

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ  
Государственное научное учреждение  
«ИНСТИТУТ БИООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ»

УДК 535.37 + 547.51 + 547.52 + 547.539.1  
547.677 + 547.787.31 + 547.622

ГАЛИНОВСКИЙ НИКОЛАЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**СИНТЕЗ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ПОЛИСОПРЯЖЕННЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ 2- И 2,2'-ЗАМЕЩЁННЫХ БИФЕНИЛОВ**

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

по специальности 02.00.03 «Органическая химия»

Минск, 2019

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

Научный руководитель: **Ольховик Вячеслав Константинович**, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории органических композиционных материалов Государственного научного учреждения «Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси»

Официальные оппоненты: **Жабинский Владимир Николаевич**, доктор химических наук, доцент, член-корреспондент, главный научный сотрудник лаборатории химии стероидов Государственного научного учреждения «Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси»

**Безбородов Владимир Степанович**, доктор химических наук, доцент, профессор кафедры органической химии Учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

Оппонирующая организация: Государственное научное учреждение Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси»

Защита состоится «28» мая 2019 г. в 10<sup>00</sup> на заседании Совета по защите диссертаций Д 01.21.01 при Государственном научном учреждении «Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси» по адресу: 220141, г. Минск, ул. Академика В. Ф. Купревича, 5/2, в зале заседаний Ученого Совета, e-mail: litvin@iboch.by, тел. +375173698615.

С диссертацией можно ознакомиться в Государственном учреждении «Центральная научная библиотека имени Якуба Коласа Национальной академии наук Беларуси», г. Минск, ул. Сурганова, 15.

Автореферат разослан «25» апреля 2019 г.

Ученый секретарь  
совета по защите диссертаций Д 01.21.01  
доктор химических наук

Р.П. Литвиновская

## ВВЕДЕНИЕ

Первые работы по электролюминесценции органических веществ относятся к середине XX века. Электролюминесцентные устройства, основанные на  $\pi$ -сопряженных полимерах и олигомерах в качестве светоиспускающих слоев, активно изучаются с середины 90-х годов. В первую очередь это связано с возможностью создания принципиально новых средств отображения информации – экранов малой толщины с практически неограниченными размерами. Присуждение в 2000 г. Нобелевской премии Алану Хигеру, Алану Мак-Диармиду и Хидеки Сиракава за “открытие и развитие области электропроводящих полимеров” активизировало исследования в этой сфере, и за короткий срок был достигнут большой прогресс в разработке высокоэффективных органических светодиодов.

Преимущество применения органических электролюминесцентных материалов (ОЭМ), в качестве светоизлучающих слоев органических светодиодов обусловлено низким рабочим напряжением, быстрым временем отклика, высоким КПД, а также возможностью люминесцировать во всем диапазоне видимого излучения. В большинстве случаев люминесцентные соединения представляют собой протяженную  $\pi$ -сопряженную систему, включающую хромофорные группировки и обладающую хорошей электронной или дырочной проводимостью. Такие свойства обеспечиваются путем включения в структуру соединения различных функциональных групп и заместителей.

На основе ОЭМ создаются экономичные нетрадиционные источники освещения и сверхтонкие дисплеи, и потребность в их разработке и усовершенствовании возрастает. В настоящее время разработка новых электролюминесцентных материалов ведется по двум основным направлениям: синтез сопряженных полимерных систем, таких как поли-*para*-фениленвинилен, поли-*para*-фенилен и политиофен, а также синтез их короткоцепочечных аналогов. В этой связи разработка эффективных методов получения новых короткоцепочечных аналогов полифениленвиниленов и изучение влияния их структуры на люминесцентные свойства являются актуальными.

В диссертационной работе представлены результаты по разработке методов, позволяющих получать сложные полисопряженные соединения из относительно простых исходных веществ. Синтезированные фениленвиниленовые производные бифенила могут представлять интерес в качестве эмиссионных слоев в светоиспускающих диодах.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Связь работы с крупными научными программами и темами.** Тема диссертации соответствует приоритетным направлениям фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь на 2016-2020 гг. (раздел 5 – химические технологии, нефтехимия: производство новых химических продуктов; технологии нефтедобычи, нефтепереработки и нефтехимии), а также приоритетным направлениям научной деятельности в Республике Беларусь на 2016-2020 гг. (раздел 2 «Химический синтез и продукты»). Диссертационная работа является частью плановых исследований лаборатории полисопряженных органических соединений ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси», выполненных в рамках ГППИ «Полимерные материалы и технологии», задание 3.10 «Разработка электроактивных материалов на основе органических композитов (2006-2010 гг., № гос. рег. 20062331), ГПНИ «Функциональные и машиностроительные материалы, наноматериалы» (2011-2015 гг.), задание 1.12 «Разработка и исследование оптических свойств кристаллических и молекулярных структур на основе ультрадисперсных порошков оксида урана, жидкокристаллических соединений с большой оптической анизотропией, пенополиуретанов и полиметиновых красителей с наноразмерными структурными фрагментами, а также фотоориентируемых сред и визуализаторов ионизирующего излучения» (№ гос. рег. 20111762); задание 1.27 «Молекулярно ориентированные пленки на основе линейных полисопряженных органических соединений» (№ гос. рег. 20141740).

**Цель и задачи исследования.** Цель диссертационной работы – разработка методов синтеза новых поли- $\pi$ -сопряженных соединений, обладающих люминесцентными свойствами, на основе 2- и 2,2'-замещенных бифенилов. Поставленная цель достигалась решением следующих задач:

■ разработать методы синтеза -

- 2-гексилокси-, 2-амино-, 2,2'-диамино-, 2-фтор-, 2,2'-дифтор- и 2-йод-1,1'-бифенилов, функционализированных в положениях C4 и C4';

- бифенил-4,4'-дикарбоновых кислот и бифенил-4,4'-дикарбальдегидов, содержащих электронодонорные диметиламино и дифениламино группы в положении C2, C2';

- двойных солей Виттига - 2- и 2,2'-замещенных ([1,1'-бифенил]-4,4'-диил)бис(метилен)бис(трифенилфосфоний) дигалогенидов и 9,10-дифенил-2,7-бис((трифенилфосфоно)метил)фенантрин дихлорида;

■ синтезировать линейные поли- $\pi$ -сопряженные соединения путем наращивания боковых цепей в положениях C4 и C4' молекулы 2- или 2,2'-

замещенных бифенилов и исследовать оптические характеристики полученных соединений.

**Объект исследования** – функционализированные в положениях С4 и С4' производные 2- или 2,2'-замещенных бифенилов как ключевые синтетические предшественники ароматических и гетероароматических поли- $\pi$ -сопряженных производных бифенилов.

**Предмет исследования** – методы синтеза ароматических и гетероароматических поли- $\pi$ -сопряженных производных бифенилов.

**Научная новизна** заключается:

- в разработке оригинальных методов получения ранее не описанных 2-алкилокси-, 2-алкил(арил)амино-, 2-йод, 2-фтор- и 2,2'-дифторзамещенных бифенилов, функционализированных в положениях С4 и С4', и их применении в синтезе поли- $\pi$ -сопряженных производных в качестве ключевых предшественников;
- в синтезе новых двойных трифенилфосфоновых солей Виттига по модифицированной методике и их применении в синтезе поли- $\pi$ -сопряженных производных бифенила и фенантрена в качестве ключевых предшественников;
- в разработке эффективных стереоселективных методов синтеза новых поли- $\pi$ -сопряженных производных бифенила и 9,10-дифенилфенантрена с заместителями, обеспечивающими практически полезные свойства соединений, на основе реакций конденсации по Кневенагелю и олефинирования по Виттигу;
- в синтезе ряда новых интенсивно люминесцирующих поли- $\pi$ -сопряженных соединений на основе 2-R замещенного бифенила и 9,10-дифенилфенантрена путем введения в молекулу винильных, фениленвиниленовых групп и гетероциклических хромофорных фрагментов.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Стереоселективный синтез новых поли- $\pi$ -сопряженных производных бифенила «стильбенового» типа реакцией конденсации по Кневенагелю 2-алкоксизамещенных бифенил-4,4'-дикарбальдегидов с 2-метилбензоксазолом и фенилацетонитрилом;

2. Стереоселективный синтез стабильных *транс-транс*-изомеров *бис*фенилэтенилбифенилов и фенантронов по реакции Виттига с использованием в качестве ключевых предшественников впервые полученных {(2-(алкилокси)-[1,1'-бифенил]-4,4'-диил)*бис*(метилен)}*бис*(трифенилфосфоний) дибромидов и 9,10-дифенил-2,7-*бис*((трифенилфосфонио)метил)фенантрин дихлорида;

3. Синтез новых полисопряженных соединений на основе впервые полученных 2- и 2,2'-диалкил(диарил)амино бифенил-4,4'-дикарбальдегидов с использованием стереоселективно протекающих реакций олефинирования по Виттигу и конденсации Кневенагеля;

4. Синтез диметилловых эфиров 2-фтор-, 2,2'-дифтор-4,4'-бифенил-дикарбоновых кислот путем направленной функционализации положений C2 и C2' бифенильного фрагмента и эффективный метод получения на их основе фтор(дифтор)замещенных 4,4'-бис[(E)-2-(1,3-бензоксазол-2-ил)этинил]- и 4,4'-бис[5-(4-октилоксифенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]бифенилов;

5. Синтез диметиллового эфира 9,10-дифенил-2,7-фенантрен-дикарбоновой кислоты реакцией палладий-катализируемого аннелирования 2-йодбифенил-4,4'-дикарбоновой кислоты и получение на его основе 2,7-бис[(E)-2-(1,3-бензоксазол-2-ил)этинил]-9,10-дифенилфенантрена и производных 2,7-бис(фенилэтинил)-9,10-дифенилфенантрена.

6. Установление взаимосвязи строения синтезированных полисопряженных фениленвиниленовых соединений с их люминесценцией.

**Личный вклад соискателя ученой степени** заключается в проведении экспериментальной работы, установлении закономерностей синтеза и строения синтезированных соединений, изучении оптических свойств соединений, обобщении и анализе данных литературы. Постановка задач, планирование исследований, обсуждение результатов и подготовка публикаций проводились совместно с научным руководителем к.х.н. Ольховиком В.К. и к.х.н. Василевским Д.А. Исследование спектральных характеристик целевых люминесцентных соединений проводились к.х.н. Чапановой Ж.Д., к.ф.-м.н. Муравским А.А., Станкевичем А.В. и к.ф.-м.н. Кухто А.В.

**Апробация результатов диссертации.** Основные материалы диссертационной работы были представлены на международных научных конференциях «Молодёжь в науке» (Минск, 2004-2009 гг.), международных научно-технических конференциях «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» (Минск, 2007, 2010 и Уфа, 2008, 2009 гг.), международной конференций «Органическая нанофотоника» (ICON-Russia 2009 г.), XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011 г.).

**Опубликование результатов диссертации.** По теме диссертации опубликовано 19 печатных работ, в том числе 9 статей в рецензируемых научных журналах, 2 статьи в сборниках трудов конференций общим объемом 5.9 авторских листа, тезисы 8 докладов.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из оглавления, перечня сокращений и условных обозначений, введения, общей характеристики работы, трех глав (обзора литературы, обсуждения результатов, эксперимен-

тальной части), заключения, библиографического списка и приложения. Полный объем диссертации составляет 134 страницы машинописного текста, в том числе 6 таблиц, 8 рисунков, 78 схем и приложение. Библиографический список включает 127 наименований цитируемой литературы и 19 наименований публикаций соискателя на 13 страницах.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

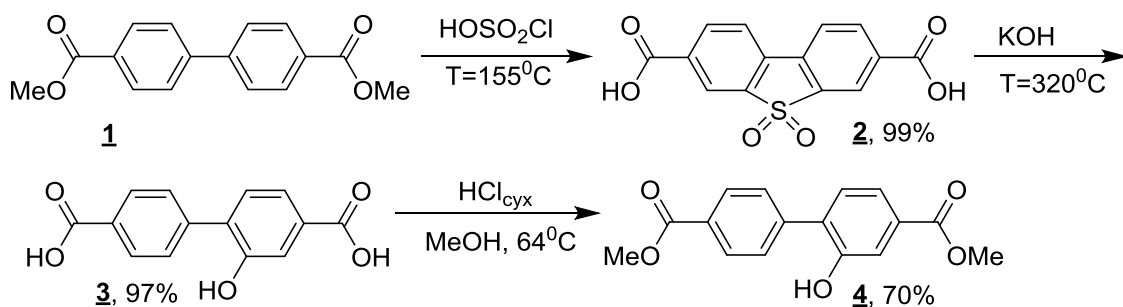
**Глава 1 Методы синтеза органических полисопряжённых производных и их применение в качестве люминесцентных материалов (обзор литературы).** Систематизированы данные литературы по методам получения и электролюминесцентным свойствам органических соединений с линейной  $\pi$ -сопряженной системой связей.

**Глава 2 Синтез люминесцентных полисопряженных соединений на основе 2- и 2,2'-замещенных бифенилов (обсуждение результатов).**

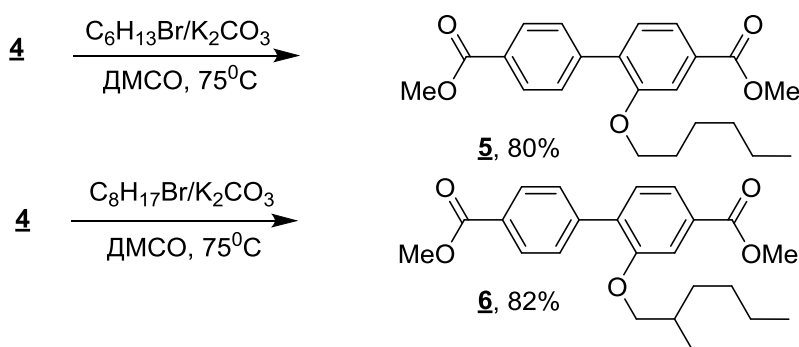
**Синтез электролюминесцентных соединений на основе 2-алкокси-производных бифенила.** Исходным веществом в работе являлся диметиловый эфир [1,1'-бифенил]-4,4'-дикарбоновой кислоты **1**. Синтетический путь к целевым полисопряженным соединениям исходя из диметилового эфира [1,1'-бифенил]-4,4'-дикарбоновой кислоты **1** включал: 1) последовательную функционализацию положений C2 или C2 и C2' бифенильного фрагмента; 2) функционализацию положений C4 и C4' (синтез 4,4'-диола и 4,4'-диальдегида); 3) удлинение цепи сопряжения в полученных ключевых предшественниках применением реакции конденсации по Кневенагелю либо олефинирования по реакции Виттига.

Для повышения растворимости, а также для уменьшения склонности к кристаллизации в аморфном состоянии в структуру конденсированных ароматических систем вводят алкоксильные заместители как нормального, так и разветвленного строения.

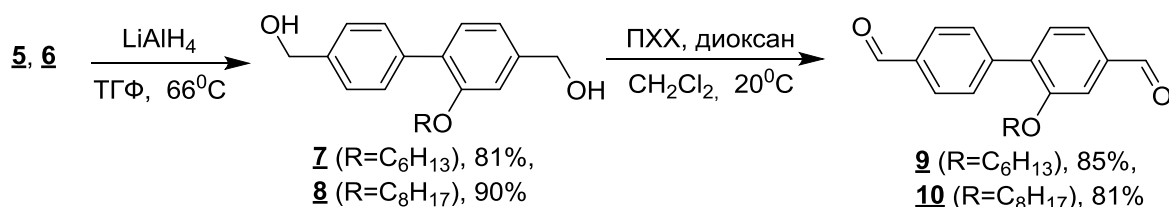
Удобным синтоном для получения 2-алкоксипроизводных бифенила является 2-гидрокси-[1,1'-бифенил]-4,4'-дикарбоновая кислота **3**, синтез которой исходя из диметилового эфира [1,1'-бифенил]-4,4'-дикарбоновой кислоты **1** ранее разработан в лаборатории органических красителей и люминофоров ИХНМ НАН Беларуси. Для введения гидроксигруппы в бифенильный фрагмент использовали щелочное расщепление дибензотиофенового цикла соединения **2**, получаемого сульфированием диэфира **1**. Для удобства работы кислоту **3** путем обработки насыщенным HCl метанолом превращали в сложный эфир **4**.



Затем диметилловый эфир 2-гидрокси-[1,1'-бифенил]-4,4'- дикарбоновой кислоты **4** алкилировали *n*-гексилбромидом либо 3-(бромметил)гептаном в ДМСО в присутствии карбоната калия, получая диметилловые эфиры 2-(гексилокси)-[1,1'-бифенил]-4,4'-дикарбоновой кислоты **5** и 2-((2-этилгексил)окси)-[1,1'-бифенил]-4,4'-дикарбоновой кислоты **6**.

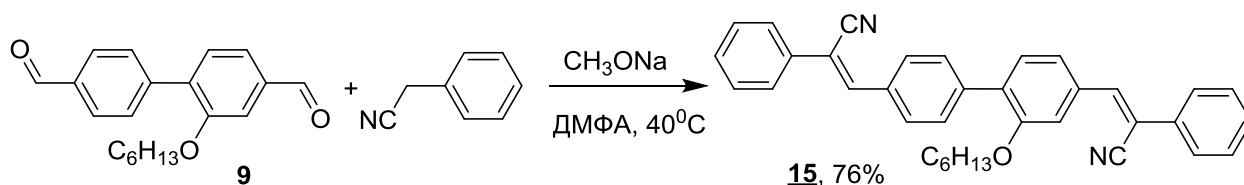


Для осуществления реакций Кневенагеля и Виттига сложноэфирные группы были трансформированы в альдегидные последовательным восстановлением сложных эфиров **5**, **6** литийалюминий гидридом в ТГФ и окислением промежуточных 4,4'-бис[гидроксиметил]производных **7**, **8** пиридиный хлорхроматом (ПХХ) в диоксане. Образование формильных групп в соединениях **9** и **10** подтверждено наличием характеристичных сигналов при 9.88–10.05 м.д. в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР, и полосы валентных колебаний  $\text{C}=\text{O}$  групп альдегидов при  $1610\text{ см}^{-1}$  в ИК спектрах.

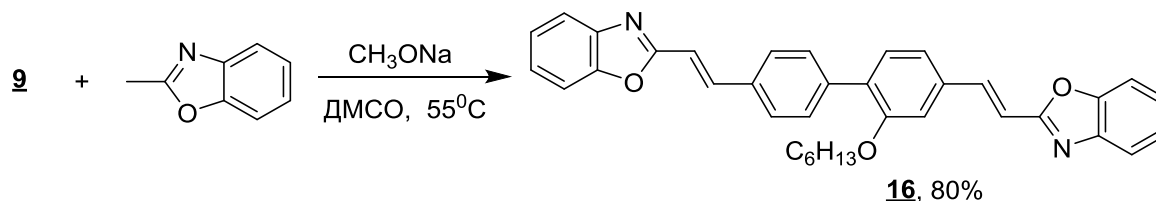


Исходя из диальдегида **9** и нитрила фенилуксусной кислоты по реакции Кневенагеля получено бисстирилпроизводное **15**.





Перспективным представлялось введение в основную цепь сопряжения гетероароматических фрагментов, например, электроноакцепторного 1,3-бензоксазола, которое осуществили взаимодействием диальдегида **9** с 2-метилбензоксазолом по реакции Кневенагеля.



Соединение **16** обладает *транс-транс*-конфигурацией этенильных фрагментов, стереохимия которых подтверждается наличием четырех дублетных сигналов олефиновых протонов с КССВ  $J = 16.0$  Гц, характерной для *транс*-конфигурации атомов водорода при двойной связи.

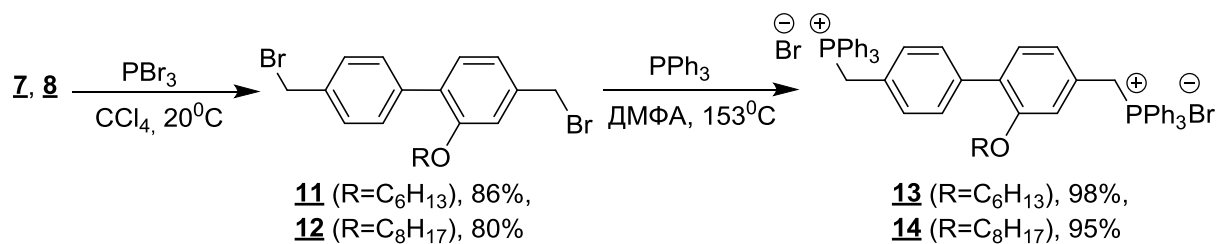
Люминесценция соединений **15** и **16** наблюдается в синей области спектра, причем введение бензоксазольного фрагмента приводит к смещению максимума флуоресценции в длинноволновую область спектра (таблица 2.1).

Таблица 2.1. – УФ поглощение и флуоресценция соединений **15** и **16**

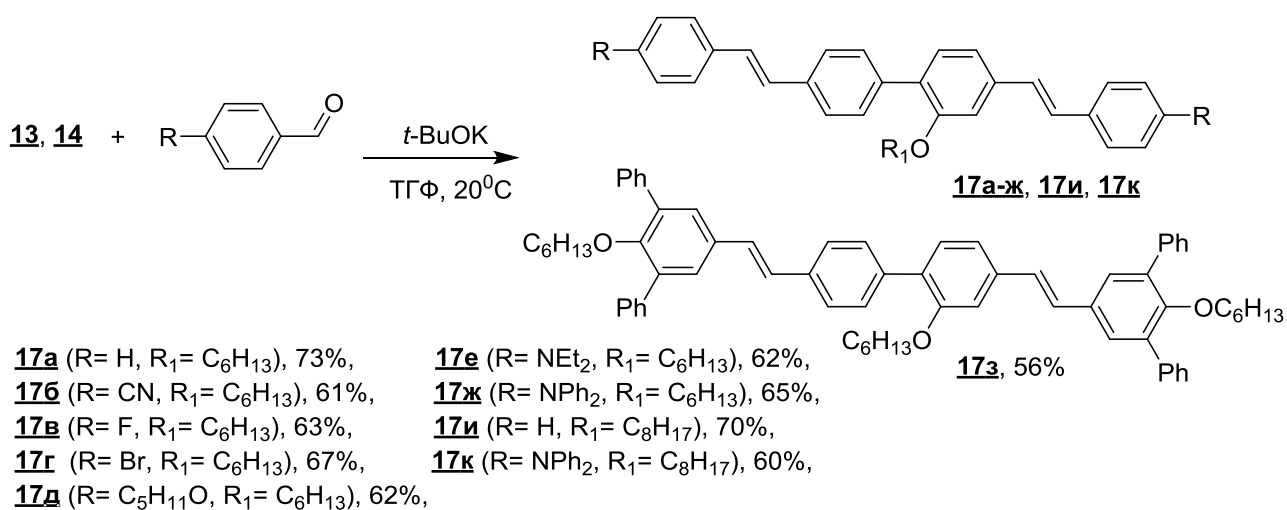
Соединение	$\varepsilon$ , л·моль <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	Поглощение, $\lambda_{\text{max}}$ нм	Флуоресценция, $\lambda_{\text{max}}$ нм, $\lambda_{\text{ex}} = 365.0$ нм
<b>15</b>	23200	330	403, 432*
<b>16</b>	51700	362	439, 455*

\* В твёрдом состоянии

Для синтеза соединений олефинированием по Виттигу получены трифенилфосфониевые соли **13** и **14**. Для этого дигидроксипроизводные **7** и **8** превращали в дибромиды **11** и **12** действием трехбромистого фосфора. Стандартная методика получения солей Виттига заключается во взаимодействии галогенпроизводных с трифенилфосфином в апротонном растворителе, причем нерастворимая соль выпадает в осадок. Однако в этих условиях двойные соли Виттига **13** или **14** не образовывались, поскольку не происходило замещения обоих галогенов исходных дибромидов **11** или **12**. Нами разработана методика с заменой растворителя. Реакцию проводили в ДМФА, где исходные соединения и трифенилфосфониевые соли растворимы, затем ДМФА приблизительно на 70 % удаляли в вакууме и прибавляли толуол. Из полученной смеси целевые соли **13** или **14** выпадали в осадок.



Илид, генерируемый при действии *трет*-бутилата калия в ТГФ на соль **13** либо **14**, взаимодействует с *пара*-замещенными бензальдегидами с высокой стереоселективностью с образованием соединений **17а-к**.



Строение соединений **17а-к** устанавливали на основании данных ИК, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии. Сигналы атомов водорода двух (*E*)-этильных групп проявляются в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H в виде четырёх дублетов при 6.9-8.2 м.д. с константами спин-спинового взаимодействия 16.0-16.5 Гц. При проведении реакции соли Виттига **13** с бензальдегидом в толуоле в тех же условиях, наряду с образованием целевого *транс-транс*-изомера, наблюдается образование заметного количества *цис-цис*-изомера **17а**, который при нагревании в растворе толуола в присутствии йода превращался в соответствующий *транс-транс*-изомер.

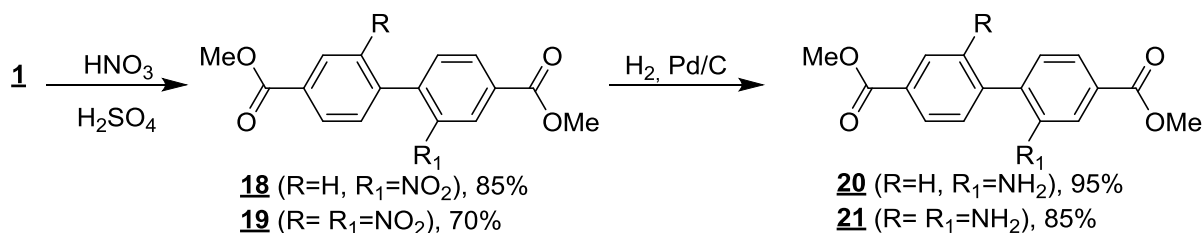
Все полученные соединения **17а-к** интенсивно люминесцируют в синей или сине-зеленой области спектра как в твердом состоянии, так и в растворе (таблица 2.2). Заместители в соединениях **17б, 17д, 17е, 17ж** и **17к** в основной цепи сопряжения сдвигают максимум флуоресценции в длинноволновую область по сравнению с незамещенными соединениями **17а** и **17и**. Наличие атомов галогенов в соединениях **17в** и **17г** не оказывает влияния на положение максимума люминесценции по сравнению с соединением **17а**. Введение сравнительно большого количества ароматических фрагментов в молекулу (соединение **17з**) способствует увеличению молярной экстинкции более чем в 3

раза, а наличие алифатических заместителей приводит к существенному снижению температуры плавления (вязкое масло). Наличие разветвленного алифатического заместителя в соединениях **17и**, **17к** приводит к снижению температуры плавления и уменьшению коэффициента молярной экстинкции по сравнению с **17а** и **17ж**.

Таблица 2.2. – УФ поглощение и флуоресценция 2-алкококсипроизводных **17а-к**

Соединение	R	$\varepsilon$ , л·моль <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	Поглощение, $\lambda_{\max}$ нм	Флуоресценция, $\lambda_{\max}$ нм, $\lambda_{\text{EX}} = 365.0$ нм
<b>17а</b>	H	35300	390	405
<b>17б</b>	CN	27000	359	443
<b>17в</b>	F	23000	395	405
<b>17г</b>	Br	25700	393	407
<b>17д</b>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O	37000	390	420
<b>17е</b>	NEt <sub>2</sub>	97300	360	430
<b>17ж</b>	NPh <sub>2</sub>	45000	382	452
<b>17з</b>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O	153900	400	415
<b>17и</b>	H	32000	390	405
<b>17к</b>	NPh <sub>2</sub>	80000	382	452

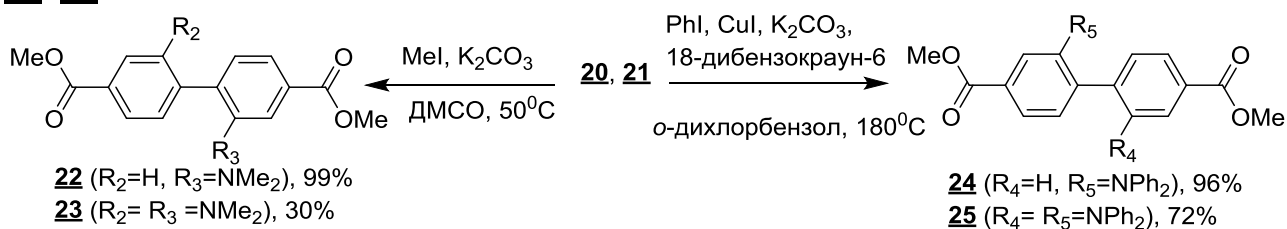
**Синтез полисопряженных соединений на основе аминопроизводных 4,4'-бифенилдикарбоновой кислоты.** Для получения 2-амино- или 2,2'-диаминозамещенного бифенильного блока применили метод прямого нитрования диметилового эфира [1,1'-бифенил]-4,4'-дикарбоновой кислоты **1** под действием нитрующей смеси состава H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(конц.):HNO<sub>3</sub> (56%) в объемном соотношении 1:1 с последующим восстановлением 2- или 2,2'-нитропроизводных **18** и **19**.



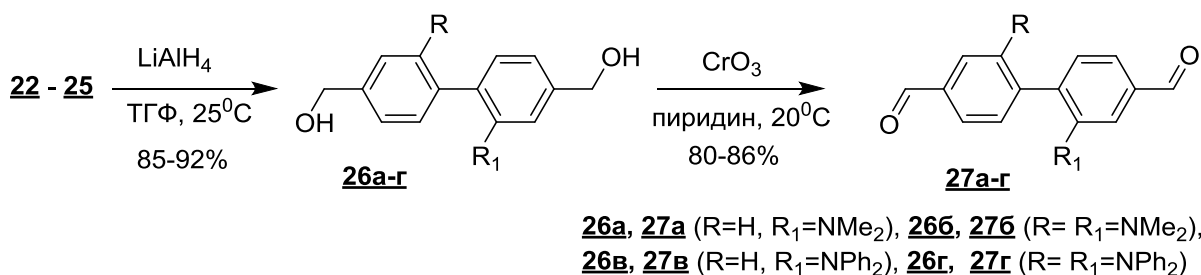
Получение мононитропроизводного **18** потребовало тщательного контроля температуры реакции, которая не должна превышать 20°C. Порядок замещения симметричного тетразамещенного бифенила **21** и несимметричного бифенила **20** устанавливали путём анализа сигналов в спектре <sup>1</sup>H ЯМР. Восстановление нитропроизводных **18** и **19** в соответствующие амины **20** и **21** осуществили гидрированием нитросоединений водородом в ТГФ либо в

уксусной кислоте в присутствии палладия (0) на угле при атмосферном давлении либо в автоклаве при давлении водорода 10 атм. Присутствие аминогрупп в структуре соединений **20** и **21** подтверждается наличием уширенного синглета при 3.39 м.д. (моноамин) и 3.50 м.д. (диамин) в спектре  $^1\text{H}$  ЯМР.

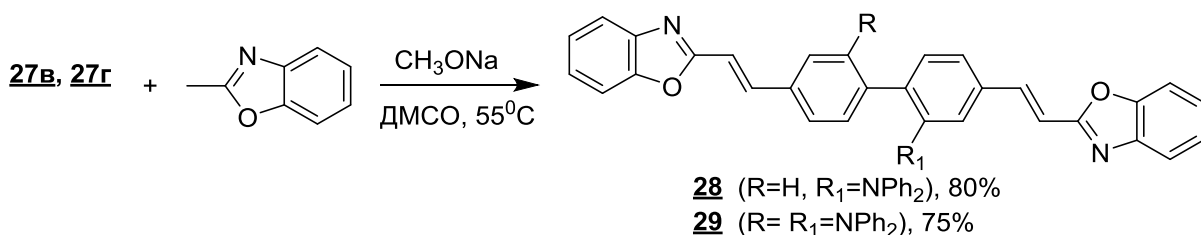
Реакцией алкилирования диэфиров **20**, **21** йодистым метилом в присутствии основания или арилированием йодбензолом в присутствии йодида меди, поташа и дибензо-18-краун-6 были получены 2-диметиламино-, 2,2'-бис(диметиламино)-, 2-дифениламино-, 2,2'-бис(дифениламино)производные **22–25**.



Сложноэфирные группы в положениях С4 и С4' бифенилов **22–25** превращали в карбонильные последовательным восстановлением алюмогидридом лития в ТГФ и затем окислением оксидом хрома (VI) в пиридине промежуточных диолов **26а-г**, получая соответствующие диальдегиды **27а-г**. Наличие альдегидных групп в соединениях **27а-г** устанавливали по присутствию двухпротонных синглетов для **27б** и **27г** и пары характеристичных однопротонных сигналов для **27а** и **27в** при 10.05–10.18 м.д. в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР.



Синтез этенилбензоксазольных производных 2-дифениламинобифенила и 2,2'-бис(дифениламино)бифенила осуществляли по реакции Кневенагеля взаимодействием диальдегидов **27в** и **27г** с 2-метилбензоксазолом.



Соединения **28** и **29** обладают *транс-транс*-конфигурацией этенильных фрагментов, стереохимия которых подтверждается наличием сигналов протонов при 7.20–7.28 (два д) и 7.67–7.80 (два д) м.д. с КССВ  $J^{\text{HH}} = 16.0$  Гц, характерными для *транс*-конфигурации атомов водорода при двойной связи.

Введение фенилэтенильных и фторфенилэтенильных фрагментов в боковые цепи бифенила проводили реакцией Виттига дикарбальдегидов **27а-в**, с трифенилфосфониевыми солями **30**, **31**. Особенностью описываемых превращений является высокая стереоселективность реакции олефинирования. В качестве единственного продукта с выходом до 86% выделены соединения **32** – **36**, имеющие *транс-транс*-конфигурацию двойных связей.

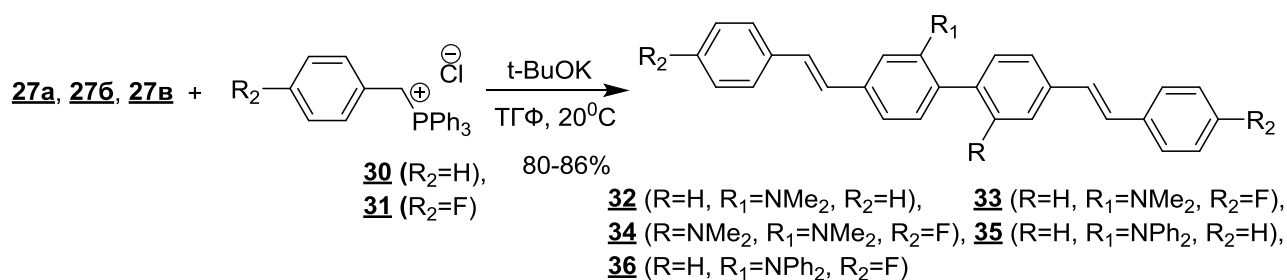


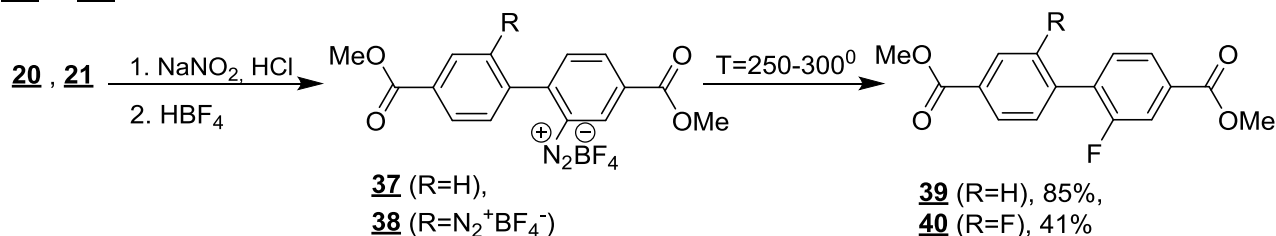
Таблица 2.3. – УФ поглощение и флуоресценция аминопроизводных **28**, **29**, **32–36**

Соединение	$\epsilon$ , л·моль <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	Поглощение, $\lambda_{\text{max}}$ нм	Флуоресценция, $\lambda_{\text{max}}$ нм, $\lambda_{\text{EX}} = 365.0$ нм
<b>28</b>	67200	359	556
<b>29</b>	55200	360	542
<b>32</b>	16500, 35200	383, 419	475
<b>33</b>	16000, 47700	382, 417	475
<b>34</b>	17500, 37000	384, 417	460
<b>35</b>	18800, 85100	387, 417	450
<b>36</b>	19300, 72400	382, 418	451

Для всех синтезированных соединений **28**, **29**, **32–36** наблюдается существенный батохромный сдвиг (на 45 – 70 нм) по сравнению с подобными 2-алкилоксизамещенными соединениями (таблица 2.3). Для *бисбензоксазола* **28** батохромный сдвиг составляет 117 нм по сравнению с 2-гексилокси-*бисбензоксазолом* **16** и 126 нм по сравнению с незамещенным *бисбензоксазолом* **49** ( $\lambda_{\text{max}} = 430$  нм, см. стр. 14). Введение фрагмента бензоксазола привело к существенному увеличению длины волны максимума флуоресценции, соединения **28** и **29** являются люминофорами зеленого свечения. Наличие атомов фтора в молекуле соединений **33**, **34** и **36** не влияет на положение пиков максимумов поглощения и флуоресценции, однако,

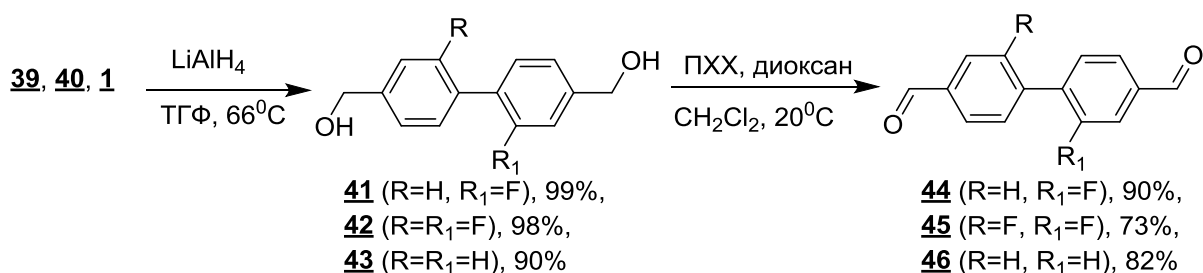
следует отметить положительное влияние атомов фтора на растворимость этих соединений как в полярных, так и в неполярных растворителях.

Для синтеза 2-фтор- и 2,2'-дифторпроизводных бифенила **39** и **40** использовали замещение азота по реакции Бальца-Шимана в диазониевых солях, полученных из аминопроизводных 4,4'-бифенилдикарбоновой кислоты **20** и **21**.

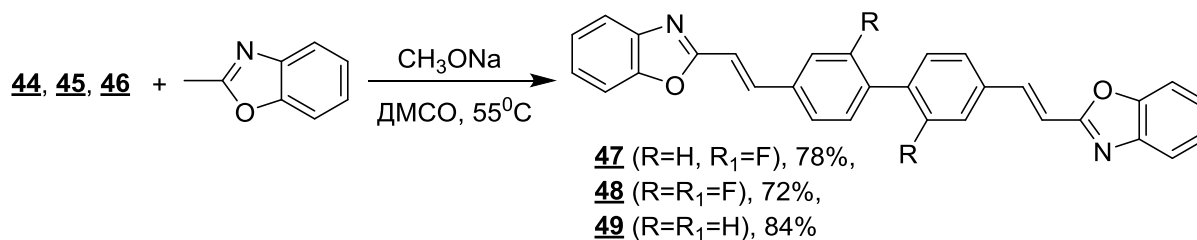


Соли диазония **37** и **38** получали нитрозированием соответствующих гидрохлоридов аминов раствором нитрита натрия в 15%-ной соляной кислоте с последующей обработкой 40%-ным раствором тетрафторборной кислоты. Введение атомов фтора в бифенильный фрагмент молекулы привело к снижению более чем на 50°C температуры плавления фторзамещенных эфиров **39** и **40** по сравнению с эфиром **1**, причем, наибольшее влияние оказывает введение одного атома фтора.

Для проведения сравнительного анализа влияния атомов фтора осуществлен синтез диальдегидов **44**, **45** и **46** из сложных эфиров **39**, **40** и **1** через промежуточные 4,4'-бис[гидроксиметил]производные **41**, **42** и **43** с последующим их окислением комплексом на основе ПХХ.

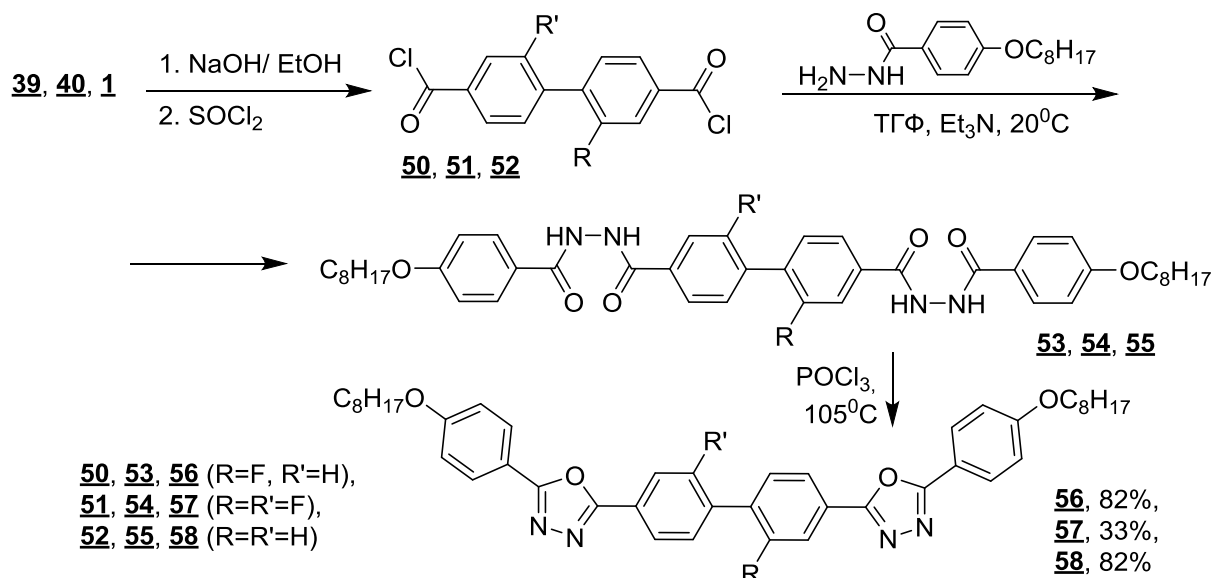


Конденсация альдегидов **44**, **45** и **46** с 2-метилбензоксазолом протекала с высокой стереоселективностью с образованием *транс-транс*-изомеров **47**, **48** и **49**, стереохимия которых подтверждается наличием сигналов четырех протонов при 7.15–7.20 (д) и 7.53–7.58 (д) м.д. с характерной для *транс*-изомеров КССВ J = 16.0 Гц. При проведении реакции в ДМСО и использовании метилата натрия в качестве основания целевые соединения были получены с выходом до 84 %.



Бисбензоксазолы **47**, **48** и **49** интенсивно люминесцируют как в твердом состоянии, так и в растворах (таблица 2.4). Анализ спектров флуоресценции в твердом состоянии показывает, что введение атомов фтора в положения С2 и С2' бифенильного фрагмента в соединениях **47** и **48** приводит к смещению максимума флуоресценции в коротковолновую область (470-480 нм), причем, наибольший эффект наблюдается в случае монофторида **47** ( $\lambda$  473 нм), когда нарушается симметрия молекулы. В растворе наблюдается небольшое смещение максимума флуоресценции в длинноволновую область. Следует отметить лучшую растворимость фторпроизводных **47** и **48** по сравнению с незамещенным бисбензоксазолом **49**.

Синтез 1,3,4-оксадиазолпроизводных **56**, **57** и **58** осуществили циклизацией соответствующих дигидразидов **53**, **54** и **55**, которые получили реакцией дихлорангидридов бифенилдикарбоновых кислот **50**, **51** и **52** с гидразидом *n*-октилоксибензойной кислоты. Дигидразиды **53**, **54** и **55** без дополнительной очистки подвергались циклизации в оксадиазолы **56**, **57** и **58** кипячением в хлорокиси фосфора.



В спектрах испускания оксадиазолов **56**, **57** и **58** максимумы флуоресценции находятся в коротковолновой области (400-410 нм). Введение атома фтора практически не сказывается на положении максимумов

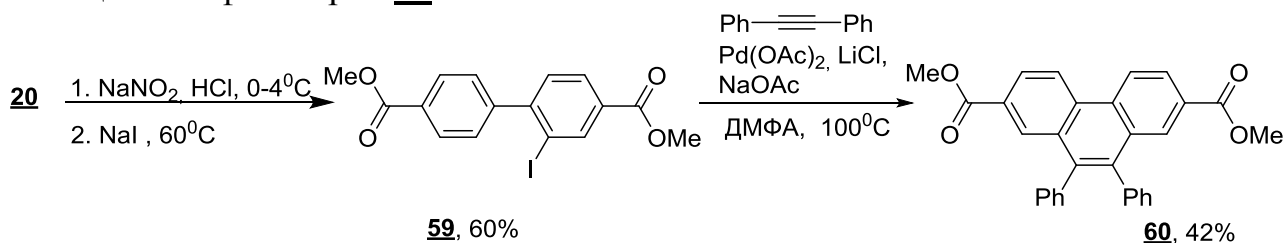
флуоресценции и наблюдается лишь небольшой bathochromный сдвиг (таблица 2.4).

Таблица 2.4. – УФ поглощение и фотолюминесценция бензоксазолэтенильных **47** – **49** и 1,3,4-оксадиазольных **56** – **58**, 2-фтор- и 2,2'-дифторпроизводных бифенила

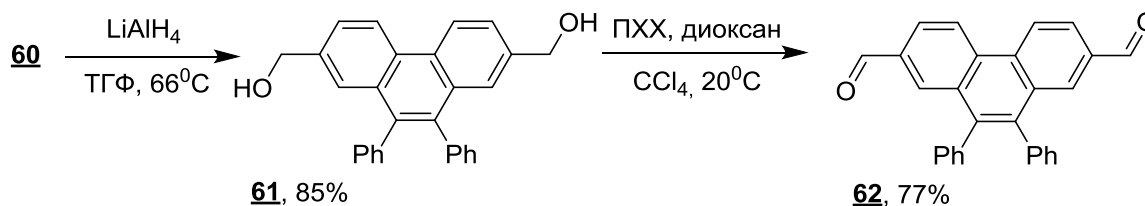
Соединение	$\epsilon$ , л·моль <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	Поглощение, $\lambda_{\text{max}}$ нм	Флуоресценция, $\lambda_{\text{max}}$ нм, нм, $\lambda_{\text{EX}} = 365.0$ нм
<b>47</b>	36000	390	435, 473*
<b>48</b>	43800	390	440, 480*
<b>49</b>	27900	395	430, 547*
<b>56</b>	35700	350	407, 400*
<b>57</b>	37000	390	403, 400*
<b>58</b>	97300	360	401, 410*

\* В твёрдом состоянии

Для синтеза диметилового эфира 9,10-дифенил-2,7-фенантрен-дикарбоновой кислоты **60** в качестве исходного соединения использовался диметилвый эфир 2-йод-4,4'-бифенилдикарбоновой кислоты **59**. Амин **20** диазотировали, затем к образовавшемуся хлориду прибавляли избыток NaI и повышали температуру реакции, что приводило к разложению соли диазония и образованию йодпроизводного **59** с выходом 60%. Путем палладий-катализируемого аннелирования соединения **59** и 1,2-дифенилацетилена в присутствии хлорида лития и ацетата натрия с выходом 42% получен замещенный фенантрен **60**.



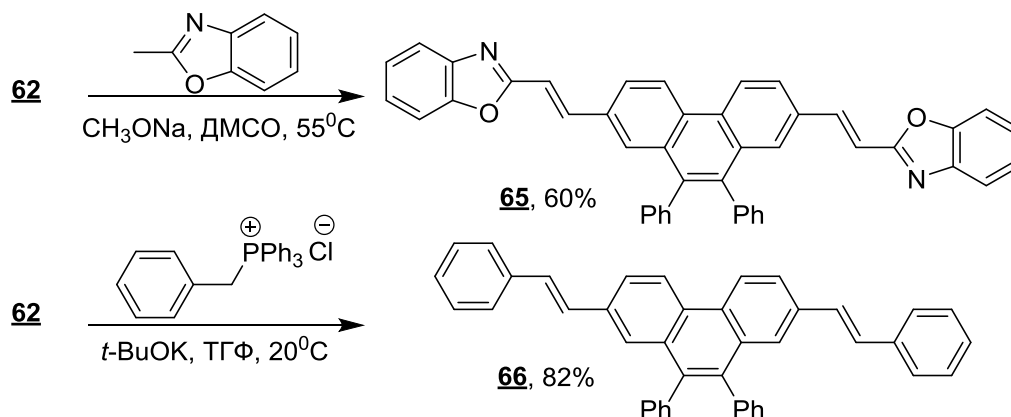
Диальдегид **62**, полученный аналогично другим синтезированными нами альдегидам путем последовательных реакций восстановления диэфира **60** и окисления промежуточного диола **61**, использовали в реакциях Кневенагеля и Виттига для построения поли- $\pi$ -сопряжённых систем.



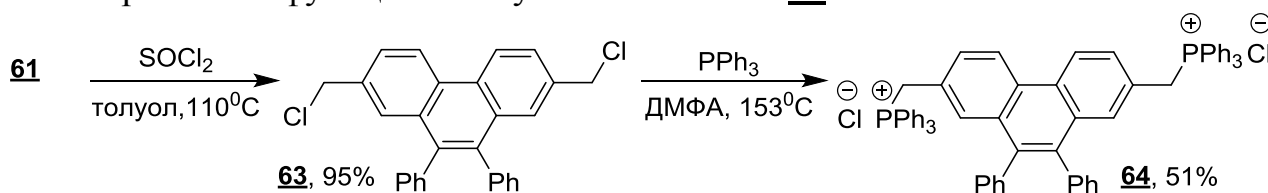
Конденсация 2-метилбензоксазола с альдегидом **62** в присутствии метилата натрия приводит к соединению **65**. Этот же альдегид, взаимодействуя



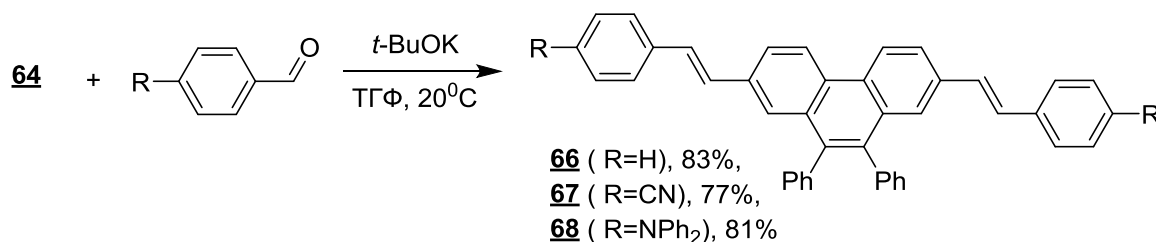
с бензилтрифенилфосфоний хлоридом в условиях реакции Виттига, образует фенантрен **66**. Проведенные реакции протекают с высокой стереоселективностью приводя к *транс-транс*-изомерным продуктам **65** и **66**.



Осуществленная схема синтеза позволяет получать ограниченный ряд этильных производных, поэтому на основе гидроксипроизводного фенантрена **61** по методике, разработанной для получения солей **13** и **14**, синтезировали бифункциональную соль Виттига **64**.



Илид, полученный взаимодействием соли **64** с *tert*-бутилатом калия в ТГФ сочетали с ароматическими альдегидами - бензальдегидом, 4-формилбензонитрилом и 4-(дифениламино)бензальдегидом.



Соединения **65** – **68** интенсивно люминесцируют в синей области спектра как в твердом состоянии, так и в растворах (таблица 2.5). Электроноакцепторные заместители в основной цепи сопряжения соединений **65**, **67** не оказывают существенного влияния на спектральные свойства (таблица 2.5). Напротив, электронодонорный заместитель в составе соединения **68** приводит к сильному батохромному сдвигу максимума флуоресценции и увеличению более чем в 3 раза молярной экстинкции и квантового выхода

фотолюминесценции по сравнению с соединением **66**. В спектрах поглощения соединений **65** – **68** наблюдаются два интенсивных максимума.

Таблица 2.5. – УФ поглощение и фотолюминесценция производных фенантрена

Соединение	$\epsilon$ , л·моль <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	Поглощение, ( $\lambda_{\max}$ нм)	Флуоресценция, ( $\lambda_{\max}$ нм, нм, $\lambda_{\text{EX}} = 365.0$ нм)
<b>60</b>	36000	289	420
<b>65</b>	42500, 87000	306, 385	442, 481*
<b>66</b>	46000, 59800	305, 366	428, 447*
<b>67</b>	41500, 74400	298, 382	449, 479*
<b>68</b>	163900, 195200	298, 409	480, 485*

\* В твёрдом состоянии

**Люминесцентные характеристики синтезированных полисопряженных производных бифенила.** Анализ спектральных характеристик соединений **16**, **17д**, **17ж**, **28**, **47** и **48**, обладающих интенсивной флуоресценцией, показал, что наиболее эффективными для модификации люминофоров на основе 2-замещенного бифенильного блока являются фрагменты бензоксазола и трифениламина, введение которых в молекулы целевых соединений приводит к смещению максимума флуоресценции до 70 нм. Перспективным является так же введение атомов фтора для лучшей растворимости целевых соединений. Соединения **16** и **28** протестированы как электролюминофоры, для чего в лаборатории «Материалы и технологии ЖК-устройств» ИХНМ НАН Беларуси были созданы опытные образцы электролюминесцентных ячеек.

Проведенные исследования показали, что полисопряженные соединения на основе 2- и 2,2'-замещенных бифенилов могут использоваться как электролюминофоры для создания эмиссионных слоев как методом термовакuumного нанесения, так и методом осаждения из раствора.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Основные научные результаты диссертации

1. Путем направленной функционализации положений С2 и С2' 4,4'-бифенильного фрагмента диметилового эфира [1,1'-бифенил]-4,4'-дикарбоновой кислоты синтезированы новые диальдегиды 2-гексилокси-, 2-алкил(арил)-амино-, 2-фтор- и 2,2'-дифторзамещенных бифенилов. Разработан метод синтеза новых поли- $\pi$ -сопряженных фениленвиниленовых соединений «стильбенового» типа на основе стереоселективно протекающей конденсации

по Кневенагелю диальдегидов 2-гексилокси-, 2-алкил(арил)амино-, 2-фтор- и 2,2'-дифторзамещенных бифенилов с 2-метилбензоксазолом и фенилацетонитрилом [1, 2, 6, 12].

2. Осуществлен синтез ранее не описанных {(2-(алкилокси)-[1,1'-бифенил]-4,4'-диил)-*бис*(метилен)}*бис*(трифенилфосфоний) дибромидов и 9,10-дифенил-2,7-*бис*[(трифенилфосфонио)метил]фенантрил дихлорида по модифицированной методике Виттига, в которой за счет замены растворителя достигается препаративный выход целевого продукта реакции. Использование полученных двойных трифенилфосфоновых солей Виттига в качестве ключевых предшественников поли- $\pi$ -сопряженных производных бифенила обеспечивает стереоселективный синтез стабильных *транс-транс*-изомеров симметрично фенилэтенилзамещенных бифенилов и фенантронов [3, 7, 10, 11].

3. Разработаны препаративные методы введения фенилэтенильных и фторфенилэтенильных фрагментов в положения C4 и C4' 2-аминобифенила на основе реакций конденсации Кневенагеля и олефинирования по Виттигу диалкил(арил)аминобифенил-4,4'-дикарбальдегидов, которые протекают стереоселективно с образованием соответствующих *транс-транс*-изомеров [9, 13, 15, 18].

4. С использованием функционализированных производных 2-фтор-, 2,2'-дифтор-4,4'-бифенилдикарбоновых кислот в качестве промежуточных соединений получен ряд новых полисопряженных фтор(дифтор)-4,4'-*бис*[(*E*)-2-(1,3-бензоксазол-2-ил)этенил]- и 4,4'-*бис*[5-(4-октилокси-фенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]бифенилов [4, 5, 16, 19].

5. На основе 2-йод производных бифенила разработаны методы синтеза и получены неизвестные ранее производные 2,7-*бис*(фенилэтенил)-9,10-дифенилфенантрена и 2,7-*бис*[(*E*)-2-(1,3-бензоксазол-2-ил)этенил]-9,10-дифенилфенантрен [7, 14].

6. Установлено, что синтезированные поли- $\pi$ -сопряженные производные 2-R замещенного бифенила и 9,10-дифенилфенантрена с бензоксазолил-, фенил-, 1,3,4-оксадиазолил-(*E*)-этенильными группами обладают интенсивной люминесценцией в твердом состоянии и/или в растворе [1, 3 – 8, 10, 11].

### **Рекомендации по практическому использованию результатов**

К применению в практике органического синтеза целесообразно рекомендовать методы введения алкил(арил)амино-, фтор- и йод- заместителей в производные бифенила, препаративную методику получения *бистрифенил-*

фосфониевых солей, новые препаративные варианты стереоселективно протекающих реакций Виттига и Кневенагеля для синтеза этенилзамещенных органических соединений.

Синтезированные в работе соединения, обладающие люминесцентными свойствами, хорошо растворимые в органических растворителях и способные образовывать аморфные не склонные к кристаллизации пленки, представляют интерес в качестве эмиссионных слоев в светоиспускающих диодах. С использованием 2,2'-((1*E*,1'*E*)-(2-(гексилокси)-[1,1'-бифенил]-4,4'-диил)бис-(этен-2,1-диил))бис(бензоксазола) (**16**) и 4,4'-бис((*E*)-2-(бензоксазол-2-ил)винил)-*N,N*-дифенил-[1,1'-бифенил]-2-амин (**28**) в качестве эмиссионного слоя сконструированы опытные образцы электролюминесцентной ячейки.

### Список публикаций соискателя

#### *Статьи в рецензируемых журналах:*

1. **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.

2. Электролюминесцентные свойства молекул дибензоксазолилбифенила / А.В. Кухто, Э.Э. Колесник, И.Н. Кухто, В.К. Ольховик, **Н.А. Галиновский**, В.Е. Агабеков, С.М. Казаков, А.Л. Иванов // Журнал прикладной спектроскопии.– 2007. –Том 74, № 5. – С. 684–687.

3. Synthesis of new polyconjugated molecules with biphenyl, dibenzothiophene, carbazole and phenanthrene units / V.K. Olkhovik, D.A. Vasilevskii, A.A. Pap, G.V. Kalechyts, Y.V. Matveienko, A.G. Baran, **N.A. Halinowski**, V.G. Petushok // ARKIVOC. – 2008. – Vol. IX. – Issue in Honor of Prof. Oleg Kulinkovich. – P. 69–93.

4. Синтез и свойства люминофоров на основе фторсодержащих бифенилов / В.К. Ольховик, **Н.А. Галиновский**, А.А. Пап, Д.А. Василевский, С.Н. Терешко // Журнал органической химии. – 2008. – Том 44, № 8. – С. 1185–1192.

5. Влияние заместителей в бензоксазольных производных бифенила на оптические свойства и фотостабильность их тонких пленок / Ж. Д. Чапланова, Ю. К. Михайловский, В.Е. Агабеков, В.К. Ольховик, Д.А. Василевский, **Н.А. Галиновский**, Г.К. Жавнерко // Журнал прикладной спектроскопии.– 2009. – Том 76, № 4. – С. 622– 628.

6. Spectroscopic and morphological properties of divinylbenzoxazolylbiphenyl thin films / A.V. Kukhta, I.N. Kukhta, E.E. Kolesnik, A.P. Stupak, V.K. Olkhovic, D.A. Vasilevskii, **N.A. Halinowski**, G.K. Javnerko // J. Fluorescence. – 2009. – Vol. 19, – P. 989–996.

7. Ольховик, В.К. Синтез новых полисопряженных соединений на основе 9,10-дифенилфенантрена / В.К. Ольховик, Д.А. Василевский, **Н.А. Галиновский** // Журнал органической химии. – 2010. – Том 46, № 8. – С. 1167–1172.

8. Станкевич, А.В. Одноосная ориентация в пленках производных бифенила, индуцированная в процессе жидкостного нанесения / А.В. Станкевич, **Н.А. Галиновский** // Молодежь в науке - 2014: приложение к журналу "Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі": в 5 ч. Ч. 1: Серия химических наук. ред. С. А. Усанов [и др.]. Минск: Белорус. наука. – 2015. – С. 48–50.

9. **Галиновский, Н.А.** Синтез короткоцепочечных аналогов полифениленвинилена на основе аминокзамещенных бифенила и дибензотиофена / Н.А. Галиновский, В.Г. Петушок, Г.В. Калечиц // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Том 54, № 4. – С. 442–449.

*Статьи в сборниках трудов:*

10. **Галиновский, Н.А.** Синтез и свойства новых люминофоров синего свечения на основе 2-замещенных бифенилов / Н.А. Галиновский // Сборник трудов молодых ученых НАН Беларуси. – 2004. – Т. 2. – С. 142–145.

11. **Галиновский, Н.А.** Синтез и свойства новых аналогов полифениленвиниленов, имеющих фрагменты трифениламина в основной цепи / Н.А. Галиновский // 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. 238–241.

*Тезисы докладов:*

12. Ольховик, В.К. Новые люминофоры на основе 2-фтор и 2,2'-дифторбифенила / В.К. Ольховик, А.А. Пап, Д.А. Василевский, **Н.А. Галиновский** // 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. 60.

13. **Галиновский, Н.А.** Новые люминофоры на основе 2-аминокзамещенных бифенилов / Н.А. Галиновский, Д. А. Василевский, А.А. Пап, 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. 33–34.

14. Василевский, Д.А. Синтез новых полисопряженных соединений на основе 2,7-замещенного фенантрена / Д.А. Василевский, **Н.А. Галиновский**, 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. 36–37.

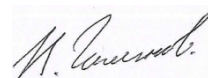
15. Василевский, Д.А. Новые линейные полисопряженные производные бифенила с красной, зеленой и голубой люминесценцией / Д.А. Василевский, **Н.А. Галиновский**, Г.В. Калечиц, В.К. Ольховик // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: тезисы докладов XXII Международной научно-технической конференции «Реактив-2009», Уфа, 23–25 ноября 2009 г. – Уфа: изд-во «Реактив», 2009. – С. 31–32.

16. Копылова, Т.Н. Производные дивинилбензоксазолилбифенила – новые электролюминесцентные материалы синего диапазона спектра / Т.Н. Копылова, А.В. Кухно, Э.Э. Колесник, И.Н. Кухто, **Н.А. Галиновский**, К.М. Дегтяренко, Н.С. Еремина, Р.М. Гадиров // Международная конференция «Органическая нанофотоника» (ICON-Russia 2009), г. Санкт-Петербург, 21-28 июня 2009 г. Тезисы докладов Международной конференции «Органическая нанофотоника». – Санкт-Петербург, 2009. – С. 56.

17. Новые линейные полисопряженные производные бифенила, обладающие красной, зеленой и синей люминесценцией / В.К. Ольховик, Д.А. Василевский, **Н.А. Галиновский**, Г.В. Калечиц // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: тезисы докладов XXIII Международной научно-технической конференции «Реактив 2010». – Минск, 2010. – С. 28.

18. Василевский, Д.А. Синтез новых дицианометилиденовых люминофоров ряда бифенила / Д.А. Василевский, **Н.А. Галиновский**, 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. 213.

19. Муравский, А.А. Анизотропные тонкопленочные материалы на основе люминесцентных красителей / А.А. Муравский, Д.А. Василевский, **Н.А. Галиновский**, 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. 455.



## РЭЗІЮМЭ

Галіноўскі Мікалай Аляксандравіч

### Сінтэз люмінесцэнтных поліспалучаных злучэнняў на аснове 2- і 2,2'-замешчаных біфенілаў

**Ключавыя словы:** біфеніл, фторзмяшчаныя біфенілы, рэакцыя Віттыга, люмінесцэнцыя.

**Мэта работы:** распрацоўка метадаў сінтэзу новых полі- $\pi$ -спалучаных злучэнняў якія валодаюць люмінесцэнтнымі ўласцівасцямі, на аснове 2- і 2,2'-замешчаных біфенілаў.

**Прадмет даследавання:** функцыяналізаваныя ў палажэннях C4 і C4' вытворныя 2- ці 2,2'-замешчаных біфенілаў як ключавыя сінтэтычныя папярэднікі араматычных і гетэраараматычных полі- $\pi$ -спалучаных вытворных біфенілаў.

**Метады даследавання:** сучасныя метады арганічнага сінтэзу, УФ, ІК і ЯМР спектраскапія, мас-спектраметрыя, элементны аналіз.

**Атрыманыя вынікі і навізна:** распрацаваны метады сінтэзу новых полі- $\pi$ -спалучаных злучэнняў «стыльбенавага» тыпу на аснове стэрэаселектыўнай кандэнсацыі па Кневенагелю дыальдэгідаў 2-гексілоксі-, 2-алкіл(арыл)аміна-, 2-фтор- і 2,2'-дыфторзамешчаных біфенілаў. Ажыццёўлены сінтэз раней не апісаных двайных соляў Віттыга па мадыфікаванай метадыцы, у якой за кошт замены растваральніка дасягаецца высокі выхад прадукту рэакцыі. Распрацаваны эфектыўныя метады ўвядзення фенілэтэнільных і фторфенілэтэнільных фрагментаў ў бакавыя фрагменты аміназамешчаннага біфеніла на аснове рэакцыі кандэнсацыі Кневенагеля і Віттыга дыалкіл(арыл)амінабіфеніл-4,4-дыкарбальдэгідаў, якія ў прапанаваных умовах працякаюць стэрэаселектыўна з утварэннем адпаведных *транс-транс*-ізамераў. З выкарыстаннем функцыяналізаваных вытворных 2-фтор-, 2,2'-дыфтор-4,4'-біфенілдыкарбонавых кіслот у якасці прамежкавых злучэнняў, атрыманы шэраг новых, інтэнсіўна святлівых, фтор(дыфтор)замешчаных вытворных біфенілаў. На аснове 2-ёдватворных біфеніла распрацаваны метады сінтэзу і атрыманы новыя невядомыя раней вытворныя 9,10-дыфенілфенантрэна. Устаноўлена, што сінтэзаваныя новыя полі- $\pi$ -спалучаныя вытворныя 2-R замяшчэнных біфеніла і 9,10-дыфенілфенантрэна з бензаксазаліл-, феніл-, 1,3,4-оксадыазаліл-(E)-этэнільнымі групамі валодаюць інтэнсіўнай люмінесцэнцыяй.

**Галіна выкарыстання:** арганічны сінтэз, мікраэлектроніка.

## РЕЗЮМЕ

Галиновский Николай Александрович

### Синтез люминесцентных полисопряженных соединений на основе 2- и 2,2'-замещенных бифенилов

**Ключевые слова:** бифенил, фторзамещенные бифенилы, реакция Виттига, люминесценция.

**Цель работы:** разработка методов синтеза новых поли- $\pi$ -сопряженных соединений обладающих люминесцентными свойствами, на основе 2- и 2,2'-замещенных бифенилов.

**Объекты исследования:** функционализированные в положениях С4 и С4' производные 2- или 2,2'-замещенных бифенилов как ключевые синтетические предшественники ароматических и гетероароматических поли- $\pi$ -сопряженных производных бифенилов.

**Методы исследования:** органический синтез, УФ, ИК и ЯМР спектроскопия, масс-спектрометрия, элементный анализ.

**Полученные результаты и новизна:** разработан метод синтеза новых поли- $\pi$ -сопряженных соединений «стильбенового» типа на основе стереоселективно протекающей конденсации по Кневенагелю диальдегидов 2-гексилокси-, 2-алкил(арил)амино-, 2-фтор- и 2,2'-дифторзамещенных бифенилов. Осуществлен синтез ранее не описанных бифункциональных солей Виттига по модифицированной методике, в которой за счет замены растворителя достигается высокий выход продукта реакции. Разработаны эффективные методы введения фенилэтенильных и фторфенилэтенильных фрагментов в боковые цепи аминозамещенного бифенила на основе реакций конденсации Кневенагеля и олефинирования по Виттигу диалкил(арил)-аминобифенил-4,4'-дикарбальдегидов, которые в предложенных условиях протекают стереоселективно с образованием соответствующих *транс-транс*-изомеров. С использованием функционализированных производных 2-фтор-, 2,2'-дифтор-4,4'-бифенилдикарбоновых кислот в качестве промежуточных соединений получен ряд новых интенсивно люминесцирующих фтор(дифтор)замещенных производных бифенилов. На основе 2-йод производных бифенила разработаны методы синтеза и получены новые неизвестные ранее производные 9,10-дифенилфенантрена. Установлено, что синтезированные новые поли- $\pi$ -сопряженные производные 2-R замещенного бифенила и 9,10-дифенилфенантрена с бензоксазолил-, фенил-, 1,3,4-оксадиазолил-(*E*)-этенильными группами обладают интенсивной люминесценцией.

**Область применения:** органический синтез, микроэлектроника.



## SUMMURY

Halinouski Nikalai Alexandrovich

### **Synthesis of luminescent polyconjugated compounds based on 2- and 2,2'-substituted biphenyls**

**Key words:** *biphenyl, fluorinated biphenyls, Wittig reaction, luminescence.*

**The aims of the study:** the aim of the study was to develop methods for the synthesis of new poly- $\pi$ -conjugated compounds with luminescent properties, based on 2- and 2,2'-substituted biphenyls.

**The object of research:** functionalized in C4 and C4' positions, derivatives of 2- or 2,2'-substituted biphenyls as key synthetic precursors of aromatic and heteroaromatic poly- $\pi$ -conjugated derivatives of biphenyls.

**Research methods:** modern methods of organic synthesis, UV, IR and NMR spectroscopy, mass spectrometry, elemental analysis.

**The results obtained and the novelty:** a method for the synthesis of new poly-p-conjugated compounds of the "stilbene" type based on the stereoselective Knevenagel condensation of 2-hexyloxy, 2-alkyl(aryl)amino, 2-fluoro and 2,2'-difluoro substituted biphenyls has been developed. The synthesis of previously not described two-functional Wittig salts was carried out according to a modified procedure, in which a preparative yield of the reaction product is achieved by replacing the solvent. Preparative methods have been developed for introducing phenylethenyl and fluorophenylethenyl fragments into amino substituted biphenyl side chains based on the Knevenogel condensation and Wittig reaction of dialkyl (aryl)aminobiphenyl-4,4'-dicarbaldehydes, with the formation of the corresponding *trans-trans*-isomers. Using functionalized derivatives of 2-fluoro-, 2,2'-difluoro-4,4'-biphenyldicarboxylic acids as intermediates, a number of new intensely luminescent fluorine(difluoro) substituted biphenyl derivatives have been obtained. On the basis of 2-iodine derivatives of biphenyl, synthetic methods were developed and new previously unknown derivatives of 9,10-diphenylphenanthrene were obtained. It was established that the synthesized new poly- $\pi$ -conjugated 2-R derivatives of substituted biphenyl and 9,10-diphenylphenanthrene with benzoxazolyl-, phenyl-, 1,3,4-oxadiazolyl-(*E*)-ethenyl groups have intense luminescence.

**Application area:** synthesis of organic compounds, microelectronics.