УДК 541.64:547(128'1+245)

СИНТЕЗ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ ФЕНИЛОКСАЗОЛОВ

© 2019 г. М. С. Скоротецкий^{*a*}, О. В. Борщев^{*a*}, Г. В. Черкаев^{*a*}, С. А. Пономаренко^{*a*, *b*, *}

 ^a ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, 117393, Россия, г. Москва, ул. Профсоюзная 70 *e-mail: ponomarenko@ispm.ru
^b Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, ГСП-1, 119991, Россия, г. Москва, Ленинские горы 1, стр. 3

> Поступила в редакцию 29 октября 2018 г. После доработки 5 ноября 2018 г. Принята к публикации 11 ноября 2018 г.

Впервые с использованием реакций Ван Лёссена и катализируемого комплексами палладия прямого С–Н арилирования оксазолов синтезирован ряд кремнийорганических наноструктурированных люминофоров (КНЛ), в центре которых находится акцепторный хромофорный фрагмент 1,4-бис(5-фенилоксазо-2-ил) бензола (РОРОР), а на периферии – различные донорные производные *n*-терфенила и 2,5-дифенилоксазола. За счет использования кремнийорганических разветвляющих центров с различной функциональностью получены КНЛ с разным соотношением донор : акцептор. Выбор данных сопряженных структур обусловлен их хорошими оптическим характеристиками, благодаря которым полученные КНЛ могут найти применение в фотонике и оптоэлектронике.

Ключевые слова: прямое С–Н арилирование, реакция Ван-Лессена, фенилоксазол, арилсилан, люминофор, терфенил, РОРОР.

DOI: 10.1134/S0514749219010051

ВВЕДЕНИЕ

Создание "молекулярных антенн", или как их еще называют "светособирающие комплексы", является чрезвычайно сложной задачей для синтетической химии. Сам термин "молекулярные антенны" был впервые предложен Бальцани (Balzani) и Леном (Lehn) с соавт. [1–3]. Благодаря разработанным синтетическим подходам и молекулярному дизайну им удалось получить ряд высокомолекулярных дендритных структур на основе комплексов металлов, обладающих внутримолекулярным переносом энергии. За счет высокой способности поглощать свет в видимом диапазоне, полученные материалы могут найти применение в качестве антенн для собирания солнечного света. На самом деле, данная идея не нова и широко используется в живых организмах, где перенос фотоиндуцированной энергии необходим для эффективного поглощения солнечной энергии и транспорта ее к реакционному центру, преобразующему ее в химический потенциал [4]. На данный момент именно биоорганизмы обладают самой сложной и совершенной системой переноса энергии по принципу молекулярной антенны. Исследование в данной области имеет большой потенциал для создания новых способов трансформации и хранения солнечной энергии [5-8]. В связи с этим, усилия многих исследователей в последнее время были направлены на получение и изучение уникальных оптических свойств люминесцентных разветвленных, сверхразветвленных и дендритных макромо-



Общая схема получения КНЛ, где R – солюбилизирующий алкильный заместитель, D и A – донорный и акцепторные фрагменты соответственно.

лекул [9–12], организованных по принципу молең кулярной антенны.

Недавно в ИСПМ РАН был разработан новый класс кремнийорганических люминофоров, обладающих эффективным внутримолекулярным переносом энергии по принципу "молекулярной антенны" [13]. Они представляют собой разветвленные или дендритные соединения, в которых несколько органических люминофоров двух типов ковалентно связаны между собой через атомы кремния, в результате чего они располагаются на небольшом расстоянии с фиксированным углом друг относительно друга. При этом один из них может служить донором, а другой – акцептором энергии электронного возбуждения. Кроме того, в случае подбора люминофоров с определёнными характеристиками, такие системы обладают не только эффективным внутримолекулярным переносом энергии, но и высоким квантовым выходом люминесценции. Это позволяет создавать так называемые "кремнийорганические наноструктурированные люминофоры" (КНЛ) [14], к преимуществам которых можно отнести большое сечение поглощения, огромный псевдостоксовский сдвиг¹, позволяющий свести к минимуму эффект самопоглощения не только в концентрированных растворах таких люминофоров, но и в тонких пленках, а также дает возможность настраивать такие важные оптические свойства, как поглощение и люминесценция, на заданный спектральный диапазон.

Фенилоксазолы и низшие олигофенилены являются перспективными люминофорами для использования в структурах КНЛ. На сегодняшний день 1,4-бис(5-фенилоксазол-2-ил)бензол (POPOP). *п*-терфенил и 2,5-дифенилоксазол (PPO), обладающие высоким квантовым выходом люминесценции (Q_{lum}) нашли широкое применение в промышленности в качестве активаторов (п-терфенил, РРО) и сместителя (РОРОР) спектров пластмасм совых сцинтилляторов, лазерной оптике, физике высоких энергий [15, 16]. Благодаря универсальной структуре КНЛ, представляется возможным соединить в одной молекуле данные люминофоры, что позволит получить новые соединения с уникальными оптическими характеристиками. Предполагается, что они будут эффективно поглощать свет в ультрафиолетовом диапазоне, соответствующему поглощению донорных фрагментов и обладать люминесценцией с высоким Q_{lum} в более длинноволновом диапазоне, соответствующему люминесценции РОРОР (~420 нм). В связи с этим, данная работа направлена на разработку условий синтеза КНЛ с центральным акцепторным фрагментом люминофора РОРОР и донорными п-терфенильными или РРО фрагментами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтетические методы получения фенилоксазолов хорошо известны. С тех пор, как Эмилем Фишером в 1896 году был впервые получен 2,5-дифенилоксазол, описано огромное количество его производных и методов синтеза [17]. Однако боль-

¹ Стоксовский сдвиг определяется расстоянием между максимумами поглощения и люминесценции хромофора, однако в случае КНЛ максимум поглощения не соответствует колебательному уровню, с которого происходит испускание фотона. Для КНЛ это расстояние фактически определяется разницей между максимумами поглощения донорного и люминесценции акцепторного фрагментов.

СКОРОТЕЦКИЙ и др.





шинство из них не подходит для получения кремнийорганических производных, а также других соединений, неустойчивых в кислой среде. Ранее нами был разработан новый метод получения кремнийорганических производных фенилоксазола, включающий постадийное наращивание фенилоксазольного фрагмента с получением структуры, идентичной люминофору РОРОР [18, 19]. В его основу легла реакция получения 5-замещенных оксазолов из альдегидов по методу Ван-Лёссена и реакция прямого арилирования, катализируемая широко применяемым комплексом палладия. Как показано ниже, данный подход оказался не только применимым, но и достаточно эффективным для синтеза КНЛ.

Стратегию синтеза КНЛ на основе фенилоксазолов можно разделить на несколько основных этапов (см. рисунок). На первом из них синтезируют функциональный прекурсор I с солюбилизирующей группой R, который представляет собой уже готовый донорный (D) фрагмент или в дальнейшем будет входить в состав донорного фрагмента КНЛ. Для этого удобнее всего использовать различные бром- или литийорганические производные. Затем синтезируют многофункциональный разветвляющий кремнийорганический центр II, который на следующей стадии может реагировать с прекурсором I с образованием функционального монодендрона III. В зависимости от количества реакционных групп в разветвляющем центре, можно получать кремнийорганические соединения с различным содержанием донорных фрагментов. С точки зрения молекулярного дизайна, оптимальной структурой является монодендрон с двумя донорными фрагментами, из которого на следующей стадии можно получить КНЛ с четырьмя периферийными донорными фрагментами и одним центральным акцепторным (А). В этом случае достигается оптимальное сочетание простоты синтеза, хороших реакционных выходов и желаемых оптических свойств. В то время как получение монодендрона с тремя донорными фрагментами имеет преимущество с точки зрения увеличения молярного коэффициента экстинкции, однако сопряжено с более низкими выходами на стадии получения монодендрона и, соответственно, усложняет его синтез. На последней стадии полученный функциональный монодендрон после нескольких превращений вступает в реакцию с бифункциональным прекурсором (В) с образованием целевой структуры КНЛ.

п-Терфенил (3Ph), 2',5'-диметил-1,1':4',1"-терфенил (3Ph-Me₂) и PPO (схема 1) обладают привлекательным комплексом физико-химических свойств с точки зрения их использования в качестве донорных фрагментов КНЛ: поглощение в УФ диапазоне с большим молярным коэффициентом экстинкции, высокий квантовый выход люминесценции, хорошая фотохимическая стабильность. Диапазоны их поглощения и излучения света хорошо подходят для внутримолекулярного переноса энергии к центральному акцепторному фрагменту, что является необходимым условием для создания КНЛ по принципу «молекулярной антенны». Основной недостаток 3Ph, в отличие от РРО и 3Ph-Me₂ – низкая растворимость в большинстве органических растворителей, а также в полимерной матрице. Поэтому особое внимание при молекулярном дизайне было уделено увеличению растворимости будущих люминофоров с фрагментами 3Ph. Для решения этой проблемы в структуре целевого КНЛ были использованы разветвленные 2-этилгексильные заместители, обладающие высокой солюбилизирующей способностью. В случае с PPO и 3Ph-Me₂ использовали короткие метильные заместители для удобства при расшифровке ЯМР спектров.

Согласно изложенной выше стратегии синтеза КНЛ, для получения люминофоров с донорными 3Ph фрагментами первоначально был синтезие рован растворимый функциональный прекурсор 4-бром-4"-(2-этилгексил)-1,1':4',1"-терфенил (3)(схема 2). Для этого взаимодействием 2-этилгексилбромида (1) с магнием в диэтиловом эфире получили реактив Гриньяра. Затем полученную реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и прикапывали к раствору 1.4-либромбензола, взятого в недостатке, и катализатора, поддерживая температуру ниже 5°С. После окончания реакции кросс-сочетания в условиях Кумады и очистки методом вакуумной дистилляции удалось получить чистое соединение 2 с выходом 86%. Использование недостатка 1,4-дибромбензола относительно алкилбромида 1 обусловлено как протеканием побочной реакции Вюрца, так и практически полным отсутствием побочного процесса замещения второго атома брома в 1,4-дибромбензола на 2-этилгексильной группы. В противном случае большое количество остаточного 1,4-дибромбензола сильно усложняет вакуумную дистилляцию. Аналогично проводили получение соединения 3, реакционный выход которого составил 70%. В данном случае, протекание побочной реакции двойного замещения происходит статистически, а близкая растворимость соединения 3 и продукта дизамещенения – 4,4 - бис(2-этилгексил)-1,1':4',1":4",1"'-кватрофенила – сильно усложняет очистку. Согласно данным ГПХ, чистота полученного производного терфенила 3 после многократной экстракции из спирта и/или ацетона составила 85%. Однако оставшийся нефункциональный кватерфенил За в количестве 15% не способен участвовать в дальнейших реакциях и может быть легко отделен на следующей стадии от монодендрона 13 (схема 3), имеющего гораздо лучшую растворимость в органических растворителях. Поэтому во избежание больших потерь при дальнейшей экстракции, функциональный прекурсор 3 был использован без дополнительной очистки.

Тем не менее, чистое соединение **3** может быть получено методом вакуумной сублимации.

Контроль в режиме in situ за степенью завершенности реакций, а также чистотой конечных и промежуточных соединений здесь и далее проводили путем анализа на гель-проникающем хроматографе, оборудованном колонкой, работающей в линейном режиме в интервале молекулярных масс от 100 до 15000 согласно паспорту (размер пор 500 Å) с диодным матричным детектором. Данная система оказалась очень информативной и позволяет точно отличать даже небольшие молекулы с разной длиной сопряжения за счет получения одновременно с ГПХ-кривой спектров поглощения в диапазоне 200-800 нм всех присутствующих на ней пиков. Благодаря этому достигается не только оптимальное время прохождения реакции (зачастую в литературе время протекания реакций металлоорганических реакций существенно завышено из-за отсутствия такого анализа), но и контроль высокой чистоты получаемых соединений на стадии их синтеза и очистки за счет высокой чувствительности данного прибора (чувствительность диодной матрицы в сотни раз выше по сравнению с рефрактометрическим детектором).

Синтез функционального прекурсора 4-бром-2',4",5'-триметил-1,1':4',1"-терфенила (6) для получения КНЛ с донорными 3Ph-Me₂ фрагментами проводили аналогично получению соединения 3 (схема 2). Для этого взаимодействием реактива Гриньяра, полученного из п-бромтолуола с избытком 1,4-дибром-2,5-диметилбензола был получен 4-бром-2,4',5-триметилбифенил (5). После очистки методом вакуумной дистилляции удалось выделить чистое соединение 5 с выходом 63%. Конечный функциональный прекурсор 6 был синтезирован по реакции Кумады между п-дибромбензолом и реактивом Гриньяра, полученным из соединения 5. После перекристаллизации из этилового спирта было выделено чистое соединение 6 с выходом 87%.

Для объединения функциональных прекурсоров 3 и 6 в структуре целевой кремнийорганической молекулярной антенны необходим соответствующий центр ветвления. В качестве такового были выбраны дифункциональный (4-бромфенил)-(метил)дихлорсилан (10а) и трифункциональный Схема 2. Схема синтеза функциональных прекурсоров 3 и 6, а также функциональных разветвляющих кремнийорганических центров 10a, 10b для КНЛ с донорными 3Ph и 3Ph-Me₂ фрагментами.



(4-бромфенил)трихлорсилан (10b) (схема 2). Синтез этих соединений был осуществлен через предварительное получение соответствующих этоксисиланов: (4-бромфенил)(метил)диэтоксисилана (9а) и (4-бромфенил)триэтокисилана (9b). Такой подход за счет простоты выделения этоксисиланов и высоких реакционных выходов оказался более удобным и эффективным, нежели непосредственное получение соответствующих хлорсиланов.

Синтез соединения **9a** был осуществлен литиированием 1,4-дибромбензола (7) n-BuLi при –78°C в ТГФ с последующей обработкой безводным бромидом магния для получения реактива Гриньяра, который сразу после получения прикапывали к 3-кратному избытку метилтриэтоксисилана при –15°C. После выделения, упаривания растворителя и последующей фракционной дистилляции при пониженном давлении удалось выделить целевой продукт **9a** с выходом 58%. Для получения соответствующего хлорсилана полученный этоксисилан перемешивали при нагревании с избытком тионилхлорида в присутствии каталитических количеств ДМФА. Контроль осуществляли методом ¹Н ЯМР спектроскопии, на спектрах которой отчетливо наблюдалось исчезновение характерных сигналов этокси-групп в районе 1–4 м. д. После вакуумной перегонки было получено соединение **10а** с выходом 95% и чистотой 98% согласно ГЖХ-анализу. Аналогичным образом был получен (4-бромфенил)трихлорсилан (**10b**). В этом случае общий выход за две стадии целевого хлорсилана чистотой 97% составил 33.5%.

Получение функциональных монодендронов с донорными 3Ph и 3Ph-Me₂ фрагментами проводили по специально разработанной трехстадийной методике (схема 3). Для этого взаимодействием соединений **3** или **6** с *t*-BuLi при пониженных темх пературах и последующей обработкой соответствующим хлорсиланом (**10a**, **10b**) были получены соединения **13a**, **13b**. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле выход составил 621–83%. На следующей стадии литиировании ем соединений **13a**, **13b** при –78°C с последующей обработкой ДМФА и разрушением полученной соли до альдегида путем подкисления до кислой

Схема 3. Синтез функциональных монодендронов с донорными 3Ph и 3Ph-Me₂ фрагментами.



среды были получены производные бензальдегида 14а, 14b. Выход реакции был определен согласно данным ¹Н ЯМР-спектроскопии по появлению характерного синглета протона альдегидной группы при 10 м. д.. Далее соединения 14а, 14b без дополнительной очистки по реакции Ван Лёссена переводили в 5-замещенные оксазолы 15а–15с. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол) выход чистых соединений 15а, 15b составил 68–88%.

В связи с возможностью оксазольного кольца вступать в различные побочные реакции в условиях литиирования, синтез функциональных монодендронов с донорными РРО фрагментами был осуществлён по другой методике. Для этого в качестве исходных соединений использовали многофункциональные кремнийорганические центры трис(4-бромфенил)метилсилан (16а) или тетракис(4-бромфенил)силан (16b) (схема 4), которые получали монолитиированием 1,4-дибромбензола и последующим взаимодействием с соответствующим три- или тетрахлорсиланом. Реакция в обоих случаях при точном соблюдении температурных режимов по данным аналитической ГПХ проходит практически количественно, что позволило использовать полученные соединения 16а-b без дополнительной очистки. Моноитиированием и последующим взаимодействием полученных функциональных центров с ДМФА были получены соответствующие бензальдегиды 17а, 17b. Очистку проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле в толуоле. Выходы составили 68% и 73%, соответственно. На следующей стадии карбонильную группу защищали диоксановой защитой с использованием неопентингликоля путем кипячения в бензоле в присутствии толуолсульфокислоты в качестве катализатора с азеотропной отгонкой образующейся воды в процессе реакции. Выбор данного спирта был обусловлен тем, что более простая диоксалановая защитная группа с использованием этиленгликоля менее устойчива, что может приводить к ее частичному снятию в процессе очистки на силикагеле.

Затем из соединений 18а, 18b по реакции прямого арилирования с ранее полученными функциональными прекурсорами 20a, 20b по реакции Ван Лёссена из соответствующих бензальдегидов были получены соединения 21а-21с с защищенной альдегидной группой (схема 5). Их очистке уделяли особое внимание, поскольку наличие недозамещенного продукта или исходных субстратов может повлечь образование на последующих стадиях побочных продуктов, очистка от которых может быть затруднена. Снятие диоксановой защиты проводили в водно-ацетоновой смеси в кислой среде. Контроль осуществляли методом ТСХ на силикагеле, а также по появлению характерного сигнала альдегидного протона на ¹Н ЯМР спектрах при 10 м. д. Поскольку данная реакция является равновесной, ни в одном случае не удалось до-

СКОРОТЕЦКИЙ и др.

Схема 4. Схема синтеза разветвляющих кремнийорганических центров для монодендронов с донорными РРО фрагментами.



Схема 5. Синтез функциональных монодендронов с донорными РРО фрагментами.



биться полного снятия защитной группы. Однако не вступающая в реакцию на следующей стадии диоксановая группа позволяет выделить непрореагировавшие соединения **21а–21с** в чистом виде. Затем по реакции Ван-Лёссена из бензальдегидов **22а–22с** получали 5-замещенные производные оксазола **23а–23с**. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле в смеси толуол– этилацетат, были получены целевые функциональные монодендроны с выходом 75–97%.

Схема 6. Получение КНЛ на основе фенилоксазолов с различными донорными фрагментами.



Таким образом, были успешно получены несимметричные функциональные монодендроны **15а–15с** и **23а–12с** с оксазольной группой в фокальной точке, которые на последней стадии вводили в реакцию кросс-сочетания с 1,4-дибромбензолом в условиях прямого С–Н арилирования (схема 6).

После тшательной очистки путем перекристаллизации из диоксана для соединений с донорными 3Ph фрагментами и классической хроматографии на силикагеле для соединений с донорными 3Ph-Me₂ и PPO фрагментами удалось получить искомые разветвленные КНЛ с выходами, варьирующемся в пределах 58-88% для соединений (POPOP)Si₂(3Ph-Me₃)₄, (POPOP)Si₂(3Ph-EH)₄, (POPOP)Si₂(PPO-Me)₄, (POPOP)Si₂(PPO-EH)₆, (POPOP)Si₂(PPO-Me)₆ и 17% для (POPOP)Si₂(3Ph-ЕН), (схема 7). Низкий выход для последнего соединения объясняется сложной очисткой, которую не удалось оптимизировать, в то время как реакционный выход составил не менее 86%. Особое поведение продемонстрировал (POPOP)Si₂(PPO-Ме)₆. В отличие от других соединений, хорошо растворимых в таких органических растворителях как толуол, ТГФ, хлороформ, он обладает заметной растворимостью (>5 % масс.) только в хлороформе. В то время как его растворимость в ТГФ составила лишь 1.9 г/л и еще меньше в толуоле. Очистку в данном случае удалось осуществить методом экстракции сначала из толуола, а потом хлороформа.

Все полученные КНЛ представляют собой индивидуальные соединения разветвленной структуры, состоящие из двух типов хромофорных фрагментов, соединенных через атомы кремния. В центральной части в качестве акцептора находится фрагмент люминофора РОРОР. В качестве донорных фрагментов используются различные производные 3Ph, 3Ph-Me₂ и PPO с метильными и 2-этилгексильными солюбилизирующими группами. Следует отметить, что в результате были получены КНЛ с одинаковыми хромофорными фрагментами, но различным соотношением донор-акцептор, составившим 4: 1 – для соединее ний (POPOP)Si₂(3Ph-EH)₄ и (POPOP)Si₂(PPO-Ме)₄, - или 6:1 - для соединений и (РОРОР) Si₂(3Ph-EH)₆ и (POPOP)Si₂(PPO-Me)₆ (схема 7).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Реагенты, растворители и материалы

2.5 М и 1.6 М растворы *н*-бутиллития (*n*-BuLi) в гексане, 1.6 М раствор *трет*-бутиллития (*t*-BuLi) в пентане, тионилхлорид, (*n*-бромфенил) триметилсилан, толуолсульфонилметил изоцианид (TosMIC), безводный карбонат калия, *n*-метилбензальдегид, 1,2-дибромэтан, 4,4'-дибромбифенил, 1-бром-2-этил-гексан, *n*-дибромбен-зол (Acros organics), а так же *тетракис*(трифенилфосфин)палладий(0) (Pd(PPh₃)₄), магний, 1,4-дибром-2,5-диметилбензол, [1,1'-бис(дифенил-



фосфино)ферроцен] дихлорпалладий(II) (Pd(dppf) Cl₂), неопентилгликоль (Sigma-Aldrich), были использованы без дополнительной очистки. Этоксисиланы (ООО "Пента") отчищали дистилляцией непосредственно перед использованием. *трет*-Бутилат лития получали взаимодействием 2.5 М раствора *n*-BuLi с *трет*-бутанолом в абс. ТГФ с последующим упариванием летучих компонентов. ТГФ, диоксан и другие растворители абсолютизировали согласно хорошо известным методикам и хранили над гранулами цеолита с размером пор 3 Å. Синтез соединений 5, 6 и 13с описан ранее [14].

Для препаративной колоночной хроматографии использовали силикагель зернистостью 40-60 мкм с размерами пор 60 Å ("Merck"). Для тонкослойной хроматографии применяли пластинки Sorbfil ("Сорбполимер") с нанесённым слоем люминофора.

Все реакции, если особо не оговорено, проводили в атмосфере аргона и в абсолютизированных растворителях.

2.2 Физико-химические методы исследования

Спектры ЯМР ¹Н регистрировали на спектрометре "Bruker AC-250" (250 МГц). Спектры ЯМР ¹³С и ²⁹Si регистрировали на спектрометре "Bruker AVII-300" (75,5 МГц и 59,6 МГц соответственно). В качестве стандарта использовали остаточный сигнал растворителя. Спектры обрабатывали на компьютере с использованием программы "ACDLabs".

Масс-спектры (MALDI) регистрировали на приборе Autoflex II Bruker (FWHM 18000), снабе женным азотным лазером (рабочая длинна волны 337 нм) и времяпролетным детектором в режиме отражения. Конечный спектр является суммарным 300 спектров, полученных в различных областях образца. 2,5-дигидроксибензойная кислота (Acros, 99%) и α-циано-4-гидроксикоричная кисю лота (Acros, 99%) были использованы в качестве матрицы.

ГПХ-анализ осуществляли на приборе "Shimadzu" (Япония), детекторы – рефрактометр RID-10A и диодная матрица SPD-M10AVP, колонка – "Phenomenex" (США) 7.8 × 300 мм, заполнене ная сорбентом "Phenogel" с размерами пор 500 Å (температура термостатривания 40°С), элюент – ТГФ со скоростью потока 1 мл мин⁻¹.

Газовую хроматографию осуществляли на хроматографе марки "Хроматэк – Кристалл 5000.2" (Россия). Детектор по теплопроводности, длина колонок – 2 м, диаметр – 3 мм. Газ-носитель – гелий, скорость 30 мл мин⁻¹, неподвижная фаза SE-30 (5%), нанесенная на "Chromaton-N-AW"

Элементный анализ С, Н, N, проводили с использованием СНN автоматического анализатора CE1106 (Италия) с погрешностью 0.3–0.5%. Сжигание осуществляли в склянке Шенингера с использованием щелочного раствора пероксида водорода в качестве сорбента. Для определения кремния применяли спектрофотометрический анализ.

2.3 Методики получения соединений

1-Бром-4-(2-этилгексил)бензол (2). К суспензии 9,8 г (0,403 моль) магния в 50 мл эфира прикапали раствор 60 мл (0,336 моль) 1-бром-2-этилгексана (1) в 500 мл ТГФ. Затем смесь перемешивали при кипении в течение 1.5 ч. Во второй колбе растворили 65 г (0.276 моль) 1,4-дибромбензола и 0.58 г (2 ммоль) катализатора Pd(dppf)Cl₂ в 100 мл эфира и охладили реакционный сосуд до температуры 0°С, после чего прикапали свежеполученный реактив Гриньяра из первой колбы, не поднимая температуру выше 5°С. Затем охлаждение убрали и перемешивали реакционную смесь в течение 20 ч. После окончания реакции смесь вылили в 400 мл ледяной воды и 200 мл диэтилового эфира. Полученную смесь промыли дистиллированной водой (3 раза по 300 мл), осушили над сульфатом натрия и растворитель упарили на роторном испарителе при пониженном давлении. Продукт очищали вакуумной перегонкой (128-130°С/6.3 × 10-4 Бар). Выход составил 63.6 г (86% от теории) продукта 98%-ной чистоты (по данным ГЖХ). Спектр ЯМР ¹Н (*J*, Гц, CDCl₂) δ, м. д.: 0.87 м (6Н), 1.26 м (8Н), 1.54 м (1Н), 2.49 д (J = 7.0, 2Н), 7.02 м (J = 8.5, 2H), 7.38 м (J = 8.2, 2H). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₂) б, м. д.: 10.73; 14.12; 22.99; 26.28; 28.77; 32.19; 39.46; 40.99; 119.19; 130.91; 131.08; 140.81. MALDI-MS: найдено *m/z* 268.19 [M]+; вычислено 268.08.

4-Бромо-4''-(2-этилгексил)-1,1':4',1''-терфенил (3). Синтез проводили по методике, аналогичной получению соединения **2** из 1.68 г (70 ммоль) магния, 20 г (66.8 ммоль) 1-бром-4-(2-этилгексил) бензола (**2**), 41.7 г (133.7 ммоль) 4,4'-дибромбифе4 нила и 0.2 г (0.3 ммоль) Pd(dppf)Cl₂. Продукт очищали многократной экстракцией из спирта и/или ацетона. Выход составил 23.1 г (70% от теории) с содержанием основного продукта не менее 85% (по данным ГПХ). Полученный продукт использовали без дополнительной очистки в последующем синтезе. Чистое соединение **3** для анализа было выделено методом вакуумной сублимации. Спектр ЯМР ¹H (*J*, Гц, CDCl₃) δ , м. д.: 0.91 м (6H), 1.24– 1.44 м (8H), 1.62 м (*J* = 5.5, 1H), 2.60 д (*J* = 6.7, 2H), 7.26 м (*J* = 8.6, 2H), 7.49–7.71 м (10H). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃) δ , м. д.: 10.81; 14.16; 23.07; 25.45; 28.88; 32.38; 39.77; 41.09; 76.70; 77.01; 77.33; 121.51; 126.70; 127.20; 127.00; 128.60; 129.70. 131.90; 137.70; 138.50; 139.70; 140.50; 141.40. Найдено, %: С 74.30; H 7.08; Br 18.74. Вычислено для С₂₆H₂₉Br, %: С 74.10; H 6.94; Br 18.96.

(4-Бромфенил)(метил)диэтоксисилан (9a). К раствору 35 г (0.148 моль) п-дибромбензола в 650 мл абс. ТГФ при -78°С прикапали 60 мл (0.148 моль) 2.5 М раствора n-BuLi в гексане, не подымая температуру выше -70 °C. Реакционную смесь перемешивали при этой температуре в течение 1 ч. Во второй колбе к суспензии 3.92 г (0.1632 моль) магния в 20 мл эфира прикапали раствор 13.7 мл (0.159 моль) дибромэтана в 90 мл эфира. После этого смесь перемешивали с нагревом до кипения в течение 30 мин и охладили до комнатной температуры. Прилили весь заранее приготовленный эфирный раствор комплекса бромида магния с эфиром к содержимому первой колбы. После этого реакционную смесь перемешивали в течение 30 минут и дали самопроизвольно нагреться до комнатной температуры (20°С). Полученный реактив Гриньяра 8 прикапали к раствору 158 г (0.89 моль) метилтриэтоксисилана в 100 мл ТГФ при температуре не выше 5°С, и затем перемешивали при комнатной температуре. По окончании реакции к реакционной смеси добавили 800 мл дистиллированной воды и экстрагировали дважды диэтиловым эфиром (800 мл). Объединенные органические вытяжки промыли водой до нейтральной среды, осушили над Na₂SO₄ и упарили летучие компоненты на роторном испарителе. После вакуумной дистилляции выход продукта 9а чистотой 97% составил 24.12 г (58% от теории) (71–78°С/3–4 × 10⁻⁴ Бар). Спектр ЯМР ¹Н (*J*, Гц, CDCl₃) δ, м. д.: 0.34 с (3Н), 1.23 т (6Н), 3.79 м (*J* = 7.33, 4H), 7.51 с (4H).

(4-Бромфенил)триэтоксисилан (9b). Синтез проводили по методике, аналогичной получению соединения 9а из 30 г (0.127 моль) *п*-дибромбензола, 51 мл (0.127 моль) 2.5 М раствора *n*-BuLi в гексане, 3.36 г (0,14 моль) магния, 11,76 мл (0.136 моль) 1,2-дибромэтана и 125 мл (0.76 моль) тетраэтоксисилана. После упаривания растворителя и других летучих компонентов полученную реакционную смесь очищали методом вакуумной дистилляции. Выход чистого для анализа соединения **9b** составил 18.67 г (46% от теории) (92– 97°C/3,7 × 10⁻⁴ Бар; лит. данные 104 ± 1°C/0.64– 0.65 мБар [20]). Спектр ЯМР ¹Н (*J*, Гц, CDCl₃) δ, м. д.: 1.24 т (*J* = 7.33, 9H), 3.36 м (*J* = 7.33, 6H), 7.54 с (4H).

(4-Бромфенил)(метил)дихлорсилан (10а). К 10 г (34.6 ммоль) соединения 9а и 100 мкл ДМФА в качестве катализатора при 60°С прикапали 13.6 мл (0.188 моль) тионилхлорида. Протекание реакции контролировали по исчезновению характерных пиков этокси-групп на ¹Н ЯМР спектре. Чистый продукт был получен вакуумной перегонкой (55–57°С/3 × 10⁻⁴ Бар; лит. данные 57°С/0.12 мБар [21]). Выход соединения 10а с чистотой 98% (согласно ГЖХ-анализу) составил 8.87 г (95% от теоа рии). Спектр ЯМР ¹Н (*J*, Гц, CDCl₃) δ , м. д.: 1.02 с (3H), 7.59 м (4H).

(4-Бромфенил)трихлорсилан (10b). Синтез проводили по методике, аналогичной получению соединения 10а из 10 г (31.3 ммоль) соединения 9b, 100 мкл ДМФА и 13.6 мл (0,188 моль) тионилхлорида. Чистый продукт был получен вакуумной перегонкой (62–64°С/4.2 × 10⁻⁴ Бар). Выход соединения 10b с чистотой 97% (согласно ГЖХанализу) составил 8.8 г (91% от теории). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃) δ , м. д.: 7.67 с (4H).

(4-Бромфенил)(бис[4''-(2-этилгексил)-1,1':4',1"-терфенил-4-ил])метилсилан (13a). К раствору 12,79 г (25.8 ммоль) соединения 3 в 500 мл ТГФ прикапали 30.7 мл (51.6 ммоль) 1.7 М раствора t-BuLi в пентане, поддерживая темпет ратуру не выше -25°С. После этого реакционной смеси дали самопроизвольно нагреться до комнатной температуры, затем снова охладили до -78°С и одной порцией добавили 3.137 г (11.6 ммоль) хлорсилана 10а. Контроль реакции осуществляли методом ГПХ и тонкослойной хроматографии. Через 40 мин убрали охлаждающую баню и смеси самопроизвольно позволяли нагреться до комнатной температуры. Полученный раствор вылили в 500 мл ледяной воды и экстрагировали дважды

диэтиловым эфиром (400 мл). Объединенный органический слой промыли водой до нейтральной реакции и сушили над Na₂SO₄. После упаривания растворителя и вакуумирования при 1 мБар получили 11.49 г. После очистки методом классической колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – смесь гексан-толуол 5:1) выделили 8.0 г (80% от теории) чистого для анализа моном дендрона 13а. Спектр ЯМР ¹Н (J, Гц, CDCl₂) δ , м. д.: 0.90-0.95 м (15Н), 1.28-1.40 м (16Н), 1.64 м (*J* = 5.9, 2H), 2.61 м (*J* = 6.6, 4H), 7.26 м (*J* = 8.1, 4H), 7.47 м (*J* = 8.1, 2H), 7.55–7.62 м (6H), 7.65 м (J = 8.1, 4H), 7.89 m (J = 8.1, 4H), 7.71 c (8H). ¹³C ЯМР (CDCl₃), б, м. д.: -3.29; 10.84; 14.18; 21.48; 23.08; 25.48; 28.90; 32.41; 39.80; 41.12; 76.71; 77.03; 77.35; 124.55; 125.32; 126.57; 126.69; 127.35; 127.46; 128.24; 129.10; 129.70; 131.20; 134.20; 135.00; 135.80; 137.00; 137.80; 137.90; 139.40; 140.40; 141.30; 141.90. Найдено, %: С 80.07; Н 7.65; Br 9.00; Si 2.98; вычислено для C₅₉H₆₅BrSi, %: C 80.33; H 7.43; Br 9.06; Si 3.18.

4-{Метил[бис(4''-(2-этилгексил)-1,1':4',1''терфенил-4-ил)]силил}бензальдегид (14а). К раствору 1.05 г (1.2 ммоль) монодендрона 13а в 20 мл ТГФ при –78°С прикапали 0.9 мл (1.4 ммоль) 2.5 М раствора n-BuLi в гексане, поддерживая температуру не выше -70°С. Затем реакционную смесь перемешивали в течение часа при этой температуре и добавили 0.18 мл (2,3 ммоль) ДМФА. Убрали охлаждающую баню и дали смеси самопроизвольно нагреться до комнатной температуры. Получившуюся соль подкислили 1 М раствором HCl до кислой среды, вылили в 100 мл ледяной воды и экстрагировали дважды диэтиловым эфиром (150 мл). Объединенные органические слои промыли водой до нейтральной реакции и высушили над Na₂SO₄. После упаривания растворителя и очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол) выделили 0.9 г (91% от теории) чистого для анализа соединения 14а. Спектр ЯМР ¹Н (*J*, Гц, CDCl₃) δ, м. д.: 0.92–0.97 м (12H), 0.97 (с, 3H), 1.30–1.43 м (16H), 1.66 м (J = 5.9, 2H), 2.63 м (J = 6.6, 4H), 7.28 м (J = 8.1, 4H), 7.60 д (J = 8.1, 4H), 7.67 м (J = 8.1, 4H), 7.69–7.75 м (12H), 7.82 м (J = 8.1, 2H), 7.92 м (J = 8.1, 2H), 10.1 с (1H). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ, м. д.: -3.40; 10.84; 14.18; 23.08; 25.48; 28.90; 32.41; 39.80; 41.12; 76.72; 77.04; 77.35; 126.47; 126.66; 126.69; 127.37; 127.46; 128.77; 129.7; 133.7; 135.8; 135.9; 137.00; 137.80; 139.00; 140.50; 141.30; 142.10; 145.00; 193.00. Найдено, %: С 86.45; Н 8.15; Si 3.24; вычислено для C₆₀H₆₆OSi, %: С 86.69; Н 8.00; О 1.92; Si 3.38.

5-(4-{Метил[бис(4''-(2-этилгексил)-1,1':4',1''терфенил-4-ил)]силил}фенил)-1,3-оксазол (15а). К раствору 2.58 г (3.1 ммоль) соединения 14а и 0.636 г (3.2 ммоль) TosMIC в смеси 40 мл мем танола и 15 мл ТГФ добавили 0.858 г (6.2 ммоль) карбоната калия. Смесь перемешивали при кипячении в течение 2 ч, контролируя прохождение реакции по ТСХ. Полученный раствор вылили в 100 мл ледяной воды и экстрагировали дважды диэтиловым эфиром (200 мл). Объединенные органические вытяжки промыли водой до нейтральной реакции и осушили над Na₂SO₄. После упаривания растворителя и очисткой методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол) выделили 2.38 г чистого для аная лиза соединения 15а (88% от теории). Спектр ЯМР ¹Н (*J*, Гц, CDCl₂) δ, м. д.: 0.92–0.97 м (12H), 0.98 c (3H), 1.29-1.42 M (16H), 1.66 M (J = 5.9, 2H),2.63 д (J = 6.6, 4H), 7.28 м (J = 8.1, 4H), 7.45 с (1H), 7.59 м (*J* = 8.1, 4H), 7.67–7.75 м (20H), 7.97 с (1H). ¹³С ЯМР (CDCl₃), б, м. д.: –3.29; 10.83; 14.18; 23.08; 25.48; 28.9; 32.40; 39.80; 41.11; 76.72; 77.04; 77.35; 122.09; 123.8; 126.57; 126.68; 127.35; 127.46; 128.24; 128.64; 129.05; 129.70; 134.37; 135.80; 135.90; 137.20; 137.80; 139.00; 140.00; 141.00; 141.90; 150.60; 150.60; 151.50; 151.50. Найдено, %: С 85.69; Н 7.68; N 1.61; Si 3.31; вычислено для C₆₂H₆₇NOSi, %: C 85.57; H 7.76; N 1.61; Si 3.23.

2,2'-Бензол-1,4-диилбис[5-(4-{бис[4''-(2этилгексил)-1,1':4',1''-терфенил-4-ил](метил) силил}фенил)-1,3-оксазол] ((РОРОР)Si₂(3Ph-EH)₄). Дегазированный раствор 1.5 г (1.63 ммоль) соединения 15а, 0.327 г (4.1 ммоль) *трет*-бутилата лития, 47 мг (0.04 ммоль) Рd(PPh₃)₄ и 0.193 г (0.8 ммоль) 1,4-дибромбензола в 20 мл абс. диоксана кипятили 1.5 ч до полного исчезновения прои дукта моноприсоединения – контроль за прохождением реакции осуществляли методом TCX и ГПХ. По завершении реакции смесь вылили в 200 мл дистиллированной воды и экстрагировали дважды диэтиловым эфиром. Объединенные органические слои промали водой до нейтральной реакции и сушили над Na₂SO₄. После упаривания растворителя, реакционную смесь пропустили через слой силикагеля (элюент – смесь толуол-этилацетат 20 : 1) для удаления следов катализатора. Очистку проводили методом перекристаллизации из диоксана, что позволило выделить 0.91 г чистого для анализа соединения (POPOP)Si₂(3Ph-EH)₄ (61% от теории). Спектр ЯМР ¹Н (*J*, Гц, CDCl₃) б, м. д.: 0.90-0.96 м (24Н), 0.99 с (6Н), 1.29–1.42 м (32Н), 1.66 м (J = 5.9, 4H), 2.62 м (J = 6.6, 8H), 7.28 м (J = 8.8, 8Н), 7.56–7.61 м (10Н), 7.69–7.75 м (36Н), 7.81 м (J = 8.1, 4H), 8.27 с (4H). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ, м. д.: -3.27; 10.83; 14.17; 23.07; 25.47; 28.89; 32.40; 39.79;41.11; 76.71; 77.03; 77.35; 123.66; 124.46; 126.58; 126.68; 126.72; 127.35; 127.46; 128.68; 128.79; 129.70; 134.40; 135.80; 136.00; 137.20; 138.00; 139.40; 140.40; 141.30; 141.90; 151.70; 160.70. Найдено, %: С, 85.81; Н 7.63; N 1.45; Si 2.93; вычислено для C₁₃₀H₁₃₆N₂O₂Si₂, %: C 86.04; H 7.55; N 1.54; Si 3.10. MALDI-TOF m/z найдено 1814.69 [M]⁺, рассчитано – 1813.01.

(4-Бромфенил) {трис [4''-(2-этилгексил)-1,1':4',1''-терфенил-4-ил]}силан (13b). Синтез проводили аналогично методике получения соединения 13а из 24 мл (38.4 ммоль) 1.6 М раствора m-BuLi в пентане, 9.32 г (18.83 ммоль) соединения 3 и 1.65 г (5.7 ммоль) соединения 10b. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – смесь гексан-толуол 5:1) выделили 5.73 г (83% от теории) чистого для анализа монодендрона **13b**. Спектр ЯМР ¹Н (*J*, Гц, СDCl₃) б, м. д.: 0.87-0.95 м (18Н), 1.25-1.38 м (24Н), 1.63 м (J = 5.9, 3Н), 2.59 д (J = 6.7, 6Н), 7.25 д (*J* = 7.6, 6Н), 7.55–7.61 м (10Н), 7.72 м (24Н). ¹³С ЯМР (CDCl₃), б, м. д.: 0.75; 14.11; 23.01; 25.38; 28.82; 32.31; 39.71; 41.03; 124.84; 126.54; 126.62; 127.3; 127.41; 129.64; 131.18; 132.27; 133.23; 136.81; 137.7; 137.93; 139.22; 140.37; 141.23; 142.04. ²⁹Si ЯМР (CDCl₂) б, м. д.: –14.16. Найдено, %: С 83.63; Н 7.71; Br 6.41; Si 2.22; вычислено для C₈₄H₉₁BrSi, %: C 83.48; H 7.59; Br 6.61; Si 2.32.

4-{Трис[4''-(2-этилгексил)-1,1':4',1''-терфенил-4-ил]силил} бензальдегид (14b). Синтез проводили аналогично методике получения соединения **14a** из 5.7 г (4.8 ммоль) монодендрона **13b**, 3.45 мл (5,52 ммоль) 1,6 М раствора *n*-ВиLі в гексане и 0.85 мл (10 ммоль) ДМФА. Согласно данным ¹Н ЯМР-спектроскопии реакция прошла на 83%. Использовали полученное соединение **14b** в последующем синтезе без дополнительной очистки. Спектр ЯМР ¹Н (*J*, Гц, CDCl₃) δ , м. д.: 0.87–0.96 м (18H), 1.24–1.40 м (24H), 1.63 м (*J* = 5.9, 3H), 2.60 д (*J* = 6.7, 6H), 7.26 м (*J* = 7.9, 6H), 7.58 м (*J* = 8.2, 6H), 7.67–7.79 м (25H), 7.93 м (3H), 10.11 с (1H).

5-(4-{Трис[4''-(2-этилгексил)-1,1':4',1''терфенил-4-ил]силил}фенил)-1,3-оксазол (15b). Синтез проводили аналогично методике получения соединения 15а из 5.27 г (4.6 ммоль) бен4 зальдегида 14b. 0.93 г (4.8 ммоль) TosMIC и 1.25 г (9.1 ммоль) карбоната калия. Реакционную смесь перемешивали при кипячении в течение 2 ч. контролируя прохождение реакции по TCX. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле в толуоле выделили 3.71 г чистого для анализа соединения 15b (68% от теории). Спектр ЯМР ¹Н (*J*, Гц, CDCl₂) δ, м. д.: 0.87–0.95 м (18Н), 1.26–1.40 (м, 24Н), 1.63 м (J = 5.9, 3Н), 2.59 д (J = 6.7, 6H, 7.26 M (J = 7.94, 6H), 7.44 c (1H), 7.57 M (J = 7.94, 6H)8.2, 6H), 7.69-7.78 м (28H), 7.97 с (1H). ¹³С ЯМР (CDCl₃) б, м. д.: 10.78; 14.15; 23.04; 25.4; 28.84; 32.33; 39.74; 41.06; 122.14; 123.75; 126.57; 126.65; 127.33; 127.44; 128.77; 129.67; 132.47; 135.28; 136.89; 136.98; 137.73; 139.27; 140.39; 141.26; 142.04. ²⁹Si ЯМР (CDCl₃) б, м. д.: –14.39. Найдено, %: С 87.44; Н 7.87; N 1.14; Si 2.53; вычислено для C₈₇H₉₃NOSi, %: C 87.31; H 7.83; N 1.17; Si 2.35.

2,2'-Бензол-1,4-диил-бис[5-(4-{трис[4''-(2этилгексил)-1,1':4',1''-терфенил-4-ил]силил} фенил)-1,3-оксазол] $((POPOP)Si_2(3Ph-EH)_6).$ Синтез проводили аналогично методике получения соединения (POPOP)Si₂(3Ph-EH)₄ из 3.9 г (3.19 ммоль) соединения 15b, 0.64 г (7.98 ммоль) *трет*-бутилата лития, 62 мг (0.05 ммоль) Pd(PPh₃)₄ 0.376 г (1.59 ммоль) 1,4-дибромбензола. И Реакционную смесь кипятили 2 ч. После упаривания растворителя, реакционную смесь пропустили через слой силикагеля (элюент - смесь толуолэтилацетат 20:1) от следов катализатора. Очистку проводили методом перекристаллизации из диоксана, что позволило выделить 2.41 г чистого для анализа соединения (POPOP)Si₂(3Ph-EH)₆ (68% от теории). Спектр ЯМР ¹Н (*J*, Гц, CDCl₃) δ, м. д.: 0.86-0.95 м (36Н), 1.25-1.40 м (48Н), 1.63 м (J =

5.9, 6H), 2.59 д (J = 6.4, 12H), 7.26 м (J = 7.9, 12H), 7.55–7.61 м (14H), 7.69–7.84 м (56H), 8.25 с (4H). ¹³С ЯМР (CDCl₃) δ , м. д.: 10.83; 14.05; 23.04; 25.66; 28.98; 32.57; 39.93; 41.18; 123.78; 126.63; 126.70; 126.80; 127.37; 127.48; 128.95; 129.69; 132.69; 135.5; 136.96; 137.11; 137.90; 139.42; 140.54; 141.30; 142.19; 151.82; 160.82. ²⁹Si ЯМР (CDCl₃) δ , м. д.: –14.47. Найдено, %: С 87.93; H 7.92; N 1.16; Si 2.14; вычислено для C₁₈₀H₁₈₈N₂O₂Si₂, %: С 87.61; H 7.68; N 1.14; Si 2.28.

4-{Метил[бис(2',4'',5'-триметил-1,1':4',1''терфенил-4-ил)]силил}бензальдегид (14с). Синтез проводили аналогично методике получения соединения **14a** из 4 г (5.4 ммоль) соединения **13с**, 3.9 мл (6.2 ммоль) 1.6 М раствор *n*-ВиLі в гексане и 0.84 мл (10 ммоль) ДМФА. По данным ЯМР спеке троскопии реакция прошла на 87%. Соединение **14с** использовали без дополнительной очистки в последующем синтезе. Спектр ЯМР ¹Н (*J*, Гц, ДМСО-*d*), δ , м. д.: 0.96 с (3H), 2.23 с (6H), 2.27 с (6H), 2.38 с (6H), 7.1 м (*J* = 7.9, 4H), 7.22 с (8H), 7.39 м (*J* = 7.9, 4H), 7.59 м (*J* = 8.2, 4H), 7.78 м (*J* = 7.9, 2H), 7.93 м (*J* = 7.9, 2H), 10.05 с (1H).

5-(4-{Метил[бис(2',4'',5'-триметил-1,1':4',1''терфенил-4-ил)]силил}фенил)-1,3-оксазол (15с). Синтез проводили аналогично методике получения соединения **15а** из 3.7 г (5.3 ммоль) со5 единения **14с,** 1.09 г (5.6 ммоль) ТоѕМІС и 1.48 г (10.7 ммоль) карбоната калия. Смесь перемешим вали при кипячении в течение 2 ч. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент толуол) выделили 3.39 г чистого для анализа соединения **15с** (86% от теории). Спектр ЯМР ¹H (*J*, Гц, ДМСО-*d*), δ , м. д.: 0.94 с (3H), 2.23 с (6H), 2.27 с (6H), 2.38 с (6H), 7.09 м (*J* = 8.8, 4H), 7.22 с (8H), 7.39 м (*J* = 7.9, 4H), 7.58–7.67 м (7H), 7.75 м (*J* = 8.2, 2H), 8.36 с (1H).

2,2'-Бензол-1,4-диилбис[5-(4-{метил-[бис-(2',4'',5'-триметил-1,1':4',1''-терфенил-4-ил)] силил}фенил)-1,3-оксазол] ((РОРОР)Si₂(3Ph-Me₃)₄). Синтез проводили аналогично методике получения соединения (РОРОР)Si₂(3Ph-EH)₄ из 3.8 г (5.2 ммоль) соединения 15с, 1.04 г (13 ммоль) *трет*-бутилата лития, 60 мг (0.05 ммоль) Pd(PPh₃)₄ и 0.585 г (2.47 ммоль) 1,4-дибромбензола. Реакционную смесь кипятили в течение 4 ч до полного завершения реакции. После упаривания растворителя и очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – смесь толуол-этилацетат 20:1) выделили 2.7 г чистого для анализа соединения (POPOP)Si₂(3Ph-Me₃)₄ (71% от теории). Спектр ЯМР ¹Н (*J* МГц, CDCl₃), δ, м. д.: 0.98 c (6H), 2.31 c (12H), 2.33 c (12H), 2.43 c (12H), 7.19 м (J = 5.8, 8Н), 7.23–7.31 м (16Н), 7.43 д (J = 7.9, 8H), 7.56 c (2H), 7.65 M (J = 7.9, 8H), 7.74 M (J =7.9, 4H), 7.80 м (J = 8.2, 4H), 8.25 с (4H). ¹³С ЯМР (CDCl₃), б, м. д.: -3.23; 19.97; 20.00; 21.18; 123.61; 124.38; 126.69; 128.58; 128.76; 128.80; 128.85; 129.09; 131.82; 131.97; 132.54; 132.69; 133.77; 135.04; 135.97; 136.41; 137.39; 138.67; 140.37; 140.91; 142.97; 151.75; 160.61. ²⁹Si *SMP* (CDCl₃), δ. м. д.: -10.96. Найдено, %: С 85.84; Н 6.21; N 1.70; Si 3.42; вычислено для C₁₁₀H₉₆N₂O₂Si₂, %: C 86.12; H 6.31; N 1.83; Si 3.66.

53

Трис(4-бромфенил)(метил)силан (16а). Синтез и выделение продукта проводили согласно методике, описанной в работе [22], из 34.62 г (0.146 моль) *n*-дибромбензола, 59 мл (0.146 моль) 2.5 М раствора *н*-ВиLі в гексане и 5.74 мл (0.0489 моль) трихлорметилсилана. Выход соеє динения **16а** 97%-ной чистоты (по данным ГПХ) составил 24.1 г (96% от теории). Полученный продукт использовали без дополнительной очистки в последующем синтезе. Спектр ЯМР ¹Н (*J*, Гц, CDCl₃), δ , м. д.: 0.81 с (3H), 7.33 м (*J* = 7.9, 6H), 7.52 м (*J* = 8.2, 6H).

Тетракис(4-бромфенил)силан (16b). Синтез и выделение продукта проводили согласно методике, описанной в работе [23], из 36.18 г (0.1563 моль) *n*-дибромбензола, 60 мл (0.15 моль) 2.5 М раствора *n*-ВиLі в гексане и 4,32 мл (0,0376 моль) трихлор, метилсилана. Выход соединения **16b** 97%-ной чистоты (по данным ГПХ) составил 22,5 г (90% от теории). Полученный продукт использовали без дополнительной очистки в последующем синтезе. Спектр ЯМР ¹Н (*J*, Гц, CDCl₃), δ , м. д.: 7.36 м (*J* = 8.5, 8H), 7.54 м (*J* = 8.5, 8H).

4-[Бис(4-бромфенил)(метил)силил]бензальдегид (17а). Синтез проводили аналогично методике получения соединения 14а из 5 г (9.8 ммоль) соединения 16а, 6.42 мл 1.6 М раствора *n*-BuLi в гексане и 1,51 мл (19.6 ммоль) ДМФА. После упаривания растворителя и очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол) выделили 3.06 г (68% от теории) чистого для анализа соединения **16а**.Спектр ЯМР ¹H (*J*, Гц, CDCl₃), δ , м. д.: 0.86 с (3H), 7.33 м (4H, *J* = 8.2), 7.53 м (4H, *J* = 8.2), 7.64 м (4H, *J* = 7.9), 7.86 м (4H, *J* = 7.9), 10.05 с (1 H). ¹³C ЯМР (CDCl₃), δ , м. д.: –3.73; 125.05; 128.82; 131.37; 133.24; 135.61; 136.63; 137.04; 143.44; 192.43. ²⁹Si ЯМР (CDCl₃), δ , м. д.: –9.95. Найдено, %: C 51.98; H 3.59; Br 34.42; Si 6.11; вычислено для C₂₀H₁₆Br₂OSi, %: C 52.19; H 3.50; Br 34.72; Si 6.10.

4-[Трис(4-бромфенил)силил]бензальдегид (17b). Синтез проводили аналогично методике получения соединения 14a из 11,6 г (17,8 ммоль) соединения 16b, 11,68 мл (18,7 ммоль) 1,6 М *п*-ВиLі и 2,07 мл (35,6 ммоль) ДМФА. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол) удалось получить 7.8 г чистого для анализа соединения 17b (73% от теории). Спектр ЯМР ¹H (*J*, Гц, CDCl₃), δ, м. д.: 7.36 м (6H, J = 8.2), 7.56 м (6H, J = 8.5), 7.68 м (2H, J = 8.2), 7,89 м (2H, J = 8.2 Гц), 10.07 с (1H).

Бис(4-бромфенил)[4-(5,5-диметил-1,3-диоксан-2-ил)фенил]метилсилан (18а). Раствор 3.95 г (8.58 ммоль) соединения 17а, 3.577 г (34.3 ммоль) неопентилгликоля и 0.32 г (1.7 ммоль) *п*-толуолсульфокислоты в бензоле кипятили с насадкой Дина-Старка для азеотропной отгонки воды. По завершении реакции через 17 ч добавили 1 мл триэтиламина, смесь вылили в 200 мл дистиллированной воды и экстрагировали дважды диэтиловым эфиром (150 мл). Объединенные органические слои промыли водой до нейтральной реакции и осушили над Na₂SO₄. После упаривания растворителя выделили 4.32 г (93% от теории) соединее ния 18а 99%-ной чистоты (согласно ГПХ). Спектр ЯМР ¹Н (*J*, Гц, CDCl₃), δ, м. д.: 0.79 с (3Н), 0.81 с (3H), 1.30 c (3H), 3.66 μ (2H, J = 10.4), 3.79 μ (2H, J = 10.4)11.3), 5.41 с (1Н), 7.31 м (4Н, J = 8.5), 7.46–7.55 м (8H). ¹³С ЯМР (CDCl₃), δ, м. д.: -3.55; 21.85; 22.99; 30.23; 77.64; 101.45; 124.62; 125.74; 131.10; 134.26; 135.19; 135.54; 136.71; 139.93. ²⁹Si *SMP* (CDCl₂), δ, м. д.: -10.25. Найдено, %: С 54.85; Н 4.69; Br 29.06; Si 5.25; вычислено для C₂₅H₂₆Br₂O₂Si, %: C 54.96; H 4.80; Br 29.25; Si 5.14.

Трис(4-бромфенил)[4-(5,5-диметил-1,3-диоксан-2-ил)фенил]силан (18b). Синтез проводили аналогично методике получения соединения 18а из 7.33 г (12.2 ммоль) соединения 17b, 11.68 г (48.7 ммоль) неопентилгликоля и 0.46 г (2.4 ммоль) *п*-толуолсульфокислоты. Реакционную смесь кипятили в течение 12 ч. Выход составил 8.28 г (98% от теории) соединения 18b 99%-ной чистоты (согласно ГПХ). Полученный продукт использовали без дополнительной очистки в последующем синтезе. Спектр ЯМР ¹Н (*J*, Гц, CDCl₃), δ, м. д.: 0.72 с (3 H), 1.31 с (3 H), 3.73 д (2H, J = 10.7), 3.79 (с, 2H, J = 11.3), 5.43 с (1H), 7.35 м (6H, J = 8.2), 7.49–7.57 м (10H). ¹³C ЯМР (CDCl₃), δ , м.д.: 21.83; 22.98; 30.23; 77.66; 101.40; 125.17; 125.91; 131.28; 131.87; 133.16; 136.23; 137.66; 140.31. ²⁹Si ЯМР (CDCl₂), б, м. д.: –13.80. Найдено, %: C 52.74; H 4.00; Br 34.49; Si 4.25; вычислено для С₃₀H₂₇Br₃O₂Si, %: С 52.42; Н 3.96; Br 34.88; Si 4.09.

4-(2-Этилгексил)бензальдегид (19). Синтез проводили аналогично методике получения соединения **14a** из 25.5 г (94.7 ммоль) соединения **2**, 39.8 мл (99.5 ммоль) 2.5 М раствора *n*-ВиLi в гексане и 8 мл (0.1 моль) ДМФА. Очистку проводили методом колоночной хроматографии на силика-геле (элюент – толуол), что позволило выделить 27.31 г (74 % от теории) чистого для анализа соее динения **19**. Спектр ЯМР ¹Н (*J*, Гц, CDCl₃), δ , м. д.: 0.80–0.97 м (6H), 1.17–1.36 м (8H), 1,62 м (*J* = 6.4, 1H), 2.61 д (2H, *J* = 7.3), 7.32 м (2H, *J* = 8.2), 7.81 м (2H, *J* = 7.9), 9.98 с (1H).

5-[4-(2-Этилгексил)фенил]-1,3-оксазол (20а). Синтез проводили аналогично методике получения соединения 15а из 20.5 г (94.0 ммоль) соединения 19, 19.27 г (98.7 ммоль) TosMIC и 25.99 г (0.188 моль) безводного карбоната калия. Реакционную смесь перемешивали при кипячении в течение 1.5 ч. После чистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент - толуол) выделили 19.03 г чистого для анализа соединея ния 20а (79% от теории). Спектр ЯМР ¹Н (*J*, Гц, CDCl₃), δ, м. д.: 0.89 т (6H, *J* = 7.32), 1.23–1.36 м (8H), 1.58 (м 1H, J = 5.4), 2.56 д (2H, J = 7.0), 7.22 м (2H, J = 8.2), 7.32 с (1H), 7.57 м (2H, J = 8.2), 7.91 с (1H). ¹³С ЯМР (CDCl₃), б, м. д.: 10.74. 14.10. 22.98. 25.36. 28.77. 32.25. 39.89. 41.02. 120.80. 124.17. 125.13. 129.69. 142.75. 150.10. 151.75. Найдено (%): С 79.51; Н 9.15; N 5.29; вычислено (%) для

C₁₇H₂₃NO: C 79.33; H 9.01; N 5.44; O, 6.22.

5-(4-Метилфенил)-1,3-оксазол (20b). Синтез проводили согласно методике, описанной в работе [24], из 5 г (41.6 ммоль) *п*-метилбензальдегида, 8.53 г (43.7 ммоль) TosMIC, 11.5 г (83.2 ммоль) безводного карбоната калия. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – смесь толуол–этилацетат 20 : 1) выделили 6.01 г (91% от теории) чистого для анализа соединения **20b**. Спектр ЯМР ¹H (*J*, Гц, CDCl₃), δ , м. д.: 2.39 с (3H), 7.24 м (*J* = 7.9, 2H), 7.31 с (1H), 7.55 м (*J* = 8.2, 2H), 7.90 с (1H); ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 21.33. 120.81. 124.32. 129.57. 138.66. 150.11. 151.69. Найдено, %: С 75.39; H 5.59; N 8.84; выа числено для С₁₀H₉NO, %: С 75.45; H 5.70; N 8.80.

5,5'-({[4-(5,5-Диметил-1,3-диоксан-2-ил) фенил](метил)силандиил}дибензол-4,1-диил)бис[2-(4-метилфенил)-1,3-оксазол] (21a). Раствор 4.14 г (7.5 ммоль) соединения 18а, 2.65 г (16.68 ммоль) соединения 20b, 3.33 г (41.7 ммоль) трет-бутилата лития и 192 мг (0.16 ммоль) Pd(PPh₃)₄ в 100 мл диоксана перемешивали при кипячении в течение двух часов. По завершении реакции смесь вылили в 200 мл дистиллированной воды и экстрагировали дважды диэтиловым эфиром. Объединенные органические вытяжки промыли водой до нейтральной реакции и осушили над Na₂SO₄. После упаривания растворителя и очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент - смесь толуол-этилацетат 20: 1) получили 4.36 г (82% от теории) чистого для анализа соединения 21а. Спектр ЯМР ¹Н (*J* Гц, CDCl₃), б, м. д.: 0.82 с (3H), 0.90 с (3H), 1,31 с (3H), 2.41 с (6H), 3.70 д (2H, J = 10.4), 3.79 д (2H, J = 11.0), 5.43 с (1H), 7.26 м (4H, J = 8.5), 7.42 с (2H), 7.56 с (4H), 7.63 м (8H, J = 7.9), 8.08 м (4H, J = 8.2). ¹³C SIMP (CDCl₂), δ , M. g.: -3.54; 21.36; 21.85; 23.00; 30.23; 77.64; 101.51; 122.82; 124.16; 125.10; 125.41; 125.75; 128.29; 129.59; 135.34; 135.64; 135.78; 138.33; 138.56; 139.87; 151.58; 160.63. ²⁹Si ЯМР (CDCl₃), б, м. д.: –10.58. Найдено, %: С 76.63; Н 6.15; N 4.10; Si 3.87; вычислено для C₄₅H₄₂N₂O₄Si, %: C 76.89; H 6.02; N 3.99; Si 4.00.

2,2',2''-({[4-(5,5-Диметил-1,3-диоксан-2-ил) фенил]силантриил}трибензол-4,1-диил)трис[5-(4-метилфенил)-1,3-оксазол] (21b). Синтез проводили аналогично методике получения соединения 21а из 8,17 г (11.9 ммоль) соединения

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 55 № 1 2019

18b, 6.24 г (39,2 ммоль) соединения **20b**, 6.27 г (78,5 ммоль) трет-бутилата лития и 453 мг (0.39 ммоль) Pd(PPh₃)₄. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент - смесь толуол-этилацетат 20 : 1) выход составил 10.08 г чистого для анализа соединения 21b (92% от теории). Спектр ЯМР ¹H (J, Гц, CDCl₂), δ , м. д.: 0.83 с (3Н), 1.32 с (3Н), 2.41 с (9Н), 3.69 д $(2H, J = 11.0), 3.81(\pi, 2H, J = 10.7), 5.47 c (1.H),$ 7.27 м (6H, J = 8.2), 7.44 с (3H), 7.59–7.67 м (10H), 7.71 м (6H, J = 8.2), 8.14 м (6H, J = 8.2). ¹³С ЯМР (CDCl₃), б, м. д.: 21.35; 21.84; 23.01; 30.25; 77.67; 101.49; 122.97; 124.17; 125.10; 125.52; 125.93; 128.17; 128.72; 128.98; 129.59; 133.51; 135.88; 136.46; 136.71; 138.58; 140.24; 151.68; 160.51. ²⁹Si ЯМР (CDCl₃), б, м. д.: -14.30. Найдено, %: С 77.96; Н 5.68; N 4.45 Si 2.98; вычислено для C₆₀H₅₁N₃O₅Si, %: C 78.15; H 5.57; N 4.56; Si 3.05.

2,2',2''-({[4-(5,5-Диметил-1,3-диоксан-2ил)фенил]силантриил}трибензол-4.1-диил) трис{5-[4-(2-этилгексил)фенил]-1,3-оксазол} (21с). Синтез проводили аналогично методике получения соединения 21а из 2.5 г (3.6 ммоль) соединения 18b, 3.37 г (13.1 ммоль) соединения 20а, 2.62 г (32.7 ммоль) трет-бутилата лития и 150 мг (0.13 ммоль) Рd(PPh₃)₄. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент - смесь толуол-этилацетат 20:1) выход составил 3.78 г чистого для анализа соединения **21с** (85% от теории). Спектр ЯМР ¹Н ЯМР (*J*, Гц, CDCl₃), б, м. д.: 0.82 с (3H), 0.89 м (18H), 1.24-1.37 м (27H), 1.61 м (3H), 2.57 д (6H, *J* = 7.0), 3.69 д (2H, J = 11.0), 3.81 д (2H, J = 11.3), 5.46 c (1H),7.24 м (6H, J = 8.2), 7.44 с (3H), 7.60–7.74 м (16H), 8.14 м (6H, J = 8.5). ¹³С ЯМР (CDCl₃), δ, м.д.: 10.75; 14.09; 21.85; 22.98; 23.02; 25.40; 28.79; 30.25; 32.29; 39.96; 41.05; 77.70; 101.53; 123.00; 124.08; 125.28; 125.54; 125.95; 128.75; 129.73; 133.54; 135.93; 136.46; 136.73; 140.28; 142.72; 151.79; 160.56. ²⁹Si ЯМР (CDCl₃), δ, м. д.: -14.32. Найдено: С 80.03; Н 7.84; N 3.39; Si 2.18; вычислено для C₈₁H₉₃N₃O₅Si: C 79.96; H 7.70; N 3.45; Si 2.31.

4-[Метил(бис{4-[2-(4-метилфенил)-1,3-оксазол-5-ил]фенил})силил] бензальдегид (22а). Раствор 5.23 г (7.44 ммоль) соединения 21а в 70 мл ацетона с 10 мл 1 М раствора HCl кипятили в течение 27 ч до полного снятия защитной группы. Контроль осуществляли методом TCX.

По завершении реакции смесь вылили в 200 мл дистиллированной воды и экстрагировали дважды диэтиловым эфиром. Объединенные органические вытяжки промыли водой до нейтральной реакции и осушили над Na₂SO₄. После упаривания растворителя и очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – смесь толуол-этилацетат 3 : 1) выделили 4.12 г (90% от теории) чистого для анализа соединения 22а. Спектр ЯМР ¹Н (*J*, Гц, CDCl₃), б, м. д.: 0.97 с (3Н), 2.41 с (6H), 7.26 м (4H, J = 7.9), 7.43 с (2H), 7.61–7.66 м (8Н), 7.73 м (2Н, J = 7.9), 7.90 м (2Н, J = 7.9), 8.13 m (4H, J = 8.2), 10.07 c (1H). ¹³C MMP (CDCl₃), δ, м. д.: -3.75; 21.35; 122.90; 124.16; 125.05; 125.58; 128.68; 128.82; 129.60; 135.57; 135.73; 137.01; 137.13; 138.64; 143.73; 151.69; 160.41; 192.47. ²⁹Si ЯМР (CDCl₃), б, м. д.: -10.31. Найдено, %: С 78.16; Н 5.38; N 4.27; Si 4.31; вычислено для C₄₀H₃₂N₂O₃Si, %: C 77.89; H 5.23; N 4.54; Si 4.55.

4-(Трис{4-[5-(4-метилфенил)-1,3-оксазол-2-ил]фенил}силил)бензальдегид (22b). Синтез проводили аналогично методике получения соединения 22а из 10.05 г (10.13 ммоль) соединения 21b и 20.3 мл 1М раствора HCl. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент - смесь толуол-этилацетат 3 : 1) выход чистого для анализа соединения 22b составил 7.53 г (89% от теории). Спектр ЯМР ¹Н (*J*, Гц, CDCl₃), δ, м. д.: 2.41 с (9H), 7.27 м (6H, J = 7.9), 7.44 с (3H), 7.63 м (6Н, J = 8.2), 7.71 м (6Н, J = 8.2), 7.82 м (2Н, J = 7.9), 7.95 м (2Н, J = 8.2), 8.17 м (6Н, J = 8.5), 10.11 с (1H). Спектр ЯМР ¹³С ЯМР (CDCl₃), б, м. д.: 21.35; 76.57; 76.99; 77.42; 123.04; 124.22; 125.08; 125.74; 128.90; 129.10; 129.63; 134.87; 136.68; 136.84; 137.30; 138.70; 141.43; 151.84; 160.35; 192.39. ²⁹Si ЯМР (CDCl₃), б, м. д.: –14.28. Найдено, %: С 79.17; Н 5.05; N 5.20; Si 3.28; вычислено для C₅₅H₄₁N₃O₄Si, %: C 79.02; H 4.94; N 5.03; Si 3.36.

4-[Трис(4-{5-[4-(2-этилгексил)фенил]-1,3оксазол-2-ил}фенил)силил] бизальдегид (22с). Синтез проводили аналогично методике получения соединения **22a** из 3.38 г (2.78 ммоль) соеди8 нения **21c** и 10 мл 1 М раствора HCl. После очистП ки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – смесь толуол–этилацетат 3 : 1) вые ход для анализа чистого соединения **22c** составил 2.79 г (89% от теории). Спектр ЯМР ¹Н ЯМР (*J*, Гц, CDCl₃), δ , м. д.: 0.85–0.93 м (18H), 1.24–1.33 м (24H), 1.61 м (3H), 2.57 д (6H, J = 7.0), 7.24 м (6H, J = 8.5), 7.45 с (3H), 7.61–7.74 м (12H), 7.82 м (2H, J = 7.9), 7.95 д (2H, J = 8.2), 8.18 м (6H, J = 8.5), 10.11 с (1H). ¹³С ЯМР (CDCl₃), δ , м. д.: 10.75; 14.08; 22.98; 25.39; 28.79; 32.28; 39.96; 41.05; 123.04; 124.09; 125.20; 125.73; 128.90; 129.09; 129.20; 129.76; 134.87; 136.62; 136.69; 136.84; 137.30; 141.43; 142.83; 151.91; 160.36; 192.39. ²⁹Si ЯМР (CDCl₃): $\delta = -14.28$. Найдено, %: C 80.55; H 7.55; N 3.64; Si 2.48; вычислено для C₇₆H₈₃N₃O₄Si, %: C 80.74; H 7.40; N 3.72; Si 2.48.

5,5'-({Метил[4-(1,3-оксазол-5-ил)фенил] силандиил}дибензол-4,1-диил)бис[2-(4-метилфенил)-1,3-оксазол] (23а). К раствору 4.5 г (7.3 ммоль) соединения 22а и 1.5 г (7.6 ммоль) TosMIC в 150 мл метанола и 10 мл ТГФ добавили 2.02 г (14.6 ммоль) карбоната калия. Смесь перемем шивали при кипячении в течение 2 ч, контролируя прохождение реакции по ТСХ. Полученный раствор вылили в 200 мл ледяной воды и дважды экстрагировали диэтиловым эфиром. Объединенные органические слои промыли водой до нейтральной реакции и осушили над Na₂SO₄. После упаривания растворителя и очисткой методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент - смесь толуол-этилацетат 3 : 1) получили 4.4 г (92% от теории) чистого для анализа соединения 23а. Спектр ЯМР ¹Н (*J*, Гц, CDCl₃), δ, м. д.: 0.95 с (3Н), 2.41 с (6H), 7.26 м (4H, J = 7.9), 7.43 с (3H), 7.61-7.71 м (12H), 7.95 c (1H), 8.12 m (4H, J = 8.2). ¹³C MMP (CDCl₂), б, м. д.: -3.65; 21.35; 122.15; 122.81; 123.78; 124.16; 125.06; 125.52; 128.44; 128.82; 129.60; 135.59; 135.76; 135.93; 137.92; 138.62; 150.67; 151.27; 151.65; 160.52. ²⁹Si *ЯМР* (CDCl₂), δ, м. д.: -10.58. Найдено, %: С 76.74; Н 5.21; N 6.25; Si 4.08; вычислено для C₄₂H₃₃N₃O₃Si, %: С 76.92; H 5.07; N 6.41; Si 4.28.

2,2',2''-({[4-(1,3-Оксазол-5-ил)фенил]силантриил}трибензол-4,1-диил)трис[5-(4-метилфенил)-1,3-оксазол] (23b). Синтез проводили аналогично методике получения соединения 23а из 8.4 г (10.0 ммоль) соединения 22b, 2.05 г (10.5 ммоль) ТоѕМІС и 2.77 г (20.1 ммоль) карбоната калия. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – смесь толуол–этилацетат 3 : 1) выход чистого для анализа соединея ния **23b** составил 6.55 г (75% от теории). Спектр ЯМР ¹H (*J*, Гц, CDCl₃), δ , м. д.: 2.41 с (9H), 7.27 м (6H, *J* = 7.6), 7.44 с (4H), 7.61–7.76 м (16H), 7.97 с (6H), 7.71 м (6H, *J* = 8.2). Спектр ЯМР ¹³С ЯМР (CDCl₃), δ , м. д.: 21.35; 122.39; 122.99; 123.90; 124.17; 125.06; 125.62; 128.87; 129.18; 129.61; 133.63; 135.52; 136.67; 136.86; 138.64; 150.76; 151.17; 151.74; 160.42. ²⁹Si ЯМР (CDCl₃): δ –14.34. Найдено, %: С 78.12; H 4.92; N 6.10; Si 3.04; вычислено для C₅₇H₄₂N₄O₄Si, %: С 78.24; H 4.84; N 6.40; Si 3.21.

2,2',2''-({[4-(1,3-Оксазол-5-ил)фенил]силантриил}трибензол-4,1-диил)трис{5-[4-(2-этилгексил)фенил]-1,3-оксазол} (23с). Синтез проводили аналогично методике получения соединения **23а** из 3.37 г (2,98 ммоль) соединения **22с**, 0.611 г (3.1 ммоль) TosMIC и 0.824 г (5.96 ммоль) карбоМ ната калия. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент - смесь толуол-этилацетат 3 : 1) выход чистого для анализа соединения 23с составил 3.38 г (97% от теории). Спектр ЯМР ¹Н ЯМР (*J*, Гц, CDCl₂), δ, м. д.: 0.83-0.95 м (18Н), 1.22–1.36 м (24 Н), 1.60 м (3Н), 2.57 д (6H, J = 7.0), 7.24 м (6H, J = 8.2), 7.45 с (3H), 7.46 с (1H), 7.61–7.79 м (16H), 7.97 с (1H), 8.17 м (6H, J = 8.2). ¹³С ЯМР (CDCl₂), б, м. д.: 10.75; 14.07; 22.97; 25.42; 28.79; 32.30; 39.97; 41.05; 122.41; 122.94; 123.94; 124.09; 125.22; 125.67; 128.87; 129.22; 129.75; 133.68; 135.60; 136.70; 136.88; 142.82; 151.88; 160.46. ²⁹Si ЯМР (CDCl₃), б, м. д.: –14.34. Найдено, %: С 79.81; Н 7.24; N 4.94; Si 2.27; вычислено для C₇₈H₈₄N₄O₄Si, %: C 80.10; H 7.24; N 4.79; Si 2.40.

5,5',5'',5'''-{Бензол-1,4-диилбис[1,3-оксазол-2,5-диилбензол-4,1-диил(метилсилантриил) дибензол-4,1-диил]}тетракис[2-(4-метилфенил)-1,3-оксазол] (РОРОР)Si₂(РРО-Ме)₄). Синтез проводили аналогично методике получения соединения (РОРОР)Si₂(3Ph-EH)₄ из 3.25 г (4.95 ммоль) соединения 23а, 0.99 г (12.3 ммоль) *трет*-бутилата лития, 57 мг (0.05 ммоль) Рd(PPh₃)₄ и 0.557 г (2.36 ммоль) 1,4-дибромбензола. Реакционную смесь кипятили в течение 60 мин до полного завершения реакции. После очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – смесь толуол–этилацетат 3 : 1) выделили 2.3 г (71% от теории) чистого для анализа соединения (РОРОР)

Si₂(PPO-Me)₄. Спектр ЯМР ¹Н (*J*, Гц, CDCl₃), δ , м. д.: 0.97 с (6H), 2.40 с (12H), 7.26 м (8H, *J* = 8.5), 7.43 с (5H), 7.56 с (2H), 7.61–7.69 м (20H), 7.78 м (4H, *J* = 8.2), 8.13 м (8H, *J* = 8.2), 8.24 с (4H). ¹³С ЯМР (CDCl₃), δ , м. д.: –3.51; 21.42; 123.04; 123.79; 124.26; 124.64; 125.23; 125.61; 126.75; 128.67; 128.79; 128.98; 129.67; 135.68; 135.90; 136.08; 137.97; 138.66; 151.57; 151.74; 160.64; 160.73. ²⁹Si ЯМР (CDCl₃), δ , м. д.: –10.57. Найдено, %: С 77.83; H 5.10; N 5.83; Si 4.44; вычислено для С₉₀H₆₈N₆O₆Si₂, %: С 78.01; H 4.95; N 6.06; Si 4.05.

2.2'.2"'.2"".2""'-[Бензол-1,4-диилбис(1,3оксазол-2,5-биилбензол-4,1-диилсилантетраилтрибензол-4,1-диил)]гексакис[5-(4-метилфенил)-1,3-оксазол] ((POPOP)Si₂(PPO-Me)₆). Син-тез проводили аналогично методике получения соединения (POPOP)Si₂(3Ph-EH)₄ из 6.3 г (7.2 ммоль) соединения 23b, 1.44 г (18.0 ммоль) трет-бутилата лития, 83 мг (0.07 ммоль) Pd(PPh₃)₄ и 0.809 г (3.4 ммоль) 1,4-дибромбензола. Реакционную смесь кипятили 1,5 ч до полного завершения реакции. После очисткиметодом экстракции из толуола и хлороформа выделили 5.6 г (59% от теории) чистого для анализа соє единения (экстракт из хлороформа) (РОРОР) Si₂(PPO-Me)₆. Спектр ЯМР ¹H (*J*, Γц, CDCl₃), δ, м. д.: 2.40 с (18Н), 7.27 м (12Н, J = 7.9), 7.44 (с, 6H), 7.59–7.85 м (34H), 8.17 м (12H, J = 8.2), 8.25 с (4H). Спектр ЯМР ¹³С ЯМР (CDCl₃), б, м. д.: 21.35; 123.00; 123.81; 124.17; 124.80; 125.06; 125.63; 126.70; 128.67; 128.88; 129.21; 129.60; 133.62; 135.53; 136.69; 136.90; 138.63; 151.36; 151.74; 160.42v 160.72. ²⁹Si ЯМР (CDCl₂), б, м. д.: –14.33. Найдено, %: С 78.80; Н 4.68; N 5.97; Si 3.24; вычислено для C₁₂₀H₈₆N₈O₈Si₂, %: С 79.01; Н 4.75; N 6.14; Si 3.08.

2,2',2",2"',2"'''-[Бензол-1,4-диилбис(1,3оксазол-2,5-биилбензол-4,1-диилсилантетраилтрибензол-4,1-диил)]гексакис{5-[4-(2-этилгексил)фенил]-1,3-оксазол} [(РОРОР)Si₂(РРО-ЕН)₆]. Синтез проводили аналогично методике получения соединения (РОРОР)Si₂(3Ph-EH)₄ из 2.6 г (2.22 ммоль) соединения 23с, 0.44 г (5.55 ммоль) *трет*-бутилата лития, 25 мг (0.02 ммоль) Рd(PPh₃)₄ и 0.249 г (1.05 ммоль) 1,4-дибромбензола. Реакционную смесь кипятили 1.5 ч до полного завершения реакции. После очистки методом клас-

сической хроматографии на силикагеле (элюент смесь толуол-этилацетат 3:1) выделили 0.45 г (17% от теории) чистого для анализа соединения **(POPOP)Si₂(PPO-EH)**₆. Спектр ЯМР ¹Н ЯМР (*J*, Гц, CDCl₂), δ, м. д.: 0.84–0.93 м (36H), 1.23–1.37 м (49Н), 1.61 м (6Н), 2.57 д (12Н, J = 7.0), 7.24 м (12H, J = 8.2), 7.45 с (6H), 7.59 с (2H), 7.64 м (12H, J = 8.2), 7.71–7.85 м (20H), 7.95 м (12H, J = 8.2), 8.25 с (4H). ¹³С ЯМР (CDCl₂), б, м. д.: 10.73; 14.08; 22.96; 25.36; 28.76; 32.25; 39.93; 41.02; 123.01; 123.82: 124.05: 125.21: 125.63: 126.72: 128.70: 128.89; 129.22; 129.73; 133.63; 135.54; 136.69; 136.91; 142.75; 151.39; 151.82; 160.44; 160.75. ²⁹Si ЯМР (CDCl₂), б, м. д.: -14.33. Найдено, %: С 80.40; Н 7.26; N 4.45; Si 2.20; вычислено для C₁₆₂H₁₇₀N₈O₈Si₂, %: C 80.63; H 7.10; N 4.64; Si 2.33.

выводы

Таким образом, в данной работе был успешно синтезирован ряд новых кремнийорганических наноструктурированных люминофоров с одинаковым центральным акцепторным фрагментом, идентичным люминофору РОРОР, и разными донорными фрагментами (п-терфениил или РРО) на периферии. Для этого были использована последовательность реакций взаимодействия хлорсиланов с литий- или магнийорганическими прекурсорами, синтез оксазолов по Ван Лёссену и катализируемые комплексом палладия реакции кросс-сочетания, характеризующиеся высокой селективностью и хорошими реакционными выходами. Следует отметить, что в данной работе впервые для синтеза КНЛ описано использование реакции прямого С-Н арилирования. Выбор вышеописанных сопряженных структур для синтеза КНЛ обусловлен сочетанием уникальных оптических характеристик и подходящим спектральным диапазоном для эффективного внутримолекулярного переноса фотоиндуцированной энергии по принципу "молекулярной антенны". Для соединений с *п*-терфенильными и 2.5-дифенилоксазольными донорными фрагментами были получены олигомеры с различным соотношением донор-акцептор. Молекулярное строение и химическая структура полученных промежуточных и конечных соединений доказаны с использованием комплекса современных физико-химических методов анализа, включающих гель-проникающую хроматографию, ядерный магнитный резонанс на ядрах ¹H-, ¹³C- и ²⁹Si, элементный анализ и масс-спектроскопию с лазерной десорбцией в присутствии матрицы с времяпролетной детекцией (MALDI-TOF). За счет использования ГПХ с чувствительным матричным фотодетектором достигается контроль высокой чистоты синтезированных соединений. Полученные КНЛ могут найти применение в устройствах и материалах для органической фотоники, где необходимо большое сечение поглощения в УФ диапазоне (270–330 нм) и яркая люминесценция в районе 420 нм [25, 26].

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание, ведущая научная школа НШ-5698.2018.3), Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 32 "Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий", и Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 16-03-01118).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Balzani V., Campagna S., Denti G., Juris A., Serroni S., Venturi M. Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 1995, 38, 159.
- 2 Alpha B., Ballardini R., Balzani V., Lehn J.M., Perathoner S., Sabbatini N. *Photochem. Photobiol.* **1990**, *52*, 299.
- Jullien L., Canceill J., Valeur B., Bardez E., Lefèvre J.-P., Lehn J.-M., Marchi-Artzner V., Pansu R. J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 5432.
- 4. Croce R., van Amerongen H. Nat. Chem. Biol. 2014, 10, 492.
- Trofymchuk K., Reisch A., Didier P., Fras F., Gilliot P., Mely Y., Klymchenko A.S. *Nat. Photon.* 2017, 11, 657.
- 6. Arrigo A., La Ganga G, Nastasi F., Serroni S.,

Santoro A., Santoni M.-P., Galletta M., Campagna S., Puntoriero F. C. R. Chimie. 2017, 20(3), 209.

- Frischmann P.D., Mahata K., Würthner F. Chem. Soc. Rev. 2012, 42(4),1847.
- 8. He Z., Ishizuka T., Jiang D. Polym. J. 2007, 39(9), 889.
- 9. Ziessel R., Harriman A. Chem. Commun. 2011, 47, 611.
- 10. Adronov A., Fréchet M.J. Chem. Commun. 2000, 18, 1701.
- Ensslen P., Wagenknecht H.-A. Acc. Chem. Res. 2015, 48(10), 2724.
- Romano F., Yu Y., Korgel B.A., Bergamini G., Ceroni P. *Top Curr. Chem. (Z)* 2016, *374*, 53.
- Luponosov Y.N., Ponomarenko S.A., Surin N.M., Borshchev O.V., Shumilkina E.A., Muzafarov A.M. *Chem. Mater.* 2009, 21(3), 447.
- Ponomarenko S.A., Surin N.M., Borshchev O.V., Luponosov Y.N., Akimov D.Y., Alexandrov I.S., Burenkov A.A., Kovalenko A.G., Stekhanov V.N., Kleymyuk E.A., Gritsenko O.T., Cherkaev G.V., Kechek'yan A.S., Serenko O.A., Muzafarov A.M. Sci. Rep. 2014, 4, 6549.
- 15. Гринев Б.В., Сенчишин В.Г. *Пластмассовые сцинтилляторы*. Х.: Акта, **2003**, 324 с.
- 16. Kumari S., Sahare P.D. Adv. Porous Mater. 2013, 1, 114.
- 17. Palmer D. C. Oxazoles: synthesis, reactions, and spec-

troscopy. John Wiley & Sons Inc., 2003.

- Skorotetcky M.S., Borshchev O.V., Surin N.M., Odarchenko Y., Pisarev S.A., Peregudova S.M., Törnroos K.W., Chernyshov D., Ivanov D.A., Ponomarenko S.A. *Dyes Pigm.* 2017, 141, 128.
- Skorotetcky M.S., Surin N.M., Borshchev O.V., Ponomarenko S.A. *Mendeleev Commun.* 2017, 27, 377.
- Starikova T.Y., Surin N.M., Borshchev O.V., Pisarev S.A., Svidchenko E.A., Fedorov Y.V., Ponomarenko S.A. J. Mater. Chem. C. 2016, 4, 4699.
- Пономаренко С.А., Борщёв О.В., Лупоносов Ю.Н., Музафаров А.М., Сурин Н.М. Пат. RU 2396290C1.
- 22. Wang D., Niu Y., Wang Y., Han J., Feng S. J. Organomet. Chem. **2010**, 695(21), 2329.
- Yu H., Shen C., Tian M., Qu J., Wang Z. Macromolecules, 2012, 45(12), 5140.
- 24. Hachiya H., Hirano K., Satoh T., Miura M. Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 2202.
- Ponomarenko S.A., Surin N.M., Borshchev O.V., Skorotetcky M.S., Muzafarov A.M. *Proc. of SPIE*, 2015, 9545, 954509.
- Ponomarenko S.A., Borshchev O.V., Surin N.M., Skorotetcky M.S., Kleymyuk E.A., Starikova T.Yu., Tereshenko A.S. *Proc. of SPIE*, **2017**, *10344*, 103440N.

Synthesis of Nanostructured Organosilicon Luminophores Based on Phenyloxazoles

M. S. Skorotetskii^a, O. V. Borshchev^a, G. V. Cherkaev^a, and S. A. Ponomarenko^{a, b, *}

^a Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials RAS (ISPM RAS), 117393, Russia, Moscow, yl. Profsoyuznaya 70 *e-mail: ponomarenko@ispm.ru ^b Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, 119991, Russia, Moscow, GSP-1, Leninskie gory 1, str. 3

> Received Octobber 29, 2018 Revised November 5, 2018 Accepted November 11, 2018

A number of nanostructured organosilicon luminophores (NOLs) in the center of which there was the acceptor chromophore fragment 1,4-bis(5-phenyloxazo-2-yl)benzene (POPOP) and on the periphery, various donor derivatives of *p*-terphenyl and 2,5-diphenyloxazole, were synthesized using Van Loessen's reactions and the direct C–H arylation catalyzed by palladium complexes. Due to the use of organosilicon branching centers with different functionalities, NOLs with different donor : acceptor ratios were obtained. The choice of these conjugated structures is due to their good optical characteristics, thus, the resulting NOLs can be used in photonics and optoelectronics.

Keywords: arylation, Van Leussen reaction, phenylozazole, arylsilane, luminophore, terphenyl, POPOP