=CH), 6.85 (д, 2H, J 16, *trans*-CH=CH), 6.80–6.86 (м, 6H, C_6H_5), 7.04–7.08 (м, 4H, C_6H_5), 7.24 (д, 2H, J 9, $\text{H}^{2'}$ и $\text{H}^{6'}$ бифенила), 7.30–7.44 (м, 6H, C_6H_5),

7.38 (д, 1H, J 8, H⁶ бифенила), 7.70–7.72 (м, 4H, C₆H₅), 7.80 (д, 2H, J 9, H^{3'} и H^{5'} бифенила), 7.91 (д.д, 1H, J₁ 1.5, J₂ 8, H⁵ бифенила), 7.98 (д, 1H, J 1.5, H³ бифенила). Спектр ¹³C ЯМР (CDCl₃), δ, м.д.: 117.6, 121.3, 124.5, 125.7, 126.8, 127.4, 127.8, 127.9, 128.5, 128.6, 128.7, 129.6, 135.0, 136.4, 137.5, 138.9, 140.4, 145.9.

4,4'-Бис((E)-4-фторстирил)-N,N-дифенил-[1,1'-бифенил]-2-амин (15). Выход 0,45 г (80 %). Т. пл. 228–229 °С (толуол). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3100, 2970, 2900, 2800, 1600, 1570, 1550, 1500, 1450, 1420, 1290, 1170, 1150, 1090, 980, 970, 920, 820, 780, 740, 720, 700. УФ-спектр (λ_{max}, нм): 451. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д., J, Гц: 6.70 (д, 2H, J 16, *trans*-CH=CH), 6.85 (д, 2H, J 16, *trans*-CH=CH), 6.87–6.96 (м, 6H, C₆H₅), 7.04–7.15 (м, 4H, C₆H₅), 7.24 (д, 2H, J 9, H^{2'} и H^{6'} бифенила), 7.30–7.44 (м, 4H, C₆H₅), 7.38 (д, 1H, J=8, H⁶ бифенила), 7.70–7.72 (м, 4H, C₆H₅), 7.80 (д, 2H, J 9, H^{3'} и H^{5'} бифенила), 7.91 (д.д, 1H, J₁ 1.5, J₂ 8, H⁵ бифенила), 7.98 (д, 1H, J 1.5, H³ бифенила). Спектр ¹³C ЯМР (CDCl₃), δ, м.д.: 115.4, 117.6, 121.3, 124.5, 125.7, 126.8, 126.9, 127.4, 127.8, 128.7, 129.6, 130.4, 133.1, 135.0, 136.4, 137.5, 138.9, 140.4, 145.9, 162.1. Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃) δ, м.д.: -114,33 – -114,26 (м), -113,93 – -113,86 (м).

1-(N-Бутил)амино-3,7-бис((E)-2-фенилэтинил)-5H-добензо[b,d] тиофен-5,5-дион (16). Выход 0,39 г (80 %). Т. пл. 262–264 °С (толуол). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3390, 3040, 2970, 2940, 2875, 1600, 1575, 1500, 1455, 1415, 1300, 1220, 1160, 1065, 970, 915, 880, 835, 760, 720, 700, 640. УФ-спектр (λ_{max}, нм): 474. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆), δ, м.д., J, Гц: 0.99 (т, 3H, J 7.5, CH₃), 1.48 (м, 2H, CH₂), 1.71 (м, 2H, CH₂), 3.33 (м, 2H, NCH₂), 5.99 (т, 1H, J 5.5, NH), 7.20 (с, 1H, H² добензотиоф.), 7.31 (т, 1H, J 7, H⁴-фенил), 7.32 (т, 1H, J 7.5, H⁴-фенил), 7.38 (д, 1H, J 16.5, *trans*-CH=CH), 7.40 (д, 1H, J 16.5, *trans*-CH=CH), 7.42 (т, 2H, J 7.3, H³, H⁵-5-фенил), 7.43 (т, 2H, J 7.8, H^{3'}, H^{5'} фенила), 7.53 (д, 1H, J 16.5, *trans*-CH=CH), 7.56 (с, 1H, H⁴ добензотиоф.), 7.57 (д, 1H, J 16.5, *trans*-CH=CH), 7.65 (д, 2H, J 7.3, H², H⁶-фенил), 7.66 (д, 2H, J 7.3, H^{2'}, H^{6'} -фенил), 7.92 (д.д, 1H, J₁ 1, J₂ 8, H⁸ добензотиоф.), 8.17 (д, 1H, J 8.5, H⁹ добензотиоф.), 8.26 (д, 1H, J 1, H⁶ добензотиоф.). Спектр ¹³C ЯМР (DMSO-d₆), δ, м.д.: 13.8, 19.8, 30.4, 42.8, 106.5, 113.1, 115.7, 118.9, 124.2, 126.30, 126.7, 127.2, 128.1, 128.7, 129.6, 130.6, 130.8, 132.1, 136.6, 137.0, 137.3, 139.3, 140.4, 146.0.

1-(N-Бутил)-амино-3,7-бис((E)-2-(4-фторфенил)этинил)-5H-добензо[b,d]-тиофен-5,5-дион (17). Выход 0,42 г (80 %). Т. пл. 251–253 °С. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3050, 2975, 2940, 2870, 1605, 1575, 1510, 1425, 1290, 1230, 1165, 1110, 1065, 965, 860, 830, 795, 715. УФ-спектр (λ_{max}, нм): 475. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆) δ, м.д., J, Гц: 0.97 (т, 3H, J 7.5, CH₃), 1.48 (м, 2H, CH₂), 1.70 (м, 2H, CH₂), 3.32 (м, 2H, N-CH₂), 5.96 (т, 1H, J 5.5, NH), 7.18 (с, 1H), 7.22–7.28 (м, 4H, аром.), 7.31 (д, 1H, J 16.5, *trans*-CH=CH), 7.33 (д, 1H, J 16.5, *trans*-CH=CH), 7.51 (д, 1H, J 16.5, *trans*-CH=CH), 7.53 (с, 1H), 7.55 (д, 1H, J 16.5, *trans*-CH=CH), 7.67–7.72 (м, 4H, аром.), 7.89 (м, 1H, J₁ 1, J₂ 8, H⁸ добензотиоф.), 8.16 (д, 1H, J 8, 9-H⁹ добензотиоф.), 8.21 (д, 1H, J 1, H⁶ добензотиоф.). Спектр ЯМР ¹⁹F (DMSO-d₆) δ, м.д.: -113,48 – -113,34 (м), -113,25 – -113,17 (м).

1-(N-Гексил)-амино-3,7-бис((E)-2-фенилэтинил)-5H-добензо[b,d] тиофен-5,5-дион (18). Выход 0,42 г (82 %). Т. пл. 176–178 °С. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3390, 2970, 2945, 2875, 1600, 1575, 1550, 1500, 1450, 1420, 1290, 1170, 1155, 1085, 980, 970, 920, 835, 780, 745, 720, 700. УФ-спектр (λ_{max}, нм): 475. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆), δ, м.д., J, Гц: 0.89 (т, 3H, J 7.5, CH₃), 1.34 (м, 4H, CH₂), 1.45 (м, 2H, CH₂), 1.71 (м, 2H, CH₂), 3.32 (м, 2H, NCH₂), 6.00 (т, 1H, J 5.5, NH), 7.16 – 7.26 (м, 2H), 7.30–7.43 (м, 7H, аром.), 7.52 (д, 1H, J 16, *trans*-CH=CH), 7.55 (с, 1H), 7.57 (д, 1H, J 16, *trans*-CH=CH), 7.64–7.66 (м, 4H, аром.), 7.92 (м, 1H, J₁ 1, J₂ 8, H⁸ добензотиоф.), 8.16 (д, 1H, J 8, H⁹ добензотиоф.), 8.25 (д, 1H, J 1, H⁶ добензотиоф.).

1-(N-Гексил)амино-3,7-бис((E)-2-(4-фторфенил)этинил)-5H-добензо[b,d]-тиофен-5,5-дион (19). Выход 0,46 г (83 %). Т. пл. 204–206 °С. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3050, 2975, 2945, 2870, 1600, 1575, 1505, 1425, 1290, 1230, 1165, 1110, 1065, 965, 860, 835, 795, 715. УФ-спектр (λ_{max}, нм): 476. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆) δ, м.д., J, Гц: 0.89 (т, 3H, J 7.5, CH₃), 1.34 (м, 4H, CH₂), 1.44 (м, 2H, CH₂), 1.71 (м, 2H, CH₂), 3.31 (м, 2H, NCH₂), 6.00 (т, 1H, J 5.5, NH), 7.18 (с, 1H), 7.22–7.28 (м, 4H, аром.), 7.32 (д, 1H, J 16.5, *trans*-CH=CH), 7.35 (д, 1H, J 16.5, *trans*-CH=CH), 7.52 (д, 1H, J 16.5, *trans*-CH=CH), 7.53 (с, 1H), 7.56 (д, 1H, J 16.5, *trans*CH=CH), 7.67–7.72 (м, 4H, аром.), 7.89 (м, 1H, J₁ 1, J₂ 8, H⁸ добензотиоф.), 8.16 (д, 1H, J 8, H⁹ добензотиоф.), 8.23 (д, 1H, J 1, H⁶ добензотиоф.). Спектр ЯМР ¹⁹F (DMSO-d₆) δ, м.д.: -113,49 – -113,35 (м), -113,24 – -113,18 (м).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Versatile synthesis of various conjugated aromatic homo- and copolymers / R. E. Martin [et al.] // *Synth. Metals*. – 2001. – Vol. 122, iss. 1. – P. 1–5. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(00\)01318-7](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(00)01318-7)
2. s-Triazine as an exchange linker in organic high-spin molecules / P. M. Lahti [et al.] // *Synth. Metals*. – 2001. – Vol. 122, iss. 3. – P. 485–493. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(01\)00340-X](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(01)00340-X)
3. Synthesis of regio- and stereoselective alkoxy-substituted spirobifluorene derivatives for blue light emitting materials / H. Lee [et al.] // *Tetrahedron*. – 2003. – Vol. 59, iss. 16. – P. 2773–2779. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(03\)00371-5](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(03)00371-5)
4. Kreger, K. Novel starshaped molecules based on fluorene / K. Kreger, M. Jandlke, P. Stroehriegl // *Synth. Metals*. – 2001. – Vol. 119, iss. 1–3. – P. 163–164. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(00\)01312-6](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(00)01312-6)
5. 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 / B. Liu [et al.] // *Chemical Communications*. – 2009. – iss. 13. – P. 1766–1768. <https://doi.org/10.1039/b820964b>
6. Synthesis and characterization of new poly(terphenylene vinylene) derivative as blue emitting material / Y.-H. Kim [et al.] // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2001. – Vol. 22, iss. 11. – P. 1181–1182.
7. Галиновский, Н. А. Синтез электролюминесцентных соединений на основе 2-замещенных бифенилов / Н. А. Галиновский, Д. А. Василевский, В. К. Ольховик // *Вестник ФФИ*. – 2004. – № 1. – С. 80–87.
8. Галиновский, Н. А. Синтез и свойства новых люминофоров синего свечения на основе 2-замещенных бифенилов / Н. А. Галиновский // *Сборник трудов молодых ученых НАН Беларуси*. – Минск: Право и экономика, 2004. – Т. 2. – С. 142–145.
9. Галиновский, Н. А. Синтез новых производных фенилен-ацетиленов на основе 2-замещенных бифенилов / Н. А. Галиновский // *Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук*. – 2006. – № 5. – С. 33–34.
10. Галиновский, Н. А. Синтез и свойства новых аналогов поли-фениленвиниленов, имеющих фрагменты трифениламина в основной цепи / Н. А. Галиновский // *Молодежь в науке – 2007: прил. к журн. «Вес. Нац. акад. наук Беларусі»*: в 4 ч. – Минск: Беларус. наука, 2008. – Ч. 3. *Сер. физ.-мат. наук, сер. физ.-тех. наук, сер. хім. наук*. – С. 238–241.
11. Синтез и свойства люминофоров на основе фторсодержащих бифенилов / В. К. Ольховик [и др.] // *Журн. орган. химии*. – 2008. – Том 44, № 8. – С. 1185–1192.
12. Ольховик, В. К. Синтез новых полисопряженных соединений на основе 9,10-дифенилфенантрена / В. К. Ольховик, Д. А. Василевский, Н. А. Галиновский // *Журн. орган. химии*. – 2010. – Т. 46, № 8. – С. 1167–1172.
13. Synthesis of new polyconjugated molecules with biphenyl, dibenzothiophene, carbazole and phenanthrene units / V. K. Olhovik [et al.] // *ARKIVOC*. – 2008. – Vol. IX. – P. 69–93.
14. Ольховик, В. К. Синтез полисопряженных ароматических и гетероциклических соединений на основе диметилового эфира 4,4'-бифенилдикарбоновой кислоты, их свойства и перспективы применения / В. К. Ольховик, Г. В. Калечиц // *Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук*. – 2013. – № 4. – С. 75–87.

References

1. Martin R., Geneste F., Chuah B. S., Fischmeister C., Ma Y., Holmes A. B., Riehn R., Cacialli F., Friend R. H. Versatile synthesis of various conjugated aromatic homo- and copolymers. *Synthetic Metals*, 2001, vol. 122, pp. 1–5. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(00\)01318-7](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(00)01318-7)
2. Lahti P. M., Liao, Y. M. Julier, Palacio F. s-Triazine as an exchange linker in organic high-spin molecules. *Synthetic Metals*, 2001, vol. 122, iss. 3, pp. 485–493. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(01\)00340-X](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(01)00340-X)
3. Lee H., Oh J., Chu H. Y., Lee J.-I., Kim S. H., Yang Y. S., Kim G. H., Do L.-M., Zyung T., Lee J., Park Y. Synthesis of regio- and stereoselective alkoxy-substituted spirobifluorene derivatives for blue light emitting materials. *Tetrahedron*, 2003, vol. 59, iss. 16, pp. 2773–2779. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(03\)00371-5](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(03)00371-5)
4. Kreger K., Jandlke M., Stroehriegl P. Novel starshaped molecules based on fluorene. *Synthetic Metals*, 2001, vol. 119, iss. 1–3, pp. 163–164. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(00\)01312-6](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(00)01312-6)
5. Liu B., Zhu W., Zhang Q., Wu W., Xu M., Ning Z., Xie Y., Tian H. 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, iss. 13, pp. 1766–1768. <https://doi.org/10.1039/b820964b>
6. Kim Y.-H., Ahn J.-H., Shin D.-C., Kim J.-H., Park Y.-W., Choi D.-S., Kim Y.-K., Kwon S.-K. Synthesis and characterization of new poly(terphenylene vinylene) derivative as blue emitting material. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2001, vol. 22, pp. 1181–1182.
7. Halinowski N. A., Vasilevskii D. A., Ol'hovik V. K. Synthesis of electroluminescent compounds based on 2-substituted biphenyls. *Vestnik Fonda Fundamental'nyh Issledovaniy = Vestnik of the Foundation for Fundamental Research*, 2004, no. 1, pp. 80–87 (in Russian).
8. Halinowski N. A. Synthesis and properties of novel blue luminescence phosphor based on 2-substituted biphenyls. *Sbornik trudov molodykh uchenykh Natsional'noi akademii nauk Belarusi. T. 2* [Collection of works of young scientists of the National Academy of Sciences of Belarus. Vol. 2]. Minsk, Pravo i ekonomika Publ., 2004, pp. 142–145 (in Russian).
9. Halinowski N. A. Synthesis of new phenylene-acetylene derivatives based on 2-substituted biphenyls. *Vestsi Natsyonal'най akademii navuk Belarusi. Seryya himichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2006, no. 5, pp. 33–34 (in Russian).

10. Halinowski N. A. Synthesis and properties of new analogues of poly-phenylenevinilenes having triphenylamine fragments in the backbone. *Young people in science - 2007: supplement to the journal "Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus". Part 3*. Minsk, Belorusskaya nauka Publ., 2008, pp. 238–241 (in Russian).

11. Ol'hovik V. K., Pap A. A., Vasilevskii V. A., Halinowski N. A., Tereshko S. N. Synthesis and properties of luminophores derived from fluorinated biphenyls. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2008, vol. 44, no. 8, pp. 1172–1179. <https://doi.org/10.1134/S1070428008080113>

12. Ol'hovik V. K., Vasilevskii V. A., Halinowski N. A. Synthesis of new polyconjugated compounds based on 9,10-diphenylphenanthrene. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2010, vol. 46, no. 8, pp. 1167–1172. <https://doi.org/10.1134/S1070428010080099>

13. Ol'hovik V. K., Vasilevskii V. A., Pap A. A., Kalechits G. V., Matveenko Yu. V., Baran A. G., Halinowski N. A., Petushok V. G. Synthesis of new polyconjugated molecules with biphenyl, dibenzothiophene, carbazole and phenanthrene units. *Arkivoc*, 2008, no. IX, pp. 69–93. <http://dx.doi.org/10.3998/ark.5550190.0009.908>

14. Ol'hovik V. K., Kalechits G. V. Synthesis of polyconjugated aromatic and heterocyclic compounds based on 4,4'-biphenyldicarboxylic acid dimethyl ether, their properties and prospects. *Vesti Natsyonal'noi akademii nauk Belarusi. Seriya himichnykh nauk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2013, no. 4, pp. 75–87 (in Russian).

Информация об авторах

Галиновский Николай Александрович – науч. сотрудник, Институт химии новых материалов, Национальная академия наук Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: halinowski@ichnm.basnet.by

Петушок Виталий Геннадьевич – канд. хим. наук, науч. сотрудник, Институт химии новых материалов, Национальная академия наук Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vialqqq@tut.by

Калечиц Галина Викторовна – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник, Институт химии новых материалов, Национальная академия наук Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kalechic@ichnm.basnet.by

Information about the authors

Nikalai A. Halinowski – Researcher, Institute of Chemistry of New Materials, National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skorina Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: halinowski@ichnm.basnet.by

Vitaliy G. Petushok – Ph. D. (Chemistry), Researcher, Institute of Chemistry of New Materials, National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skorina Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vialqqq@tut.by

Galina V. Kalechytc – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher, Institute of Chemistry of New Materials, National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skorina Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kalechic@ichnm.basnet.by