

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ИНСТИТУТ БИООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ НАЦИОНАЛЬНОЙ
АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

УДК 547.326+547.551.2+547.759.32
+547.735+547.551.553.2

ПЕТУШОК ВИТАЛИЙ ГЕННАДЬЕВИЧ

**СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ
ДИБЕНЗОТИОФЕНОВ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

по специальности 02.00.03 «Органическая химия»

Минск, 2017

Работа выполнена в Государственном научном учреждении «Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси»

Научный руководитель: **Ольховик Вячеслав Константинович**, кандидат химических наук, заведующий лабораторией полисопряженных органических соединений Института химии новых материалов НАН Беларуси

Официальные оппоненты: **Поткин Владимир Иванович**, член-корреспондент, доктор химических наук, профессор, заведующий отделом органической химии Института физико-органической химии НАН Беларуси

Тарасевич Владимир Александрович, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией полимерных биоактивных веществ Института химии новых материалов НАН Беларуси

Оппонирующая организация: Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»

Защита состоится «23» мая 2017 г. в 13.00 на заседании Совета по защите диссертаций Д 01.21.01 в Государственном научном учреждении «Институт биоорганической химии НАН Беларуси» по адресу: 220141, г. Минск, ул. Академика Купревича, 5/2 в зале заседаний Ученого Совета, e-mail: babitskaya@iboch.bas-net.by, тел. (017) 267-85-53.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке им. Я. Коласа НАН Беларуси.

Автореферат разослан « » апреля 2017 г.

Ученый секретарь
совета по защите диссертаций Д 01.21.01
кандидат химических наук



С.В. Бабицкая

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия интенсивные научные исследования, так же как и коммерческий интерес к их результатам, сфокусированы на использовании сопряженных органических электроактивных материалов. Этот интерес связан с объединением полезных свойств этих материалов для создания широкого разнообразия новых устройств и сформулирован как новое направление благодаря разработкам Нобелевских лауреатов в области химии – Алана Хигера, Алана Мак-Диармида и Хидеки Сиракавы. Наиболее важная особенность сопряженных органических электроактивных материалов связана с их способностью к транспортировке зарядов, т. е. они могут быть проводниками или полупроводниками.

Дибензотиофеновые производные, обладающие полупроводниковыми и люминесцентными свойствами, могут рассматриваться как перспективные материалы для оптоэлектроники с комплексом термо- и фотостабильных свойств. Благодаря своей структуре, дибензотиофен может легко вступать в реакции электрофильного замещения. Такого рода превращения дают возможность смещать спектр люминесценции и получать разнообразные олиго- и полимерные дибензотиофеносодержащие соединения с необходимыми физико-химическими и оптическими параметрами.

В связи с перспективностью применения производных дибензотиофена исследовательская активность в данной области сохраняется высокой, и поэтому синтез и изучение люминесцентных свойств новых дибензотиофеносодержащих соединений представляются актуальными. Такие люминесцентные продукты могут найти широкое практическое применение: в создании типографских красок, индикаторов, люминесцентных биохимических зондов, биоцидных препаратов и т.д.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами и темами. Тема диссертации соответствует перечню приоритетных направлений фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь на 2011-2015 годы, утвержденных постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 19.04.2010 №585 (разделу 2, подразделу 2.1. направленный синтез новых функциональных химических соединений и исследование зависимостей «структура–свойства», супрамолекулярные, гибридные и молекулярно-организованные вещества и материалы на их основе, процессы полимеризации, структура и физико-химические свойства

синтетических и природных полимеров; разделу 6, подразделу 6.2. новые оптические, волоконно-оптические и нелинейно-оптические компоненты, материалы и покрытия, новые материалы для приборов функциональной микро-, опто-, нано- и СВЧ-электроники). Работа является частью плановых исследований Лаборатории полисопряженных органических соединений ГНУ «Института химии новых материалов НАН Беларуси», выполненных в соответствии с ГПОФИ «Биооргсинтез-2» задание 2.28 № гос. рег. 2002724 (2002-2005), ГПОФИ «Физиологически активные вещества», задание 1.16 № гос. рег. 20063025 (2006-2010), и ГППИ «Полимерные материалы и технологии», задание 3.08 № гос. рег. 20062324, задание 3.10 № гос. рег. 20062324 (2006-2010).

Цель и задачи исследования

Цель диссертационной работы – разработка методов синтеза новых фото- и термостабильных полисопряженных производных 5,5-диоксодибензотиофена, гетероциклический фрагмент которых выступает как центральное ядро полисопряженной системы, люминесцирующей в широком спектре излучения от 410 до 630 нм.

Указанная цель достигалась решением следующих **задач**:

- разработать препаративные методы синтеза 1-замещенных (гидрокси-, алкокси-, amino-, алкиламино-, диалкиламино-) производных 5,5-диоксодибензотиофен-3,7-дикарбоновой кислоты из 1-нитро-5,5-диоксодибензотиофен-3,7-дикарбоновой кислоты, получаемой из промышленно доступного исходного соединения – диметилового эфира бифенил-4,4'-дикарбоновой кислоты;
- разработать эффективные методы синтеза функционализированных производных (дигидроксибифенил-, гидроксикарбазолдикарбоновых кислот дибутиловых эфиров) из 1-замещенных-5,5-диоксодибензотиофен-3,7-дикарбоновых кислот;
- разработать методы синтеза линейных поли- π -сопряженных 3,7-бис(гетероарил)производных 1-замещенных 5,5-диоксодибензотиофенов путем соответствующей трансформации сложноэфирных групп и дальнейшего наращивания боковых цепей с использованием различных реакций конденсации и циклообразования;
- разработать методы синтеза поли- π -сопряженных производных 1-замещенных 5,5-диоксодибензотиофенов, содержащих арил-(E)-этенильный фрагмент в боковой цепи.

Научная новизна

1. Разработан эффективный метод синтеза ранее не описанных 1- и 1,4-замещенных производных 5,5-диоксодибензотиофен-3,7-дикарбоновой кислоты. Показано, что введение в дибензотиофеновое ядро электронодонорных заместителей позволяет получать проявляющие сольватохромные свойства соединения с внутримолекулярным переносом заряда в возбужденном состоянии.

2. Показано, что 1-метокси- и 1-нитропроизводные 5,5-диоксодибензотиофен-3,7-дикарбоновой кислоты подвергаются десульфуризации при сплавлении с едкими щелочами с образованием труднодоступных 2,2'-дигидроксибифенил-4,4'-дикарбоновой и 4-гидроксикарбазол-2,7-дикарбоновой кислот – перспективных соединений для получения люминофоров и биологически активных соединений.

3. Впервые получены проявляющие люминесцентные свойства линейные поли- π -сопряженные соединения, содержащие 1-замещенные производные 5,5-диоксодибензотиофена в качестве центрального ядра полисопряженной системы.

4. Показано, что олефинирование по Виттигу 3,7-диформилпроизводных 1-замещенных 5,5-диоксодибензотиофенов и реакция 3,7-дифосфонатов 1-замещенных 5,5-диоксодибензотиофенов с ароматическими альдегидами протекает с высокой стереоселективностью, а образующиеся 3,7-бис(арил-(E)-этенильные)производные дибензотиофенов обладают интенсивной люминесценцией.

Положения, выносимые на защиту:

1. Препаративные методы синтеза новых 1-замещенных (гидрокси-, алкокси-, amino-, алкиламино-, диалкиламино-) 5,5-диоксодибензотиофен-3,7-дикарбоновых кислот – удобных интермедиатов для получения разнообразных 3,7-дизамещенных поли- π -сопряженных производных дибензотиофена.

2. Эффективный метод синтеза ранее не описанных 2,2'-дигидроксибифенил-4,4'-дикарбоновой и 4-гидроксикарбазол-2,7-дикарбоновой кислот щелочным раскрытием тиофенового цикла 1-замещенных-5,5-диоксодибензотиофен-3,7-дикарбоновых кислот.

3. Синтез новых линейных поли- π -сопряженных 3,7-бис(гетероарил)-производных 1-замещенных 5,5-диоксодибензотиофенов, обладающих интенсивной люминесценцией в широком спектральном диапазоне.

4. Стереоселективный синтез новых поли- π -сопряженных производных 1-замещенных 5,5-диоксодибензотиофенов, содержащих арил-(E)-этенильный фрагмент в боковой цепи, олефинированием по Виттигу соответствующих 3,7-диформилпроизводных 5,5-диоксодибензотиофенов и реакцией 3,7-дифос-

фонатов 1-замещенных 5,5-диоксодибензотиофенов с ароматическими альдегидами.

Личный вклад соискателя заключается в выполнении экспериментальной части работы, разработке методик, установлении структур полученных продуктов, анализе литературных данных. Постановка задач, обработка результатов, подготовка материалов для научных публикаций осуществлялась совместно с к.х.н. В.К. Ольховиком. Структуру полученных соединений методом ЯМР-спектроскопии анализировали совместно с к.х.н. А.В. Барановским. Люминесцентные свойства производных 1-замещенных 5,5-диоксодибензотиофенов изучались совместно с к.х.н. А.А. Муравским.

Апробация результатов диссертации. Основные материалы диссертационной работы были представлены на международных научных конференциях «Молодежь в науке» (Минск, 2004-2010 гг.) и «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» (Минск, 2005, 2007, и Уфа, 2006, 2008, 2009 гг.), XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Волгоград, Россия, 2011 г).

Опубликованность результатов диссертации. Основные результаты диссертации опубликованы в 16 печатных работах, в числе которых 6 статей в рецензируемых журналах, из них 3 в международных изданиях; тезисы 10 докладов и 2 патента РБ. Общий объем опубликованных работ составил 3,9 авторских листа.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, трех глав, заключения и списка использованных источников. В первой главе приводится обзор литературных данных по синтезу и люминесцентным свойствам дибензотиофеновых люминофоров. Вторая глава посвящена обсуждению результатов собственных исследований. Третья глава содержит экспериментальные данные. Общий объем диссертации составляет 129 страниц, включая 8 таблиц и 11 рисунков. Библиографический список включает 139 ссылок на цитируемую литературу на 12 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

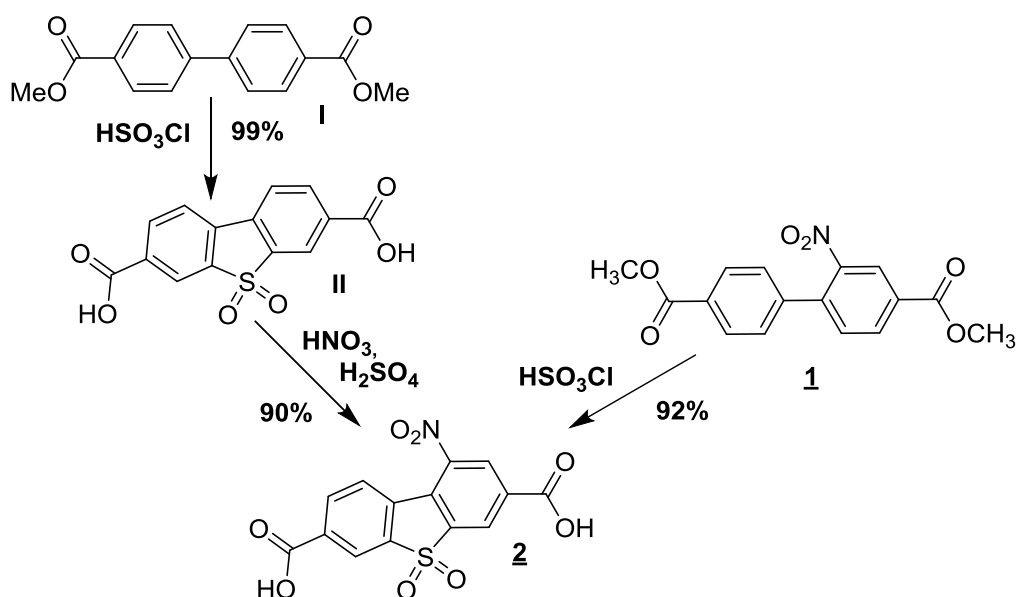
Настоящая работа посвящена разработке эффективных способов получения 1-замещенных 5,5-диоксодибензотиофен-3,7-дикарбоновых кислот и 1-замещенных 5,5-диоксодибензотиофен-3,7-дикарбальдегидов, разработке препаративных методов синтеза люминофоров на основе 1-замещенных 5,5-диоксодибензотиофенов и исследованию их люминесцентных характеристик. Такие соединения могут представлять практический интерес в качестве электролюминесцентных материалов для органических

светоиспускающих устройств, полевых транзисторов, источников света, элементов питания, средств защиты ценных бумаг, биологически активных соединений и т. д.

Глава 1. Синтез и свойства люминофоров, содержащих дибензотиофеновый фрагмент (обзор литературы). Обобщены литературные данные по синтезу и люминесцентным свойствам люминофоров, содержащих дибензотиофеновый фрагмент.

Глава 2. Синтез 1-замещенных 5,5-диоксидибензотиофенов (обсуждение результатов).

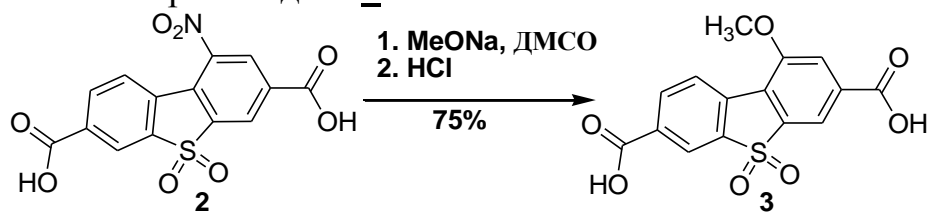
2.1.1 Синтез 1-алкокси-5,5-диоксидибензотиофен-3,7-дикарбоновых кислот и эфиров. Введение дополнительных электронодонорных (гидрокси-, amino-) заместителей в молекулу 5,5-диоксидибензотиофен-3,7-дикарбоновой кислоты позволяет получать соединения с внутримолекулярным переносом заряда в возбужденном состоянии, что должно существенно сказываться на их спектральных свойствах. Первичная функционализация 5,5-диоксидибензотиофен-3,7-дикарбоновой кислоты **II**, полученной из диэфира **I**, заключалась во введении нитрогруппы в положение 1. Синтез 1-нитро-5,5-диоксидибензотиофен-3,7-дикарбоновой кислоты **2** осуществлялся двумя способами. По первому – введение нитрогруппы проводилось прямым нитрованием 5,5-диоксидибензотиофен-3,7-дикарбоновой кислоты **II** в концентрированной серной кислоте с использованием 2-х кратного избытка 70%-й азотной кислоты при температуре 70-80°C:



Альтернативный метод заключался в формировании тиофенового цикла обработкой диметилового эфира 2-нитро-4,4'-бифенилдикарбоновой кислоты **1**

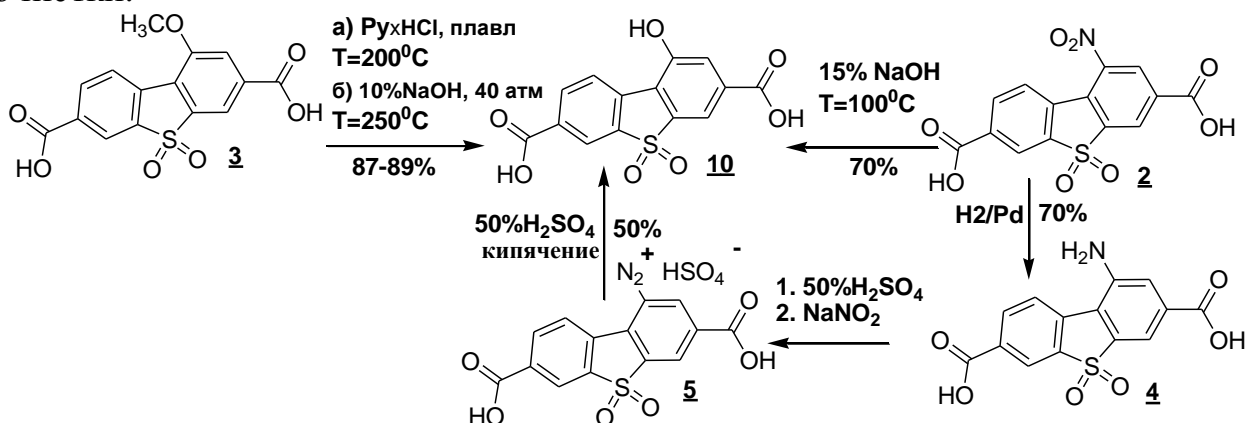
хлорсульфоновой кислотой при кипячении. В обоих случаях выход нитропроизводного **2** составлял 90-92%.

Влияние двух электроноакцепторных карбоксильных групп и сульфогруппы в молекуле соединения **2** существенно облегчило протекание нуклеофильного замещения нитрогруппы в положении 1. Так при нагревании нитропроизводного **2** в диметилсульфоксиде с 3 экв. MeONa и последующим подкислением реакционной смеси соляной кислотой с выходом 75% было получено 1-метоксипроизводное **3**:



Для синтеза 1-гидроксипроизводного **10** было изучено несколько подходов: прямое замещение нитрогруппы; получение алкоксипроизводных с последующим расщеплением простой эфирной связи и трехстадийный синтез через соответствующую соль диазония **5**.

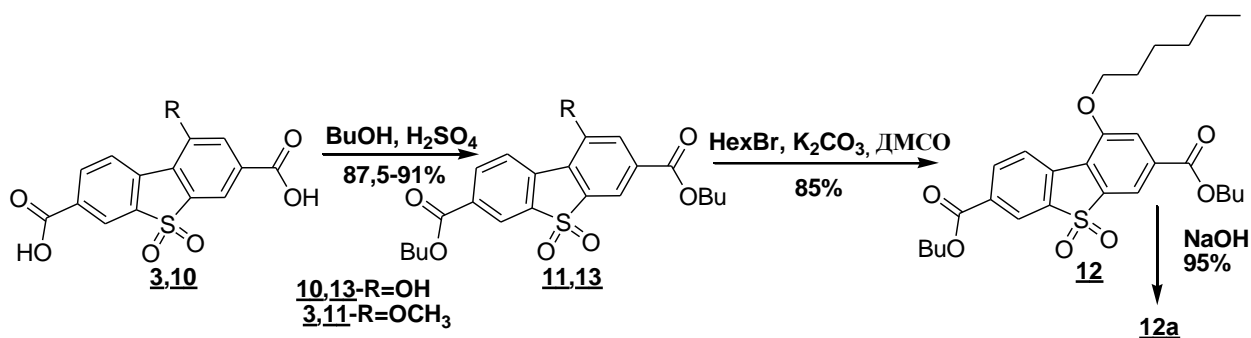
Хорошие результаты были получены при расщеплении простой эфирной связи метоксипроизводного **3** плавлением с пиридин гидрохлоридом и нагреванием в водном растворе щелочи при повышенном давлении. В этих случаях продукт получался с выходом 87-89% и не требовал дополнительной очистки:



1-Алкоксипроизводные дибензотиофена предполагалось использовать в качестве центрального хромофорного фрагмента для получения линейных поли- π -сопряженных соединений – новых люминофоров. С целью повышения растворимости в органических растворителях и снижения температуры плавления было синтезировано гексилоксипроизводное **12**.

Дибутиловые эфиры **11**, **13** получались из соответствующих кислот **3**, **10** нагреванием в бутиловом спирте при кислотном катализе (5% серной кислоты) в течение 8-10 часов. Выходы составляли 87-91%. При алкилировании гидроксигруппы соединения **13** гексилбромидом в безводном диметилсульфоксиде в присутствии избытка карбоната калия при температуре

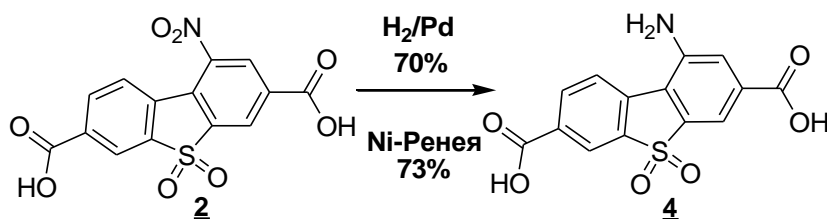
60°C в течение 12 часов образовывалось 1-гексиллоксипроизводное **12** с выходом 85%:



Кислота **12a** была получена с выходом 95% щелочным гидролизом дибутилового эфира **12**, кипячением в 15%-ной водно-спиртовой щелочи в течение 3 часов, с последующим подкислением.

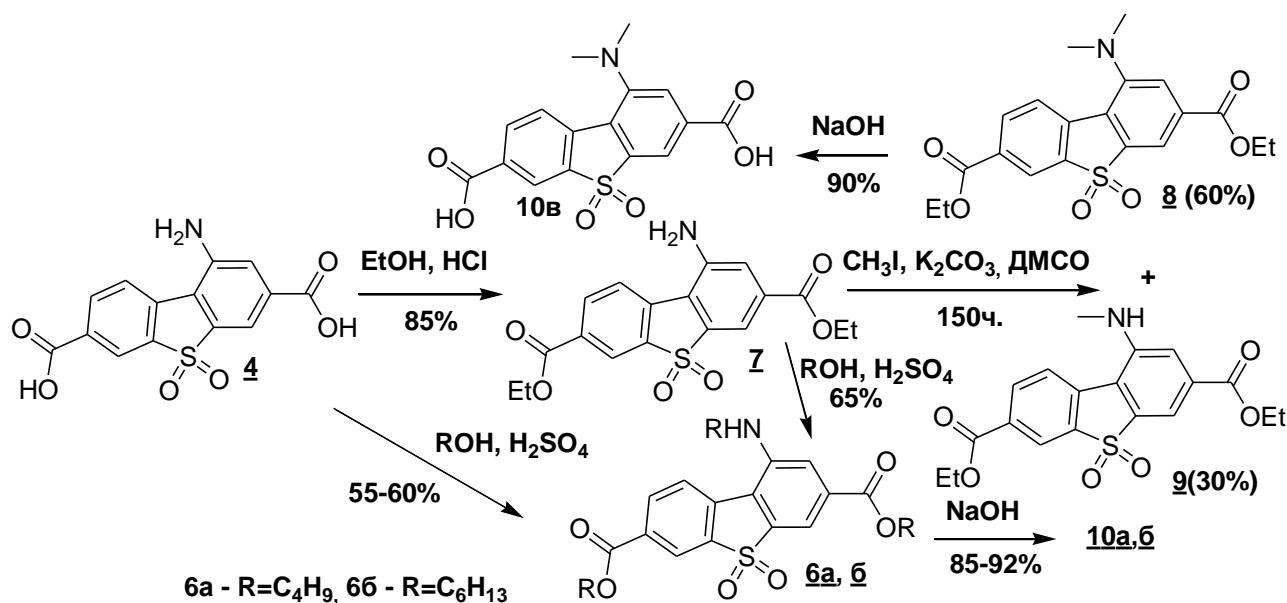
Исследование спектральных характеристик полученных соединений показало, что 1-гидроксипроизводные проявляют ярко выраженный положительный сольватохромный эффект. Полоса испускания соединения **10** претерпевает в полярных растворителях сильный батохромный сдвиг до 150 нм.

2.1.2 Синтез амино- и 1-N-алкиламино-5,5-диоксидибензотиофен-3,7-дикарбоновых кислот и их эфиров. Восстановление нитрогруппы производного **2** действием металлического цинка или олова в соляной кислоте приводило к образованию сложной смеси продуктов и, как следствие, к низким выходам амина **4**. Положительные результаты были получены при восстановлении нитрогруппы соединения **2** двумя способами: восстановлением Pd/C в тетрагидрофуране при температуре 70°C и 10 атм в реакторе для гидрирования при высоком давлении и никелем-Ренея в спирте в присутствии гидразин гидрата при нагревании. В обоих случаях выходы аминопроизводного **4** были удовлетворительными и практически одинаковыми (70% и 73%, соответственно):



В силу особенностей строения соединения **4** аминогруппа имеет низкую нуклеофильность и практически не реагирует с галогеналкилами. Для синтеза N-алкиламинопроизводных использовали алкильные спирты C₄ и C₆. Кипячение в *n*-бутаноле или *n*-гексаноле амина **4** в присутствии серной кислоты в течение 7-8 часов приводило к селективному образованию

1-моноалкиламинопроизводных **6a,б** с выходами 55-60%. Попытки получить N-этиламинопроизводное с использованием в качестве алкилирующего агента этанола при нормальном и повышенном давлении 50 атм и температуре 200°C приводили лишь к этерификации дикислоты **4** и образованию диэтилового диэфира **7** с выходом 90%. Синтез диметиламинопроизводного **8** проводили в две стадии, первоначально получая диэтиловый диэфир **7** кипячением амина **4** в этаноле, насыщенном сухим хлороводородом в течение 12 часов. Алкилирование аминогруппы соединения **7** осуществляли метилом иодистым в диметилсульфоксиде в присутствии избытка карбоната калия. Продолжительность реакции – 150 часов. Целевой продукт **8** образовывался с выходом 60%. Увеличение времени протекания реакции не приводило к увеличению выхода. Повысить выход диметиламинопроизводного **8** до 85% удалось дальнейшим алкилированием монометиламинопроизводного **9**, получающегося наряду с **8** с выходом 30%, после хроматографического разделения продуктов **8** и **9**. Переэтерификация диэтилового эфира **7** обработкой бутанолом в присутствии серной кислоты в течение 10 часов давала дибутиловый эфир **6a**. В этом случае также происходило замещение одного атома водорода аминогруппы на бутильную группу:

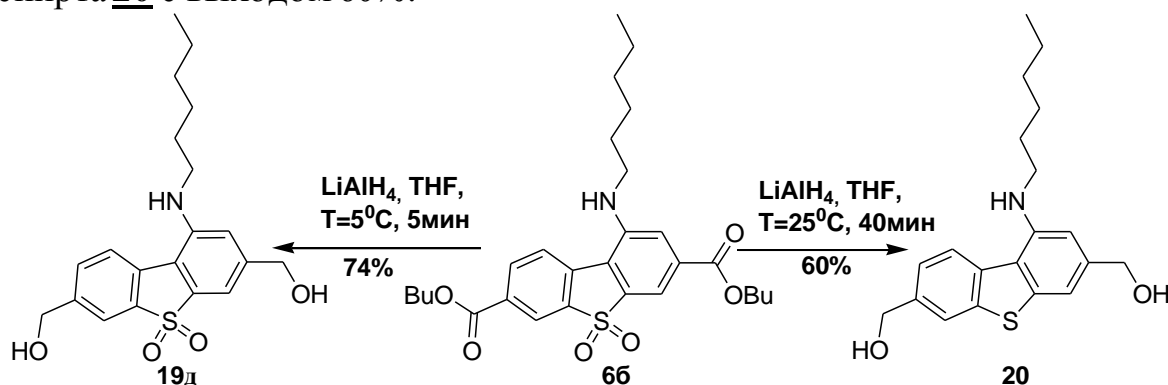


Кислоты **10a-в** были получены щелочным гидролизом сложных эфиров в **6a,б, 8**. Так, кипячением **6a,б, 8** в 15%-ной водно-спиртовой щелочи в течение 3-5 часов и последующим подкислением с выходами 85-92% были выделены дикислоты **10a-в**.

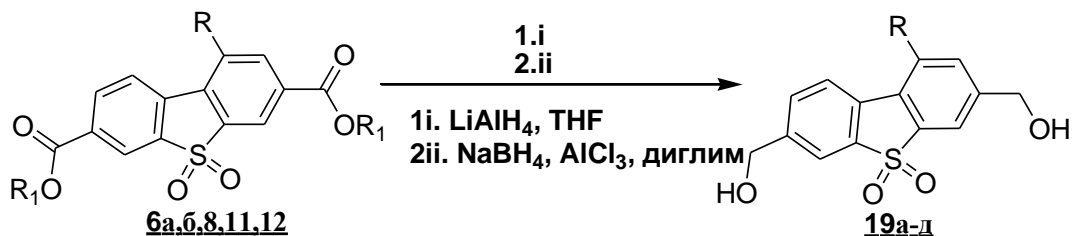
2.1.3 Синтез 1-замещенных-5,5-диоксидибензотиофен-3,7-дикарбальдегидов. Синтез 1-замещенных-5,5-диоксидибензотиофен-3,7-дикарбальдегидов осуществляли в две стадии, включающие восстановление

сложноэфирных групп в положениях 3,7 производных **6а,б, 8, 11, 12** в соответствующие первичные спирты и окисление их с образованием целевых диальдегидов.

Была изучена возможность восстановления сложноэфирных групп соединений **6а,б, 8, 11, 12** такими реагентами, как литий алюмогидрид и боргидрид натрия. Восстановление литий алюмогидридом в тетрагидрофуране диэфиров **11, 12** давало трудноразделяемую смесь продуктов с существенным осмолением. Восстановление соединения **6б** в зависимости от условий проведения реакции приводило к образованию двух продуктов **19д** и **20**. При быстром добавлении раствора **6б** в тетрагидрофуране в охлажденную до 5°C суспензию литий алюмогидрида в тетрагидрофуране в течение 5 минут образовывался с выходом 74% диспирт **19д**. При проведении реакции при комнатной температуре в течение 40 минут происходило восстановление сульфоновой и сложноэфирных групп с образованием дибензотиофенового диспирта **20** с выходом 60%:



В аналогичных условиях были восстановлены диэфиры **6а,б, 8** до N-алкил- и (N,N-диалкил)-1-аминодиспиртов **19в-д**. Выход спиртов **19в-д** не превышал 75%. Следует отметить, что восстановление соединений **11** и **12** натрий боргидридом с алюминий хлоридом в диглиме протекало более мягко без трансформации тиофенового фрагмента, в отличие от восстановления литий алюмогидридом. Соединения с эфирными заместителями в положении С-1 восстанавливались до диспиртов **19а,б** с выходами 90-95%:



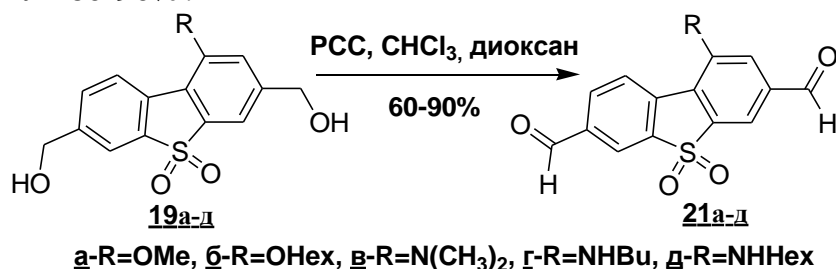
6а-R=NHBu, R₁=Bu; **6б**-R=NHHex, R₁=Hex;

8-R=N(CH₃)₂, R₁=Et; **11**-R=OMe, R₁=Bu;

12-R=OHex, R₁=Bu;

19а-R=OMe, **б**-R=OHex, **в**-R=N(CH₃)₂, **г**-R=NHBu, **д**-R=NHHex.

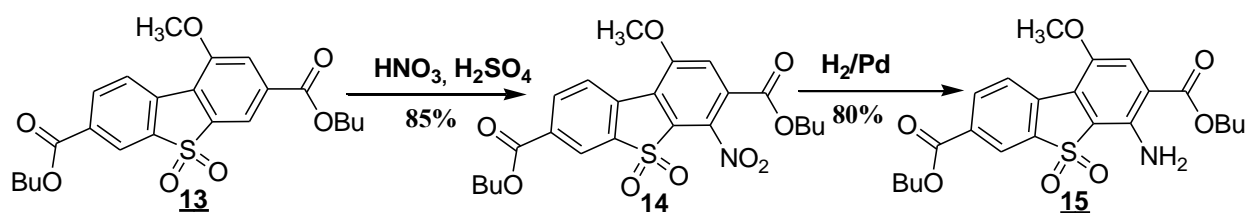
Синтез диальдегидов **21а-д** осуществлялся окислением диспиртов **19а-д** пиридиний хлорхроматом (PCC) в растворе хлороформ-диоксан при комнатной температуре в течение 6-14 часов. Для получения соединения **21а** требовалось большое разбавление реакционной смеси диоксаном, так как образующийся диальдегид **21а** плохо растворим и выпадал из реакционной смеси вместе с соединениями Cr(III), что приводило к уменьшению выхода продукта **21а** при обработке реакционной смеси. Синтез диальдегидов **21в-д** требовал более продолжительного времени реакции (до 14 часов) и дополнительной стадии очистки методом колоночной хроматографии. При этом выходы диформиллов **21а-д** составляли 60-90%:



Таким образом, разработаны простые и эффективные способы получения 1-замещенных дикислот и диальдегидов – основных строительных блоков для дальнейшей функционализации молекулы дибензотиофена.

2.2 Дальнейшая функционализация молекулы 1-метокси-5,5-диоксодибензотиофен-3,7-дикарбоновой кислоты. Дальнейшая функционализация дибензотиофенового цикла является одним из наиболее рациональных путей синтеза новых перспективных соединений с заданными характеристиками. Также интерес представляет раскрытие тиофенового цикла 1-метокси- и 1-нитро-5,5-диоксодибензотиофен-3,7-дикарбоновых кислот с получением замещенных бифенилов и других продуктов.

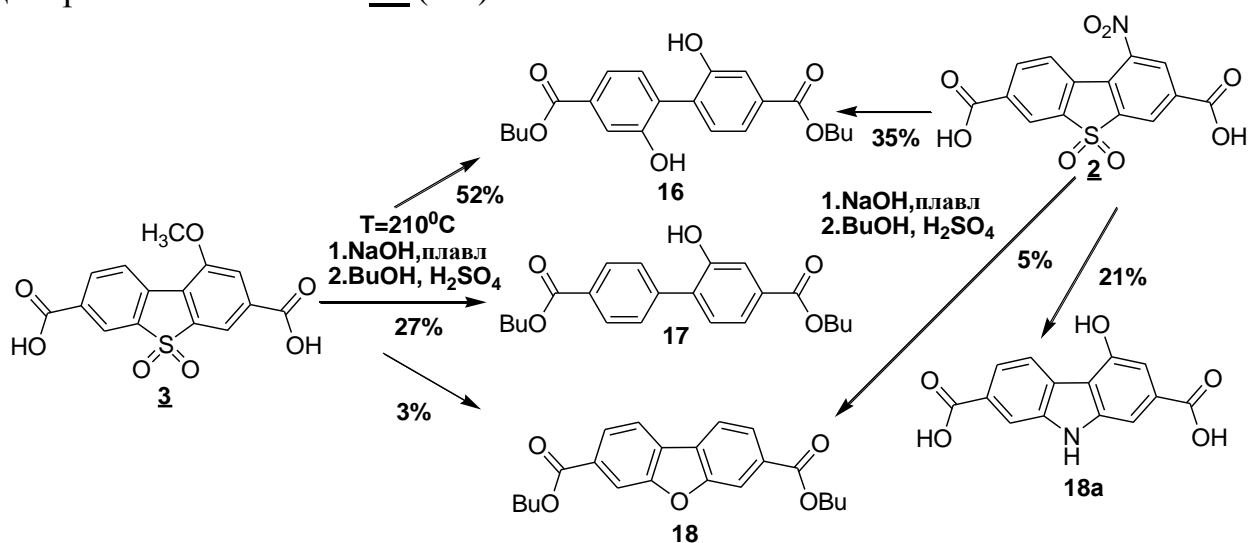
2.2.1 Получение 1,4-дизамещенных 5,5-диоксодибензотиофен-3,7-дикарбоновых кислот. Разработана схема синтеза ранее неизвестных 1,4-дизамещенных 5,5-диоксодибензотиофен-3,7-дикарбоновых кислот дибутиловых эфиров. Было установлено, что дальнейшее нитрование раствора дибутилового эфира **11** нитрирующей смесью при 40°C с выходом 85% приводило к образованию 1-метокси-4-нитро-5,5-диоксо-5H-добензо[*b,d*]тиофен-3,7-дикарбоновой кислоты дибутилового эфира **14**,



который при гидрировании водородом на Pd/C давал с выходом 80% соответствующее аминопроизводное **15**.

Таким образом, разработан эффективный способ получения 1,4-замещенных производных дибензотиофена.

2.2.2 Раскрытие тиофенового цикла производных 5,5-диоксидибензотиофен-3,7-дикарбоновой кислоты. При щелочном плавлении соединения **3** образовывалось три продукта (контроль по ТСХ). Однако из-за их плохой растворимости в органических растворителях смесь продуктов хроматографически разделить не представлялось возможным. С целью хроматографического разделения полученной смеси кислот их переводили в хорошо растворимые дибутиловые эфиры обработкой бутанолом в присутствии серной кислоты. Полученную смесь эфиров разделяли методом колоночной хроматографии. В результате были выделены дибутиловые эфиры: 2,2'-дигидроксибифенил-4,4-дикарбоновой кислоты **16** (выход 52%), 2-гидроксибифенил-4,4-дикарбоновой кислоты **17** (27%) и дибензофуран-3,7-дикарбоновой кислоты **18** (3%):



При аналогичных условиях проведения щелочного плавления были изучены продукты, полученные из нитропроизводного **2**. Было установлено, что как и в случае с метоксипроизводным **3**, образовывались продукты **16** и **18** с выходами 35% и 5%, соответственно. Также был выделен новый продукт – дибутиловый эфир 4-гидроxicарбазол-2,7-дикарбоновой кислоты **18a** с выходом 21%.

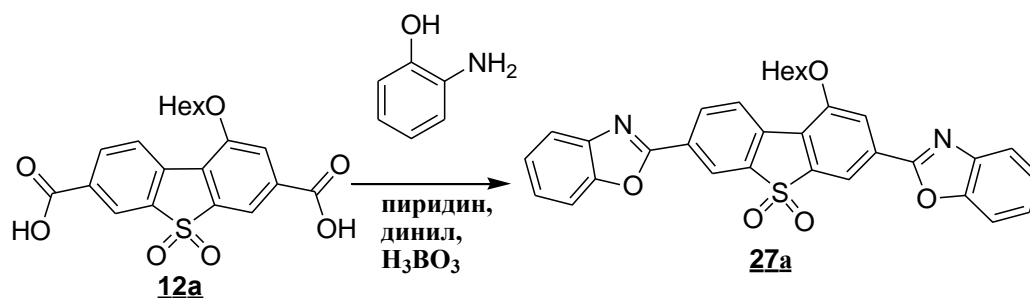
Таким образом, разработаны эффективные способы синтеза из 1-нитро- и метоксидибензотиофенов новых продуктов – дибутиловых эфиров 2,2'-дигидроксибифенил-4,4- и 4-гидроxicарбазол-2,7-дикарбоновых кислот.

2.3 Синтез поли- π -сопряженных 3,7-бис(гетероарил)производных 1-замещенных 5,5-диоксодибензотиофенов. Копланарная трициклическая ароматическая молекула 5,5-диоксодибензотиофен-3,7-дикарбоновой кислоты представляет несомненный интерес в качестве удобного исходного соединения в синтезе линейных молекул с длинной цепью π -сопряжения. Удлинение цепи сопряжения достигалась за счет введения в положения 3 и 7 диоксодибензотиофенового ядра гетероциклических хромофорных фрагментов. Благодаря электронодефицитной природе гетероциклической группировки и группы SO_2 дибензотиофен-5,5-дионового фрагмента такие соединения должны обладать хорошей электронной проводимостью, что очень важно при создании светоиспускающих диодов. Кроме того, плоская конформация дибензотиофенового цикла обеспечивает высокое π -сопряжение по всей молекулярной цепи, что дает основание прогнозировать у таких соединений электролюминесцентные свойства, а наличие дополнительных электронодонорных групп в положении 1 дибензотиофенового ядра окажет существенное влияние на оптические свойства синтезируемых соединений и позволит получить серию эффективных люминофоров, испускающих в широком спектральном диапазоне.

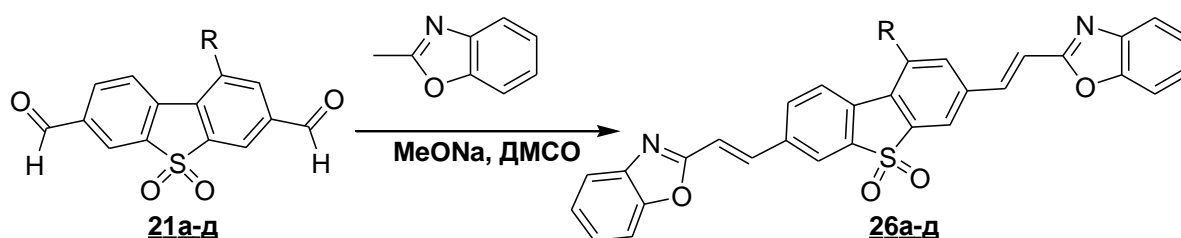
2.3.1 Синтез люминофоров с концевыми бензоксазольными группировками. Большой интерес представляют полисопряженные линейные молекулы, содержащие диоксодибензотиофеновый фрагмент в качестве центрального ядра и бензоксазольные фрагменты в качестве боковых цепей, сопряженных либо непосредственно друг с другом, либо через сопряжение по двойной связи.

Такие соединения получали взаимодействием дикислоты **12a** с 2-аминофенолом и конденсацией дикарбальдегидов **21a-д** с небольшим избытком 2-метилбензоксазола.

В первом случае реакцию проводили кипячением дикислоты **12a** с двумя эквиволями 2-аминофенола в присутствии борной кислоты и пиридина в дифениловом эфире (диниле) при 230°C в течение 10 часов, что с 85% выходом давало бензоксазольное соединение **27a**:



Во втором случае синтез полисопряженных производных, содержащих дибензотиофеновые фрагменты, замещенные в положения 3 и 7 электроакцепторными бензоксазолил-(Е)-этильными группами, осуществляли в одну стадию конденсацией дикарбальдегидов **21а-д** с небольшим избытком 2-метилбензоксазола в ДМСО в присутствии метилата натрия в качестве основания. Наилучшие выходы (81-91%) были получены при проведении реакции в растворе ДМСО при 40-50°C:

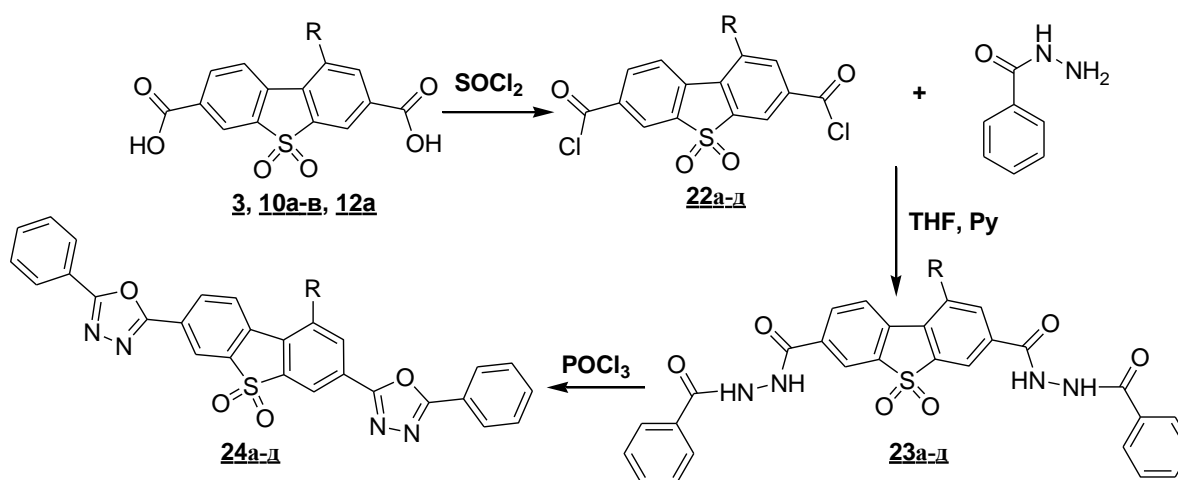


а-R=OMe, **б**-R=ONeX, **в**-R=N(CH₃)₂, **г**-R=NHBu, **д**-R=NHHex

Для синтезированных веществ были определены максимумы длин волн поглощения и флуоресценции. Показано, что все вещества флуоресцируют в сине-голубой и зелено-желтой (428-549 нм) областях видимого спектра.

Следует отметить, что все полученные продукты **26а-д** обладают исключительно (*транс*)-(*транс*)-конфигурацией этильных фрагментов.

2.3.2 Синтез люминофоров с концевыми фенилоксадиазольными группировками. В нашем случае из кислот **3**, **10а-в** и **12а** были получены хлорангидриды **22а-д**, взаимодействие которых с гидразидом бензойной кислоты приводило к образованию производных **23а-д**. Установлено, что для синтеза гидразидов **23а-д** наиболее подходящим методом является конденсация хлорангидридов **22а-д** с гидразидом бензойной кислоты в тетрагидрофуране в



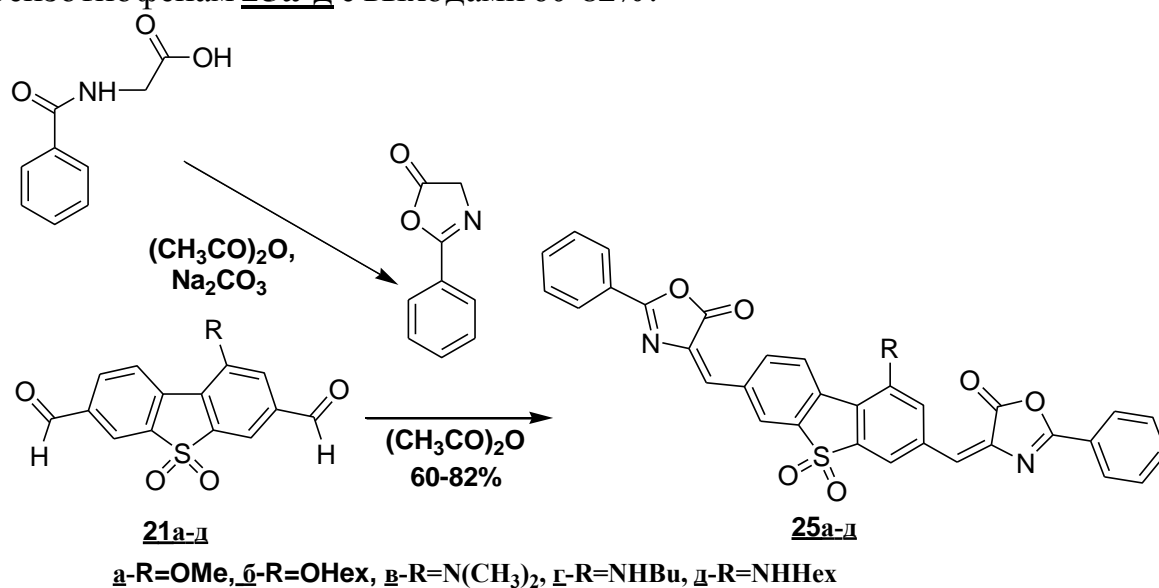
10а-R=NHBu, **10в**-R=NHHex, **10в**-R=N(CH₃)₂
22-24 а-R=OMe, **б**-R=ONeX, **в**-R=N(CH₃)₂, **г**-R=NHBu, **д**-R=NHHex

присутствии пиридина в качестве основания для связывания образующейся в ходе реакции HCl. Реакция протекала при комнатной температуре. Циклизация полученных соединений **23а-д** в POCl₃ приводила к образованию полисопряженных ароматических соединений **24а-д**, содержащих электронодонорные, диоксидибензотиофеновые и фенильные фрагменты, сопряженные через акцепторные 1,3,4-оксадиазольные группы.

После выделения и очистки выходы продуктов **24а-д** составляли 63-85%.

Люминесценция производных **24а-д** наблюдается в сине-фиолетовой области видимого спектра при 409-415 нм.

2.3.3 Синтез люминофоров, содержащих фенилоксазолоновые группировки. С целью получения соединений с зеленой и красной эмиссией была синтезирована другая серия люминофоров, содержащих метилиден-1,3-оксазол-5-оновые фрагменты в цепи сопряжения. Попытки получения азалактонов **25а-д** в условиях классической реакции Эрленмейера-Плехля из гиппуровой кислоты и диальдегидов **21а-д** в присутствии ацетата натрия в уксусном ангидриде давали целевые соединения с низким, менее 30%, выходом. Заметного повышения выхода удалось добиться, проводя конденсацию в два этапа. Реакцию начинали с нагревания гиппуровой кислоты и карбоната натрия в уксусном ангидриде до полного растворения. Затем к раствору 2-фенил-1,3-оксазол-5-она, образовавшемуся на первом этапе, прибавляли диальдегиды **21а-д**, последующая конденсация которых по активированной метиленовой группе в оксазолоне приводила к замещенным дибензотиофенам **25а-д** с выходами 60-82%:



Все синтезированные соединения **25а-д** интенсивно люминесцируют в растворах и твердом состоянии. В зависимости от комбинации и природы заместителей в положении 1, 3 и 7 дибензотиофенового ядра максимум

фотолюминесценции растворов лежит в интервале от 465 до 632 нм, охватывая весь видимый спектральный ряд. Введение электронодонорной алкиламинной группировки в положение 1 дибензотиофенового фрагмента вызывает смещение максимума люминесценции в длинноволновую область и резкий рост величины Стоксова сдвига, который в случае соединения **25д** достигает аномально большого значения – 208 нм. Кроме того, аминокпроизводные **25в-г** демонстрируют сильный сольватохромный эффект, и при замене толуола на высоко полярный диметилформамид наблюдается батохромное смещение максимума люминесценции (более чем на 50 нм) 524-632 нм.

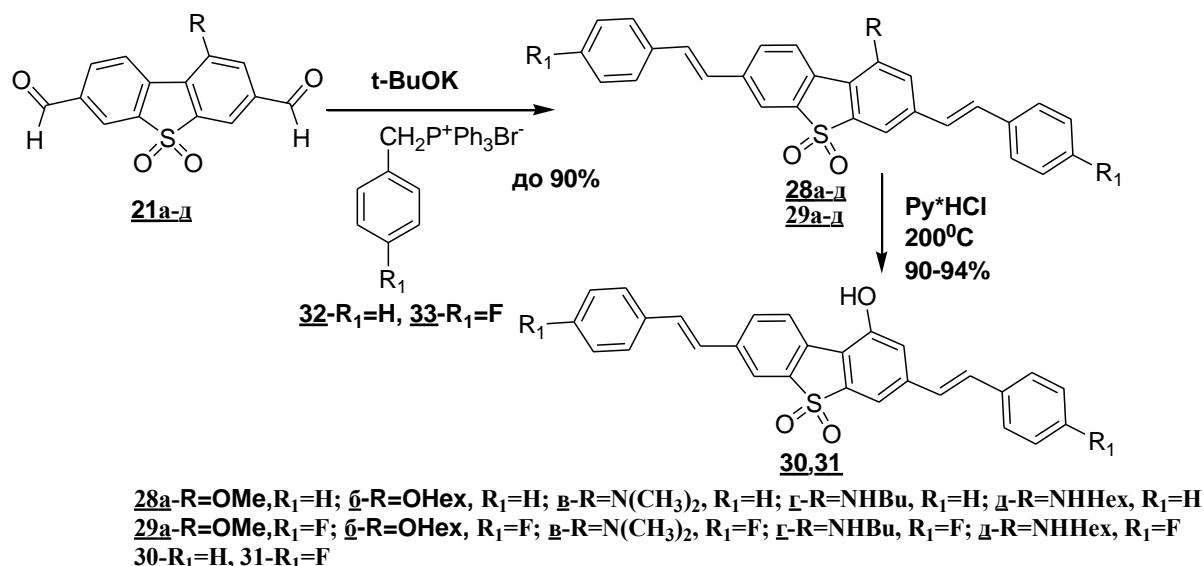
Таким образом, получены новые поли- π -сопряженные бис(гетероарильные)производные 1-замещенных 5,5-диоксидибензотиофенов различного типа: замещенных бензоксазол-ил-(Е)-этильными, фенилоксазолоновыми и фенилоксадиазольными группами; изучены спектральные характеристики.

2.4 Синтез люминофоров, содержащих арил-(Е)-этильный фрагмент в боковой цепи. В последнее время проявляется интерес к фениленвиниленовым соединениям, содержащим в качестве концевых групп фенильные и трифениламинные фрагменты. Такие соединения обладают двухфотонной абсорбцией и являются перспективными компонентами в композициях для светоиспускающих слоев. В связи с этим представляет интерес и синтез продуктов, имеющих в цепи сопряжения 1-замещенный дибензотиофеновый фрагмент.

2.4.1 Синтез люминофоров, содержащих концевые 2-этилфенильные и 2-этилтрифениламинные группировки. С целью разработки стереоселективного синтеза 1-замещенных дибензотиофенов, содержащих этилфенильные группировки, было изучено взаимодействие дикарбальдегидов **21а-д** с трифенилфосфониевыми солями **32** и **33** в присутствии *трет*-бутилата калия при комнатной температуре (реакция Виттига).

Так, получение илидов из солей **32** и **33** проводили действием *трет*-бутилата калия на суспензию соответствующего бензилтрифенилфосфоний хлорида в тетрагидрофуране, после чего к полученным илидам прибавляли растворы диальдегидов **21а-д** в тетрагидрофуране, получая таким образом соединения **28а-д** и **29а-д**. Особенностью проведенных превращений является высокая стереоселективность реакции олефинирования. В качестве единственного продукта с выходом до 90% были выделены соединения **28а-д** и **29а-д**, имеющие (Е)-конфигурацию двойных связей. Химические сдвиги этильных фрагментов в ^1H ЯМР спектрах соединений **28а-д** проявляются при

7.30-7.33 (д) и 7.53-7.58 (д) м.д. с константами спин-спинового взаимодействия, равными 16.0-16.5 Гц. Во фторсодержащих продуктах **29а-д** имеются сигналы всех 4Н этенильных групп при 7.31-7.38 (д), 7.32-7.39 (д), 7.51-7.58 (д) и 7.55-7.58 (д) м.д. с константами 16.0-16.5 Гц, что полностью подтверждает (Е)-конфигурацию двойных связей.



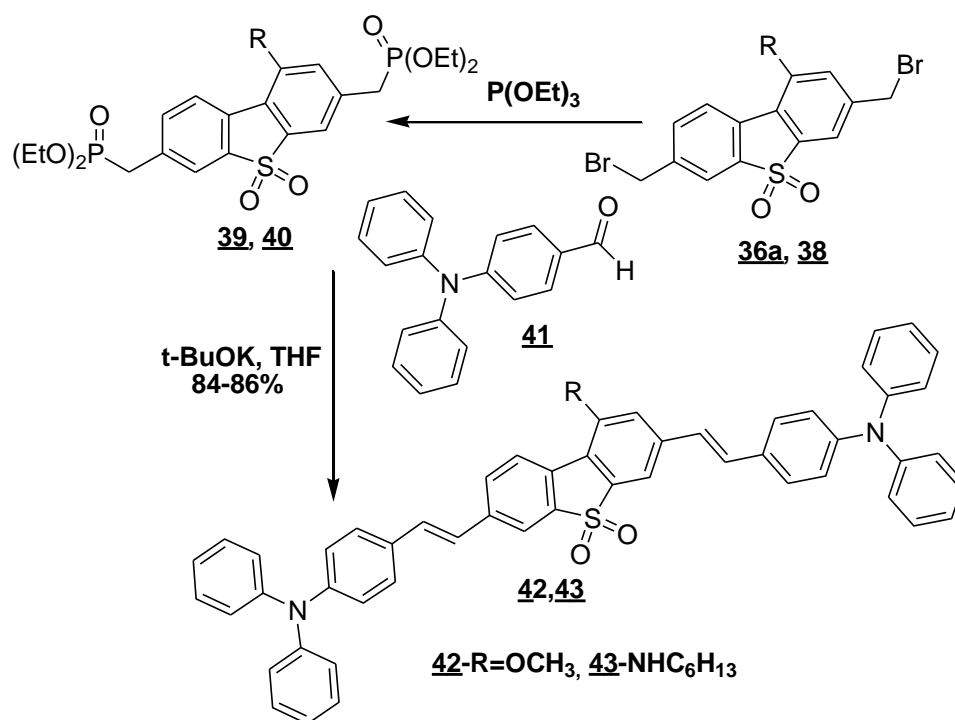
Гидроксипроизводные **30** и **31** получали плавлением алкоксипроизводных **28а,б** и **29а,б** в пиридин гидрохлориде с выходом 90-94%.

Люминесценция производных **28а-д**, **29а-д**, **30** и **31** наблюдается в синей области видимого спектра, от 443 до 476 нм.

Наличие в цепи сопряжения трифениламиновых группировок и дибензотиофенового ядра дает основание прогнозировать у таких соединений смещение люминесценции в длинноволновую область и появление сольватохромного эффекта.

Получить такого рода соединения по реакции Виттига не представлялось возможным из-за большой склонности к окислительным реакциям соединения **41**. Единственным доступным способом получения таких олефинов оказалась реакция Виттига-Хорнера, заключающаяся во взаимодействии карбонильных соединений с диалкиловыми эфирами алкилфосфоновых кислот в присутствии сильных оснований.

Бромметильные производные **36а**, **38** реагировали с триэтилфосфитом с образованием фосфонатов 1-замещенных дибензотиофенов **39**, **40**, которые легко вступали в реакцию с дифениламинобензальдегидом **41** в присутствии *трет*-бутилата калия в тетрагидрофуране с образованием конечных олефинов **42**, **43**. Хочется отметить, что реакция полностью протекала в течение 10 минут. Выходы конечных олефинов составляли 88-90%:



Оба полученных соединения обладают (E)-(транс)-конфигурацией этильных фрагментов, что хорошо видно на ¹H ЯМР спектрах. Сигналы протонов двойных связей расположены при 6.98-6.99 (д) и 7.15-7.17 м.д (д) и имеют большие константы спин-спинового взаимодействия (J=16.0-16.5 Гц).

Люминесцентные свойства дибензотиофеновых красителей **42** и **43** подвержены влиянию как электронодонорных заместителей в положении 1, так и влиянию электроноакцепторного заместителя SO₂ в дибензотиофене. Также сильное влияние оказывает удлинение цепи сопряжения, что в итоге приводит к сильному bathochromному смещению максимумов люминесценции на 57 и 56 нм (толуол 525, 533 нм), соответственно, в сравнении с соединениями **28а-д**. Стоит заметить, что введение в цепь сопряжения трифениламинового фрагмента приводит к появлению сильного положительного сольватохромного эффекта, проявляющегося в смещении спектров люминесценции в красную область видимого спектра (ДМФА 578, 618 нм).

Таким образом, получены поли-π-сопряженные производные 1-замещенных 5,5-диоксидибензотиофенов, содержащих фенил-(E)-этильные и (N,N-дифениламино)фенил-(E)-этильные фрагменты в боковой цепи, и изучены их спектральные характеристики.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Предложены препаративные методы синтеза 1-замещенных (гидрокси-, алкокси-, amino-, алкиламино-, диалкиламино-) производных 5,5-диоксодибензотиофен-3,7-дикарбоновой кислоты – удобных интермедиатов для получения разнообразных 3,7-дизамещенных поли- π -сопряженных производных дибензотиофена, перспективных люминофоров широкого спектра излучения [1, 2, 4, 6, 8, 9, 14, 18].

2. Предложен эффективный метод синтеза ранее не описанных 2,2'-дигидроксибифенил-4,4'- и 4-гидроксикарбазол-2,7-дикарбоновых кислот щелочным раскрытием тиофенового цикла 1-замещенных 5,5-диоксодибензотиофен-3,7-дикарбоновых кислот [5, 6, 7, 9, 13].

3. Реализованы синтетические подходы, позволившие получить ряд новых линейных поли- π -сопряженных 3,7-бис(гетероарил)производных 1-замещенных 5,5-диоксодибензотиофенов различного типа: замещенных бензоксазол-ил-(E)-этенильными, фенилоксазолоновыми и фенилоксадиазольными группами, изучены спектральные характеристики и возможности использования их в качестве люминофоров широкого спектра излучения от 410 до 630 нм [1, 3, 11, 12, 15, 16, 17].

4. Разработан стереоселективный синтез новых поли- π -сопряженных производных 1-замещенных 5,5-диоксодибензотиофенов, содержащих арил-(E)-этенильный фрагмент в боковой цепи, олефинированием по Виттигу соответствующих 3,7-диформилпроизводных 5,5-диоксодибензотиофенов и реакцией 3,7-дифосфонатов 1-замещенных 5,5-диоксодибензотиофенов с дифениламинобензальдегидом [1, 2, 10, 16, 18].

Рекомендации по практическому использованию результатов

Разработанные в данном исследовании эффективные методы синтеза 1-замещенных дибензотиофенов, полученных из отечественного сырья – 4,4'-диметилового эфира бифенилдикарбоной кислоты, позволят получать новые малодоступные соединения с широким спектром применения. Так, полученные конечные люминофоры могут использоваться в полиграфической промышленности в качестве люминесцентных веществ для придания степеней защиты в ценных бумагах и акцизах.

Наличие в молекулах красителей сульфоновой группировки придает соединениям повышенную фото- и термостабильность, что положительно может сказаться на характеристиках светоиспускающих OLED матриц

приборов отображения информации и осветительных устройств, получаемых с их использованием.

1-Гидрокси-5,5-диоксодибензотиофен-3,7-дикарбоновой кислоты дибутиловый эфир, проявляющий сильный сольватохромный эффект, может быть использован в качестве люминесцентного индикатора для определения содержания воды в апротонных растворителях.

Реакция раскрытия дибензотиофенового фрагмента дает возможность получать ранее не описанные дибутиловые эфиры 2,2-дигидрокси-бифенилдикарбоновой и 4-гидроксикарбазол-2,7-дикарбоновой кислот простым способом для дальнейших исследований люминесцентных и фармакологических свойств.

Синтезированные в работе 1-алкоксипроизводные дибензотиофена являются ключевыми полупродуктами в синтезе бис-четвертичных аммониевых солей 5,5-диоксодидензотиофена, проявляющих фунгицидную активность.

Список публикаций соискателя

Статьи в рецензируемых журналах:

1. Synthesis of new polyconjugated molecules with biphenyl, dibenzothiophene, carbazole and phenanthrene units / Vyacheslav K. Olkhovik, Dmitrii A. Vasilevskii, Andrei A. Pap, Galina V. Kalechyts, Yurii V. Matveienko, Andrei G. Baran, Nikolay A. Halinowski, **Vitalii G. Petushok** // ARKIVOC. – 2008. – Vol. IX. – Issue in Honor of Prof. Oleg Kulinkovich. – P. 69–93.

2. **Петушок, В.Г.** Синтез и спектральные свойства люминофоров на основе 1-замещенных дибензотиофен-бис-фенилэтиленов. / В.Г. Петушок // Молодежь в науке – 2007: прил. к журн. «Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі». В 4 ч. Ч. 3 Серия физико-математических наук, серия физико-технических наук, серия химических наук. / редкол. серии физ.-мат. наук: С.В. Абламейко (гл. ред.), Н.М. Олехнович [и др.]; редкол. серии физ.-техн. наук: С.А. Астапчик (зам. гл. ред.), В.Л. Драгун [и др.]; редкол. серии хим. наук: Н.П. Крутько (гл. ред.), Ф.А. Лахвич [и др.]. – Минск: Белорус. наука, 2008. – С 302–305.

3. Новые люминесцентные красители ряда 1,3,7-замещенных дибензотиофен-5,5-дионов / В.К. Ольховик, **В.Г. Петушок**, Г.В. Калечиц, А.В. Барановский // Журнал органической химии. – 2011. – Том 47. – Вып. 11. – С. 1722–1726.

4. Синтез и фунгицидная активность четвертичных аммониевых солей 1,3,7-замещенных дибензотиофен-5,5-дионов / Д.А. Василевский, **В.Г. Петушок**, Г.В. Калечиц, Р.А. Желдакова, В.К. Ольховик // Журнал общей химии. – 2013. – Том 83 (145). – Вып. 9. – С. 1476–1480.

5. **Петушок, В.Г.** Синтез производных 2,2'-дигидроксибифенила / В.Г. Петушок, В.К. Ольховик, Г.В. Калечиц // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2016. – №4. – С. 60–64.

6. Новые сольватохромные красители ряда дибензотиофен-5,5-диона / **В.Г. Петушок**, В.К. Ольховик, Г.В. Калечиц, Ал.А. Муравский, И.И. Рушнова // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2017. – №1. – С. 73 – 81.

Тезисы докладов:

7. **Петушок, В.Г.** Синтез ароматических гидроксикислот / В.Г. Петушок, В.К. Ольховик // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: тезисы докладов XVIII Международной научно-технической конференции «Реактив-2005», Минск, 18–21 октября 2005 г. / Институт химии новых материалов НАН Беларуси. – Минск-Уфа: БГТУ, 2005. – С. 36.

8. Пероксиды на основе производных 4,4'-бифенилкарбоновой кислоты – новые структурирующие агенты полиэтилена / А.П. Ювченко, Е.А. Дикусар, В.В. Яценко, В.К. Ольховик, **В.Г. Петушок** // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: тезисы докладов XVIII Международной научно-технической конференции «Реактив-2005», Минск, 18–21 октября 2005 г. / Институт химии новых материалов НАН Беларуси. – Минск-Уфа: БГТУ, 2005. – С. 82.

9. Ольховик, В.К. Синтез замещенных 5,5'-диоксидибензотиофен-3,7-дикарбоновых кислот и их спектральные свойства / В.К. Ольховик, **В.Г. Петушок**, Ю.К. Михайловский // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: Материалы XIX Международной научно-технической конференции «Реактив-2006», Уфа, 2–4 октября 2006 г. – Уфа: изд-во «Реактив», 2006. – С. 73–75.

10. Ольховик, В.К. Новые полисопряженные люминофоры на основе замещенных дибензотиофенов / В.К. Ольховик, **В.Г. Петушок** // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: тезисы докладов XX Международной научно-технической конференции «Реактив-2007», Минск, 2–4 октября 2007 г. / Институт химии новых материалов НАН Беларуси. – Минск, 2007. – С. 62.

11. **Петушок, В.Г.** Синтез и спектральные характеристики бисбензоксазол-2-илэтинильных производных 1-замещенных 5,5-диоксидибензотиофенов / В.Г. Петушок, В.К. Ольховик // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: Материалы XXI Международной научно-технической конференции «Реактив-2008», Уфа, 14–16 октября 2008 г. – Уфа: изд-во «Реактив», 2008. – С. 40–41.

12. **Петушок, В.Г.** Новые люминофоры, содержащие дибензотиофеновое ядро / В.Г. Петушок, В.К. Ольховик // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: тезисы докладов XXII Международной научно-технической конференции «Реактив-2009», Уфа, 23–25 ноября 2009 г. – Уфа: изд-во «Реактив», 2009. – С. 61–63.

13. Синтез и фунгицидная активность четвертичных аммониевых солей на основе замещенных бифенилов / В.К. Ольховик, Д.А. Василевский, Ю.В. Матвеев, **В.Г. Петушок**, Р.А. Желдакова, В.В. Лысак // Научно-практическая конференция “Биологически активные вещества: фундаментальные и прикладные вопросы получения и применения”. – Киев, 2009. – С. 137.

14. Синтез и биологическая активность четвертичных солей аммония содержащих 1-замещенный 5,5-диоксодибензотиофеновый фрагмент / **В.Г. Петушок**, В.К. Ольховик, Р.А. Желдакова, Г.В. Калечиц // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: тезисы докладов XXIII Международной научно-технической конференции «Реактив-2010», Минск, 27–29 октября 2010 г. / Институт химии новых материалов НАН Беларуси. – Минск, 2010. – С. 70.

15. **Петушок, В.Г.** Новые люминофоры на основе дибензотиофен-5,5-диона / В.Г. Петушок, В.К. Ольховик // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: тезисы докладов XXIII Международной научно-технической конференции «Реактив-2010», Минск, 27–29 октября 2010 г. / Институт химии новых материалов НАН Беларуси. – Минск. – 2010. – С. 82.

16. **Петушок, В.Г.** Сольватохромные красители на основе дибензотиофен-5,5-диона / В.Г. Петушок, В.К. Ольховик // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 4 т. Т. 2 Химия и технология материалов, включая наноматериалы, Волгоград, 25–30 сентября 2011 г. – Волгоград, 2011. – Том 2.– С. 501.

Патенты:

17. Полисопряженные соединения дибензопроизводных пятичленных гетероциклов и способ их получения: пат. 13262 С1 Респ. Беларусь: МПК: С07D 263/00, С07D 209/00, С07D 333/00, С09К 11/06 / В.К. Ольховик, Г.В. Калечиц, А.Г. Баран, В.Г. Петушок; дата публ.: 30.06.2010.

18. Бис-четвертичные аммониевые соли 5,5'-диоксодибензотиофенов, проявляющие фунгицидную активность: пат. 16047 С1 Респ. Беларусь: МПК: А01Р 3/00, С07D 333/76, А01N 33/02 / В.К. Ольховик, Р.А. Желдакова, В.В. Лысак., Д.А. Василевский, Г.В. Калечиц, В.Г. Петушок; дата публ.: 30.06.2012.

РЕЗЮМЕ

Петушок
Виталий Геннадьевич

Синтез и люминесцентные свойства замещенных дибензотиофенов

Ключевые слова: *дибензотиофены, люминесценция, дикарбоновые кислоты, синтез, реакция Виттига, полисопряженные соединения, замещенные.*

Цель работы: разработка методов синтеза новых фото- и термостабильных полисопряженных производных 5,5-диоксодибензотиофена, гетероциклический фрагмент которых выступает как центральное ядро полисопряженной системы, люминесцирующей в широком спектре излучения от 410 до 630 нм.

Объекты исследования: замещенные дибензотиофены.

Методы исследования: современные методы органического синтеза, 1D и 2D ЯМР-, ИК-, УФ-спектроскопия, масс-спектроскопия, элементный анализ.

Полученные результаты и их новизна: Разработаны эффективные способы получения 1-замещенных (алкокси-, гидрокси-, моно- и диалкиламино-) 5,5-диоксодибензотиофен-3,7-дикарбоновых кислот и 1-замещенных (алкокси-, гидрокси-, моно- и диалкиламино-) 5,5-диоксодибензотиофен-3,7-дикарбальдегидов из отечественного сырья. Предложены новые подходы к методам синтеза на их основе серий люминофоров, содержащих фрагменты 5,5-диоксодибензотиофена, а также бензоксазолильные, бензоксазолил-(E)-этенильные, фенил-1,3,4-оксадиазолильные, 4-фенилоксазолоновые, фенил-(E)-этенильные и (N,N-дифенил-амино)фенил-(E)-этенильные группы, изучены их спектральные характеристики. Разработаны методы синтеза других классов соединений (гидроксибифенилов, дигидроксибифенилов и замещенных карбазолов) из 1-замещенных 5,5-диоксодибензотиофенов и введения дополнительной функциональности в молекулу дибутилового эфира 1-метокси-5,5-диоксодибензотиофен-3,7-дикарбоновой кислоты в положение заместителя 4 дибензотиофена.

Область применения: химия гетероциклических соединений.

SUMMARY

Petushok
Vitaly Gennadevich

Synthesis and luminescent properties of substituted dibenzothiophens

Keywords: *dibenzothiophens, luminescence, dicarbonic acids, synthesis, Wittig reaction, polyconjugated, substituted.*

The aims of study: Development of methods for the synthesis of new photo and thermostable polyconjugated derivatives of 5,5-dibenzothiophene, which heterocyclic fragment act as central core of polyconjugated system, luminescent in a wide emission spectral range from 410 to 630 nm.

The objects of the research: substituted dibenzothiophens.

Methods of investigation: modern methods of preparative organic synthesis, 1D and 2D-NMR, IR-, UV-spectroscopy, mass spectrometry, elemental analysis.

Obtained methods and their novelty: The effective synthesis of 1-substituted (alkoxy-, hydroxy-, mono- and dialkylamino-) 5,5-dioxodibenzothiophene-3,7-dicarbonic acids and 1-substituted (alkoxy-, hydroxy-, mono- and dialkylamino-) 5,5-dioxodibenzothiophene-3,7-dialdehydes from domestic raw materials has been developed. New approaches methods of synthesis on their basis of series luminescence dyes which contains fragments of 5,5-dioxodibenzothiophene, and also benzoxazole, benzoxazole-(E)-ethenyl, phenyl-1,3,4-oxadiazole, 4-phenyloxazolone, phenyl-(E)-ethenyl and (N,N-diphenyl-amino)phenyl-(E)-ethenyl groups and research spectral characteristics. Methods of synthesis other classes compounds (hydroxybiphenyl, dihydroxybiphenyl, and substituted carbazole) from 1-substituted 5,5-dioxodibenzothiophenes and introduction of additional functionality into molecule of dibutyl ether 1-methoxy-5,5-dioxodibenzothiophene-3,7-dicarbonic acid to the position 4 of substitution dibenzothiophene has been developed.

Fields of application: chemistry of heterocyclic compounds.

РЭЗІЮМЭ

Пятушок
Віталь Генадзьевіч

Сінтэз і люмінесцэнтныя ўласцівасці замешчаных дыбензатыяфенаў

Ключавыя словы: дыбензатыяфены, люмінесцэнцыя, дыкарбонавыя кіслоты, сінтэз, рэакцыя Віціга, поліспалучаныя злучэнні, замешчаныя.

Мэта працы: распрацоўка метадаў сінтэзу новых фота і тэрмастабільных поліспалучаных вытворных 5,5-дыбензатыяфена, гетэрацыклічны фрагмент якіх выступае, як цэнтральнае ядро поліспалучанай сістэмы, якая люмінесцыруе ў шырокім спектры выпраменьвання ад 410 да 630 нм.

Аб'екты даследавання: замешчаныя дыбензатыяфены.

Метады даследавання: сучасныя метады арганічнага сінтэзу, 1D і 2D ЯМР-, ВК-, УФ-спектраскапія, мас-спектраскапія, элементны аналіз.

Атрыманыя вынікі і іх навізна: Распрацаваны эфектыўныя спосабы атрымання 1-замешчаных (алкоксі-, гідроксі-, мона- і дыалкіламіна-) 5,5-дыоксидадыбензатыяфен-3,7-дыкарбонавых кіслот і 1-замешчаных (алкоксі-, гідраксі-, мона- і дыалкіламіна-) 5,5-дыоксидадыбензатыяфен-3,7-дыкарбальдэгідаў з айчыннай сыравіны. Прапанаваны новыя падыходы да метадаў сінтэзу і на іх аснове атрымана серыя люмінафораў, якія змяшчаюць фрагменты 5,5-дыоксидадыбензатыяфена, а таксама бензаксазольныя, бензаксазіл-(E)-этэнільныя, феніл-1,3,4-оксидаізазоланыя, 4-фенілоксазалонавыя, феніл-(E)-этэнільныя і (N,N-дыфеніламіна)феніл-(E)-этэнільныя групы і вивученне іх спектральных характарыстык. Распрацаваны метады сінтэзу іншых груп злучэнняў (гідроксібіфенілаў, дыгідроксібіфенілаў і замешчаных карбазолаў) з 1-замешчаных 5,5-дыбензатыяфенаў і ўвядзення дадатковай функцыянальнасці ў малекулу дыбутылавага эфира 1-метоксі-5,5-дыоксидадыбензатыяфен-3,7-дыкарбонавай кіслаты ў становішча замяшчальніка 4, дыбензатыяфенавага фрагмента.

Галіна выкроставання: хімія гетэрацыклічных злучэнняў.