

УДК 541.64:547.128'1 + 547.245

## СИНТЕЗ НОВЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ОЛИГОАРИЛЕНВИНИЛЕНОВ ПО РЕАКЦИИ ХЕКА

© 2019 г. Д. А. Пятаков<sup>а</sup>, О. В. Борщев<sup>а</sup>, М. С. Скоротецкий<sup>а</sup>, С. А. Пономаренко<sup>а, б, \*</sup>

<sup>а</sup> ФГБУН «Институт Синтетических Полимерных Материалов им. Н.С. Ениколопова РАН»,  
117393, Россия, г. Москва, ул. Профсоюзная 70  
\*e-mail: [ponomarenko@ispm.ru](mailto:ponomarenko@ispm.ru)

<sup>б</sup> ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», химический факультет,  
119991, Россия, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы 1, стр. 3

Поступила в редакцию 28 мая 2019 г.  
После доработки 18 июня 2019 г.  
Принята к публикации 18 июня 2019 г.

Исследованы два альтернативных подхода к синтезу новых кремнийсодержащих олигоарилениленов – 1,4-бис[(*E*)-4-(триметилсилил)стирил]бензола и 9,10-бис[(*E*)-4-(триметилсилил)стирил]антрацена – по реакции Хека из (4-винилфенил)триметилсилана и соответствующих дибромаренов, а также из (4-бромфенил)триметилсилана и соответствующих дивиниларенов. Обнаружено, что синтез олигоарилениленов из 9,10-дивинилантрацена и (4-бромфенил)триметилсилана сопровождается десилилированием одной TMS-группы целевого продукта.

**Ключевые слова:** ариленвинилены, реакция Хека, кремнийорганические сопряженные олигомеры, десилилирование, люминофоры.

**DOI:** 10.1134/S051474921910015X

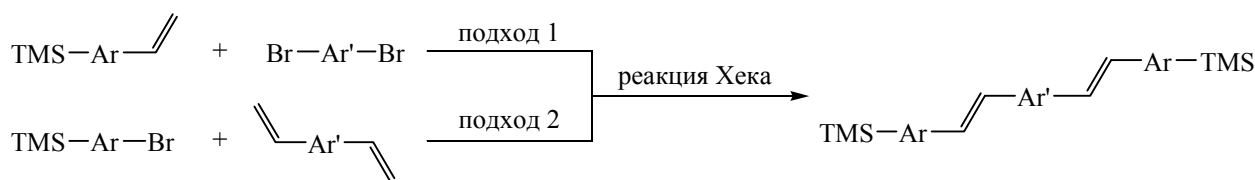
С момента открытия электролюминесценции в полифениленвиниленах [1] различные олиго- и полиарилениленвинилены успешно применяются для создания органических светоизлучающих диодов (OLED) [2, 3], органических полевых транзисторов (OFET) [4, 5], органических солнечных батарей [6, 7] и других устройств органической фотоники и электроники. Придание им свойств молекулярных антенн [8] – систем, эффективно поглощающих свет в широком спектральном диапазоне и переизлучающих его в более длинноволновой области спектра – открывает новые области применения этого класса соединений. Ранее нами были синтезированы и изучены различные молекулярные антенны, содержащие в качестве разветвляющих центров атомы кремния [9–14]. Известно также, что химическая природа атома кремния легко позволяет получать олигомеры и полимеры различной молекулярной архитектуры с таким уникальным сочетанием характеристик, как высокие молярный коэффициент экстинкции, квантовый выход люминесценции, термостабильность, растворимость и др. [15–18]. Перспектив-

ным в этом отношении является введение в структуру ариленвиниленов кремнийорганических групп, благодаря которым могут осуществляться тонкая настройка физико-химических свойств получаемых соединений.

Одним из доступных методов синтеза различных олиго- и полиарилениленов является реакция Хека [19, 20]. А priori возможны два альтернативных одностадийных способа получения симметричных кремнийсодержащих олигоарилениленов с помощью данной реакции (схема 1). Первый из них заключается во взаимодействии TMS-замещенного стирола и дибромарена. Второй подход подразумевает реакцию TMS-замещенного бромарена с дивинилареном.

По этой причине интересным представляется исследовать возможности получения кремнийсодержащих олигоарилениленов по двум представленным подходам на простых субстратах, что позволит предложить условия синтеза более сложных кремнийсодержащих олиго- и полиарилениленов.

Схема 1.

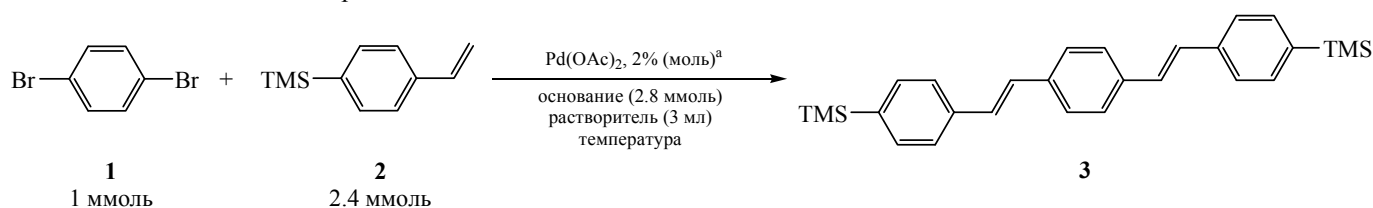


На первом этапе работы был исследован синтез олигоариленилвиниленов по подходу 1 и проведена оптимизация реакционных условий на примере реакции 1,4-дибромбензола **1** и (4-винилфенил)-триметилсилана **2** (см. табл.). Применение лигандов в реакции Хека имеет ряд недостатков [21], поэтому мы сконцентрировали свое внимание на «безлигандной» (ligand-free) системе, впервые предложенной И.П. Белецкой [22] с использованием  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  в качестве прекурсора  $\text{Pd}(0)$ . Мониторинг степени конверсии осуществляли путем отбора проб во время протекания реакции и их последующего анализа с помощью гелепроникающего хроматографа (ГПХ), оснащенного диодным матричным детектором и олигомерной колонкой, работающей в диапазоне молекулярных масс от 100 до 15000. Данный метод позволил отследить исчерпание исходного 1,4-дибромбензола, имеющего максимум поглощения при  $\lambda_{\text{max}}$  230 нм, а также продукта его моносочетания с  $\lambda_{\text{max}}$  321 нм, и образование целевого продукта с  $\lambda_{\text{max}}$  357 нм. Кроме того, ГПХ-мониторинг позволил выявить оптимальное время синтеза, так как

зачастую в литературе время протекания металл-катализируемых реакций существенно завышено из-за отсутствия подобного контроля.

Как видно из данных таблицы, при использовании в качестве основания триэтиламина  $\text{Et}_3\text{N}$  в *N,N*-диметилформамиде (ДМФА) при 140°C реакция проходила слишком медленно и образование целевого продукта не наблюдалось (опыт № 1). Однако при замене  $\text{Et}_3\text{N}$  на  $\text{K}_3\text{PO}_4$  выход продукта оказался близок к количественному при времени синтеза 6 ч (№ 2), тогда как в кипящем тетрагидрофуране (ТГФ) реакция шла медленно и выход составил всего 27% за 8 ч (№ 3). При замене растворителя на *N,N*-диметилацетамид (ДМА) выход продукта также был близок к количественному, но время синтеза существенно сократилось до 2.5 ч (№ 4). Также была исследована двухфазная система толуол–вода (5:1) с использованием  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в качестве основания, однако в этом случае реакция шла слишком медленно и целевой продукт образовывался только в следовых количествах (№ 5). Таким образом, оптимальной

### Оптимизация синтеза олигоариленилвинилена **3**.



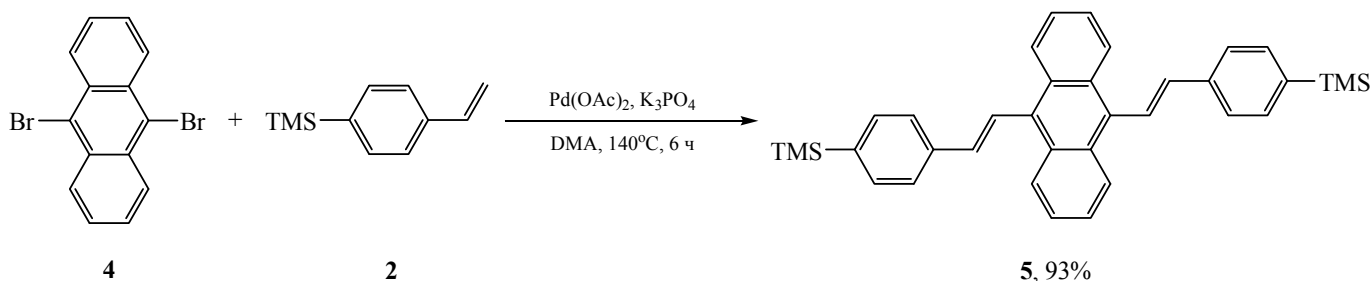
№	Основание	Растворитель	Температура, °C	Время, ч	Выход <sup>б</sup> , %
1	$\text{Et}_3\text{N}$	ДМФА	140	8	–
2	$\text{K}_3\text{PO}_4$	ДМФА	140	6	95
3	$\text{K}_3\text{PO}_4$	ТГФ	66	8	27
4	$\text{K}_3\text{PO}_4$	ДМА	140	2.5	98
5	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	Толуол–вода (5:1) <sup>в</sup>	100	4	–
6	$\text{K}_3\text{PO}_4$	ДМА	140 (MW)	4	74

<sup>а</sup>  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  взят из расчета 1% (моль) на каждую винильную группу.

<sup>б</sup> Реакционный выход по данным ГПХ.

<sup>в</sup> Компатибилизатор двух фаз –этанол (0.5 мл).

Схема 2.



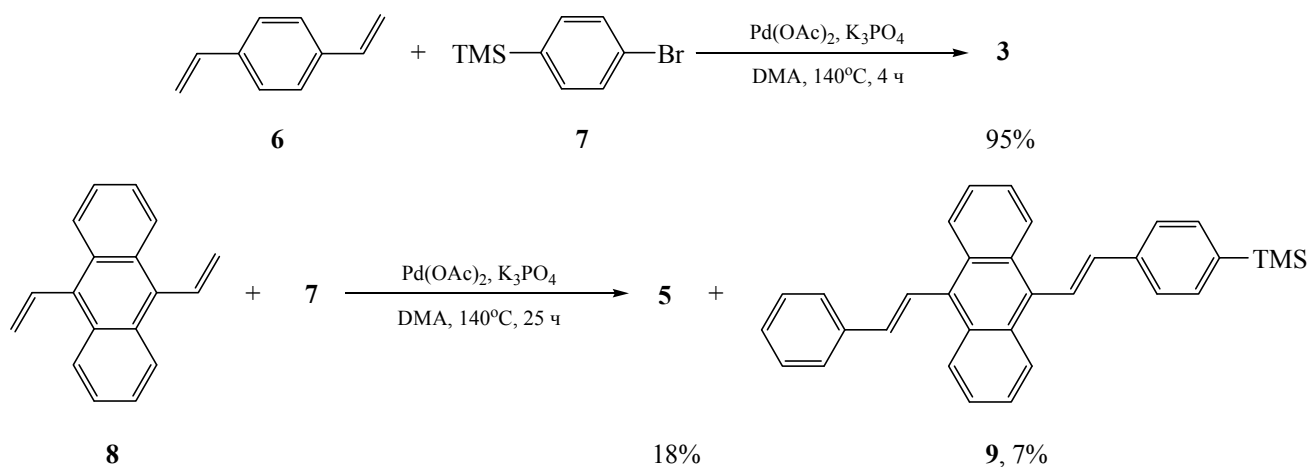
оказалась система с использованием K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> в ДМА при 140°C, позволяющая получать целевой продукт с хорошим выходом за короткое время. Также следует отметить, что при проведении синтеза в оптимальных условиях, но с использованием микроволнового нагрева, выход соединения **3** снижается, и по данным ГПХ-анализа происходит образование побочных продуктов (см. табл., № 6). Проведение реакции в оптимальных условиях с последующей очисткой методом колоночной хроматографии позволило выделить чистый целевой 1,4-бис[(*E*)-4-(триметилсилил)стирил]бензол **3** с выходом 89%.

Синтез 9,10-бис[(*E*)-4-(триметилсилил)стирил]-антрацена **5** проводили, исходя из 9,10-дибромантрацена **4** и (4-винилфенил)триметилсилана **2** в ДМА, с использованием K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> в качестве основания (схема 2). По данным ГПХ-анализа реакция протекала медленнее, чем при получении соединения **3**: полное исчерпание всего дибромиды **4** и продукта моносочетания ( $\lambda_{\max}$  390 нм) с образованием целевого продукта ( $\lambda_{\max}$  412 нм) наблюдалось через 6 ч (реакционный выход 93%). Выход продукта **5** после выделения и очистки с помощью колоночной хроматографии составил 85%.

Далее был исследован альтернативный синтез олигоарилениленов **3** и **5** из соответствующих дивиниларенов (схема 1, подход 2). Было обнаружено, что взаимодействие 1,4-дивинилбензола **6** и (4-винилфенил)триметилсилана **7** в предложенных выше условиях протекает аналогично реакции дибромиды **1** и стирола **2** и приводит к соединению **3** практически с количественным выходом (95% за 4 ч по данным ГПХ-анализа, схема 3). Таким образом, синтез олигоариленилена **3** может быть успешно осуществлен с помощью реакции Хека по обоим подходам (схема 1).

В отличие от вышеописанного субстрата, взаимодействие 9,10-дивинилантрацена **8** с (4-винилфенил)триметилсиланом **7** протекает крайне медленно: по данным ГПХ-анализа, реакционный выход продукта **5** составил всего 18% через 25 ч (схема 3). Полученный результат в целом согласуется с данными нескольких статей, авторам которых ранее не удалось ввести в реакцию Хека 9,10-дивинилантрацен [18, 23], а также его аналог – 9-винилантрацен [24]. Низкая реакционная способность 9,10-винилантрацена и 9-винилантрацена связана, по всей видимости, со стерическими препятствиями на стадии миграционного внедрения алкена в каталитическом цикле [19].

Схема 3.



При очистке целевого продукта **5** методом колоночной хроматографии удалось выделить побочный продукт **9**, очевидно, образующийся в результате десилилирования одной TMS-группы целевого продукта в процессе длительного синтеза (схема 3). Следует отметить, что десилилирование характерно для кремнийсодержащих субстратов при проведении реакций кросс-сочетания в жестких условиях [25]. Отщепление лишь одной из двух TMS-групп связано, по всей видимости, с низкой растворимостью соединения **9** в ДМА, которое выпадает в осадок и не подвергается дальнейшим превращениям.

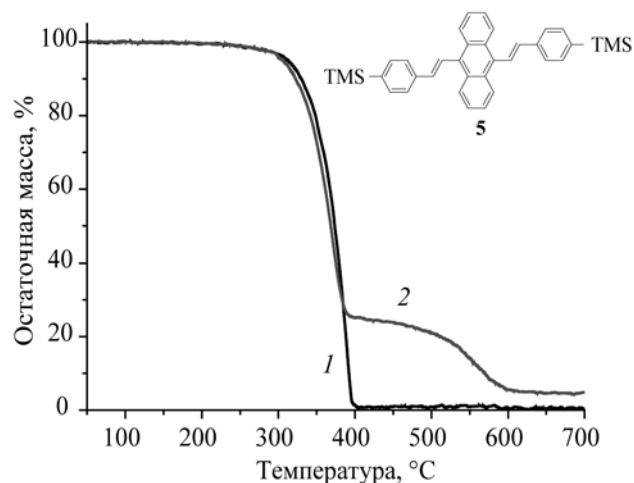
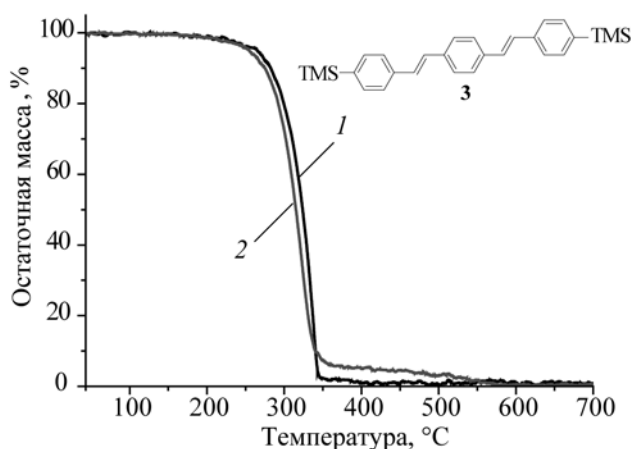
Следует отметить, что синтезы олигоарилениленилена **3** по обоим подходам, а также олигоарилениленилена **5** из дивинилантрацена могут быть успешно масштабированы до мультиграммовых количеств.

Строение всех полученных новых соединений было установлено на основании данных спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{29}\text{Si}$ . В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **3**, **5** и **9** присутствуют синглеты атомов водорода TMS-групп в области 0.30–0.36 м.д., а также сигналы атомов водорода групп  $-\text{CH}=\text{CH}-$ , соединяющих ариленовые фрагменты. В отличие от соединения **3**, для которого данные атомы водорода практически магнитно эквивалентны и проявляются в виде синглета, в случае соединений **5** и **9** эти атомы водорода неэквивалентны и проявляются в виде дублетов при 6.94–6.96 и 7.64–7.96 м.д. с характерной для *E*-конфигураций КССВ 16.5–16.6 Гц. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  содержат сигналы

атомов углерода TMS-групп в области от –1.3 до –1.1 м.д. а также наборы сигналов в «ароматической» области, соответствующие указанным структурам (см. Экспериментальную часть). В спектрах ЯМР  $^{29}\text{Si}$  соединений **3**, **5** и **9** присутствует по одному сигналу в области от –4.3 до –3.9 м.д.

Исследование термических свойств полученных олигоариленилениленов проводили методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА). По данным ДСК соединения **3**, **5** и **9** представляют собой кристаллические вещества с температурами плавления 261, 267 и 236°C, соответственно. Данные ТГА-анализа показывают, что температуры потери 5% массы как в атмосфере азота, так и на воздухе в случае соединений **5** и **9** составляют 300–310°C, что приблизительно на 50°C выше, чем таковые для соединения **3** (см. рисунок). Однако, на основании этих данных нельзя точно утверждать о большей термостабильности соединений с антраценовым фрагментом, т.к. отсутствие коксового остатка в случае соединения **3** и его меньшая молекулярная масса скорее всего свидетельствуют о процессе сублимации, а не разложения.

Таким образом, в работе синтезированы новые кремнийсодержащие олигоарилениленилены с использованием реакции Хека, 1,4-бис[(*E*)-4-(триметилсилил)стирил]бензол **3** и 9,10-бис[(*E*)-4-(триметилсилил)стирил]антрацен **5**. Изучены возможности двух альтернативных подходов к синтезу – исходя из дибромаренов и кремнийсодержащего



Данные ТГА-анализа полученных кремнийсодержащих олигоариленилениленов.

стирола, а также из дивиниларенов и кремнийсодержащего бромбензола. Показано, что выбор схемы синтеза зависит от природы исходных субстратов: олигоарилениленилены с антраценовым ядром целесообразно получать из дибромантрацена и кремнийсодержащих стиролов, тогда как олигоарилениленилены с центральным бензольным фрагментом можно успешно синтезировать по обоим схемам. Полученные данные будут использованы в дальнейшем для получения более сложных кремнийорганических олиго- и полиариленилениленов с эффектом молекулярной антенны – перспективных материалов для органической электроники и фотоники [26, 27].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{29}\text{Si}$  регистрировали на приборе Bruker Avance II 300 (рабочие частоты – 300, 75 и 60 МГц, соответственно) в  $\text{CDCl}_3$ . В спектрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  в качестве внутреннего стандарта использованы остаточные сигналы  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$  7.25 м.д. в спектрах  $^1\text{H}$ ,  $\delta$  76.84 м.д. в спектрах  $^{13}\text{C}$ ), в спектрах  $^{29}\text{Si}$  в качестве внешнего стандарта использован  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ .

ГПХ-анализ выполнялся на хроматографе Shimadzu с использованием рефрактометра RID10A<sup>VP</sup> и диодной матрицы SPD-M10A<sup>VP</sup> в качестве детектора, колонки Phenomenex (США), заполненной адсорбентом Phenogel (7.8×300 мм<sup>2</sup>, размер пор – 500 Å) и ТГФ в качестве элюента. Для проведения тонкослойной хроматографии применяли пластинки «Sorbfil» («Сорбполимер», Россия). В качестве адсорбента для колоночной хроматографии использовали силикагель 60 (40–60 мкм, «Merck»).

Термогравиметрический анализ (ТГА) выполнялся в динамическом режиме в интервале температур 30–900°C на приборе Mettler Toledo TG50, оснащенный МЗ микробалансом, позволяющим измерять массу образцов в интервале 1–150 мг с точностью до 1 мкг. Испытания образцов проводили на воздухе и в токе азота (200 мл/мин), скорость нагрева/охлаждения – 10 град/мин. Температуры плавления полученных веществ определены на основании данных дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Кривые ДСК зарегистрированы на приборе Mettler Toledo DSC30 со скоростью нагрева/охлаждения 20 град/мин в температурном интервале 20–290°C в токе азота (50 мл/мин).

Исходные соединения триметил(4-винилфенил)-силан [28], (4-бромфенил)(триметил)силан [29], 1,4-дивинилбензол [30] и 9,10-дивинилантрацен [23] были получены по описанным в литературе методикам. Коммерчески доступные 1,4-дибромбензол, 9,10-дибромантрацен, ацетат палладия(II), фосфат калия и трифенилфосфин («Acros Organics») использовались без дополнительной очистки. Растворители (ТГФ, ДМА и ДМФА) и триэтиламин подвергали перегонке и абсолютизированию в соответствии со стандартными методиками [31] и использовали свежеприготовленными. Все реакции выполнялись в атмосфере сухого аргона.

**1,4-Бис[(E)-4-(триметилсилил)стирил]бензол (3).** а. Смесь 0.3 г (1.3 ммоль) 1,4-дибромбензола (1), 0.54 г (3.1 ммоль) (4-винилфенил)триметилсилана 2, 0.76 г (3.6 ммоль)  $\text{K}_3\text{PO}_4$  и 5.7 мг (0.025 ммоль)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  и 4 мл ДМА нагревали при перемешивании и температуре 140°C в течение 2.5 ч. Реакционную массу охлаждали до комнатной температуры, разбавляли 20 мл воды и экстрагировали толуолом (3×10 мл), объединенные органические экстракты промывали водой (3×10 мл), сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и отгоняли растворители в вакууме. Продукт выделяли колоночной хроматографией (элюент – толуол–гексан, 1:5), перекристаллизовывали из циклогексана и сушили при 80°C в вакууме.

б. Смесь 0.3 г (2.3 ммоль) 1,4-дивинилбензола (6), 1.27 г (5.5 ммоль) (4-бромфенил)триметилсилана (7), 1.37 г (6.45 ммоль)  $\text{K}_3\text{PO}_4$ , 10.3 мг (0.046 ммоль)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  и 6 мл ДМА нагревали при перемешивании и температуре 140°C в течение 4 ч. Реакционную массу охлаждали до комнатной температуры, разбавляли 30 мл воды и экстрагировали толуолом (3×15 мл), объединенные органические экстракты промывали водой (3×10 мл), сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и отгоняли растворители в вакууме. Продукт выделяли колоночной хроматографией (элюент – толуол–гексан, 1:5), перекристаллизовывали из циклогексана и сушили при 80°C в вакууме.

Выход 483 мг (89%, метод а), 856 мг (87%, метод б), желто-зеленые кристаллы, т.пл. 261°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 0.30 с [18H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 7.13 с (4H, CH=CH), 7.48–7.54 м (12H<sub>аром</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: –1.3 [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 125.8, 126.8, 128.6, 128.7, 133.6, 136.9, 137.8, 140.0 (сигналы атомов углерода бензольных колец + CH=CH). Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$ ,  $\delta$ , м.д.: –4.3 [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. Найдено, %: С

78.91; Н 8.07; Si 12.97.  $C_{28}H_{34}Si_2$ . Вычислено, %: С 78.81; Н 8.03; Si 13.16.

**9,10-Бис[(E)-4-(триметилсилил)стирил]антрацен (5).** а. Смесь 0.6 г (1.8 ммоль) 9,10-дибромантрацена **4**, 0.76 г (4.3 ммоль) (4-винилфенил)-триметилсилана **2**, 1.06 г (5.0 ммоль)  $K_3PO_4$ , 8.0 мг (0.036 ммоль)  $Pd(OAc)_2$  и 6 мл ДМА нагревали при перемешивании и температуре 140°C в течение 6 ч. Реакционную массу охлаждали до комнатной температуры, разбавляли 20 мл воды и экстрагировали толуолом (3×10 мл), объединенные органические экстракты промывали водой (3×10 мл), сушили над  $Na_2SO_4$  и отгоняли растворители в вакууме. Продукт выделяли колоночной хроматографией (элюент – толуол–гексан, 1:5), перекристаллизовывали из смеси циклогексан–гексан, 1:5, и сушили при 80°C в вакууме.

б. Смесь 0.5 г (2.2 ммоль) 9,10-дивинилантрацена **8**, 1.19 г (5.2 ммоль) (4-бромфенил)-триметилсилана **7**, 1.29 г (6.1 ммоль)  $K_3PO_4$ , 10.0 мг (0.045 ммоль)  $Pd(OAc)_2$  и 20 мл ДМА нагревали при перемешивании и температуре 140°C в течение 25 ч. Реакционную массу охлаждали до комнатной температуры, разбавляли 60 мл воды и экстрагировали толуолом (3×20 мл), объединенные органические экстракты промывали водой (3×20 мл), сушили над  $Na_2SO_4$  и отгоняли растворители в вакууме. Продукт был выделен колоночной хроматографией, элюент – толуол–гексан, 1:5.

Выход 781 мг (83%, метод а), 160 мг (14%, метод б), ярко-желтые кристаллы, т.пл. 267°C. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м.д.: 0.35 с [18H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 6.94 д (2H, =CH, *J* 16.5 Гц), 7.45–7.48 м (4H<sub>аром</sub>), 7.67 д.д (8H, Ar, *J* 18.0, 9.0 Гц), 7.96 д (2H, =CH, *J* 16.5 Гц), 8.37–8.40 м (4H, ArH антраценового фрагмента). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м.д.: –1.1 [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 125.2, 125.4, 125.9, 126.4, 129.5, 132.7, 133.9, 137.5, 137.6, 140.6 (сигналы атомов углерода бензольных колец + CH=CH). Спектр  $^{29}Si$ ,  $\delta$ , м.д.: –4.0 [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. Найдено, %: С 82.13; Н 7.17; Si 10.42.  $C_{36}H_{38}Si_2$ . Вычислено, %: С 82.07; Н 7.27; Si 10.66.

**Триметил[4-((E)-2-{10-[(E)-стирил]антрацен-9-ил}винил)фенил]силан (9).** Данное соединение было выделено колоночной хроматографией в синтезе олигоариленилвинилена **5** по методу б. Выход 49 мг (5%), желтые кристаллы, т.пл. 282°C. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м.д.: 0.36 с [9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 6.96 д (2H, =CH, *J* 16.6 Гц), 7.39–7.54 м (7H<sub>аром</sub>), 7.64–7.72 м (6H, Ar + =CH), 7.96 д.д (2H<sub>аром</sub>, *J* 16.5, 9.8 Гц), 8.37–8.43 м (4H, ArH антраценового фрагмента).

Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м.д.: –1.1 [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 122.5, 125.16, 125.24, 125.3, 125.9, 126.5, 126.6, 127.6, 128.0, 128.2, 128.9, 129.0, 129.6, 132.7, 133.8, 137.3, 137.45, 137.47, 137.6, 140.5, 140.6 (сигналы атомов углерода бензольных колец + CH=CH). Спектр ЯМР  $^{29}Si$ ,  $\delta$ , м.д.: –3.9 [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. Найдено, %: С 87.22; Н 6.70; Si 6.08.  $C_{33}H_{30}Si$ . Вычислено, %: С 87.17; Н 6.65; Si 6.18.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Дмитрякова П.В. за проведение исследований ТГА и ДСК анализов. Регистрация спектров ЯМР проведена с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования «Центр исследования полимеров» ИСПМ РАН.

## ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание, ведущая научная школа НШ-5698.2018.3) и Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 18-03-00699).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Burroughes J.H., Bradley D.D.C., Brown A.R., Marks R.N., Mackay K., Friend R.H., Burn P.L., Holmes A.B. *Nature*. **1990**, *347*, 539. doi 10.1038/347539a0
- Greenham N.C., Moratti S.C., Bradley D.D.C., Friend R.H., Holmes A.B. *Nature*. **1993**, *365*, 628. doi 10.1038/365628a0
- Grimsdale A.C., Leok Chan K., Martin R.E., Jokisz P.G., Holmes A.B. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 897. doi 10.1021/cr000013v
- Singh T.B., Sariciftci N.S., Jaiswal M., Menon R. *Handbook of Organic Electronics and Photonics*. Ed. H.S. Nalwa. Los Angeles: American Scientific Publishers, **2008**.
- Dimitrakopoulos C.D., Malenfant P.R.L. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99. doi 10.1002/1521-4095(20020116)14:2<99::AID-ADMA99>3.0.CO;2-9
- Zhan X., Zhu D. *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 409. doi 10.1039/B9PY00325H

7. Günes S., Neugebauer H., Sariciftci N.S. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324. doi 10.1021/cr050149z
8. Xu Z., Moore J.S. *Acta Polym.* **1994**, *45*, 83. doi 10.1002/actp.1994.010450204
9. Luponosov Yu.N., Ponomarenko S.A., Surin N.M., Borshchev O.V., Shumilkina E.A., Muzafarov A.M. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 447. doi 10.1021/cm8022488
10. Polinskaya M.S., Borshchev O.V., Luponosov Y.N., Surin N.M., Muzafarov A.M., Ponomarenko S.A., *Mendeleev Commun.* **2011**, *21*, 89. doi 10.1016/j.mencom.2011.03.010
11. 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*, Article number: 6549. doi 10.1038/srep06549
12. Starikova T.Yu., Surin N.M., Borshchev O.V., Pisarev S.A., Svidchenko E.A., Fedorov Yu.V., Ponomarenko S.A. *J. Mater. Chem. C.* **2016**, *4*, 4699. doi 10.1039/C6TC00979D
13. Borshchev O.V., Kleymyuk E.A., Surin N.M., Svidchenko E.A., Fedorov Yu.V., Dmitryakov P.V., Chvalun S.N., Ponomarenko S.A. *Org. Photon. Photovolt.* **2017**, *5*, 1. doi 10.1515/oph-2017-0001
14. Скоротецкий М.С., Борщев О.В., Черкаев Г.В., Пономаренко С.А. *ЖорХ.* **2019**, *55*, 40 [Skorotetsky M.S., Borshchev O.V., Cherkaev G.V., Ponomarenko S.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2019**, *55*, 25.] doi 10.1134/S1070428019010056
15. Yeh M.-Y., Lin H.-C., Lim T.-S., Lee S.-L., Chen C.-H., Fann W., Luh T.-Y. *Macromolecules.* **2007**, *40*, 9238. doi 10.1021/ma702197k
16. Ohshita J., Yoshimoto K., Hashimoto M., Hamamoto D., Kunai A., Harima Y., Kunugi Y., Yamashita K., Kakimoto M., Ishikawa M. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *665*, 29. doi 10.1016/S0022-328X(02)02039-9
17. Ohshita J. *Org. Photon. Photovolt.* **2016**, *4*, 52. doi 10.1515/oph-2016-0006
18. Skorotetsky M.S., Surin N.M., Borshchev O.V., Ponomarenko S.A., *Mendeleev Commun.* **2017**, *27*, 377. doi 10.1016/j.mencom.2017.07.019
19. Maddux T., Li W., Yu L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 844. doi 10.1021/ja9629928
20. Weitzel H.-P., Müllen K., *Makromol. Chem.* **1990**, *191*, 2837. doi 10.1002/macp.1990.021911131
21. Beletskaya I.P., Cheprakov A.V. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009. doi 10.1021/cr9903048
22. Beletskaya I.P. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 551. doi 10.1016/0022-328X(83)85077-3
23. Domínguez Chávez J.G., Hernandez Ortega S., Martínez-García M. *Open Org. Chem. J.* **2009**, *3*, 11. doi 10.2174/1874095200903010011
24. Locos O.B., Arnold D.P. *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 902. doi 10.1039/B516989E
25. Friscourt F., Boons G.-J. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 21, 4936. doi 10.1021/ol1022036
26. Ponomarenko S.A., Kirchmeyer S. *Conjugated Organosilicon Materials for Organic Electronics and Photonics*. Ed. A.M. Muzafarov. Berlin: Springer. **2011**, 235, 33.
27. Ponomarenko S.A., Borshchev O.V., Surin N.M., Skorotetsky M.S., Kleymyuk E.A., Starikova T.Yu., Tereschenko A.S. *Proc. SPIE.* **2017**, *10344*, 103440N. doi 10.1117/12.2273981
28. Lee J., Radomkit S., Torker S., del Pozo J., Hoveyda A.H. *Nat. Chem.* **2018**, *10*, 99. doi 10.1038/nchem.2861
29. Postnikov V.A., Odarchenko Y.I., Iovlev A.V., Bruevich V.V., Pereverzev A.Y., Kudryashova L.G., Sobornov V.V., Vidal L., Chernyshov D., Luponosov Y.N., Borshchev O.V., Surin N.M., Ponomarenko S.A., Ivanov D.A. and Paraschuk D.Y. *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 1726. doi 10.1021/cg401876a
30. Bigot Y.L., Delmas M., Gaset A.A. *Synth. Commun.* **1983**, *13*, 177. doi 10.1080/00397918308061976
31. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. *Органические растворители: физические свойства и методы очистки*. Ред. Я.М. Варшавский. М.: Издательство Иностранной литературы, **1958**. [Weissberger, A., Proskauer, E., Riddick, J., Toops, T. *Organic solvents: Physical properties and methods of purification*. New York: Intersci. Publ., **1955**.]

# Synthesis of New Silicon-containing Oligoarylenevinylenes by Heck Relations

D. A. Pyatakov<sup>a</sup>, O. V. Borshchev<sup>a</sup>, M. S. Skorotetckiy<sup>a</sup>, and S. A. Ponomarenko<sup>a, b, \*</sup>

*N.S. Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials RAS, 117393, Russia, Moscow, ul. Profsoyuznaya 70  
\*e-mail: ponomarenko@ispm.ru*

*Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, 119991, Russia, Moscow, GSP-1, Leninskie gory 1, str. 3*

Received May 28, 2019; revised June 18, 2019; accepted June 18, 2019

Two alternative routes for the synthesis of novel silicon-containing oligoarylenevinylenes – 1,4-bis[(*E*)-4-(trimethylsilyl)styryl]benzene and 9,10-bis[(*E*)-4-(trimethylsilyl)styryl]anthracene, via the Heck reaction from corresponding trimethyl(4-vinylphenyl)silane and dibromoarenes, as well as from (4-bromophenyl)trimethylsilane and corresponding divinylarenes, were investigated. The synthesis of oligoarylenevinylene from 9,10-divinylanthracene and (4-bromophenyl)trimethylsilane was accompanied by desilylation of one TMS group of a target product.

**Keywords:** arylenevinylene, Heck reaction, organosilicon conjugated oligomers, desilylation, phosphors