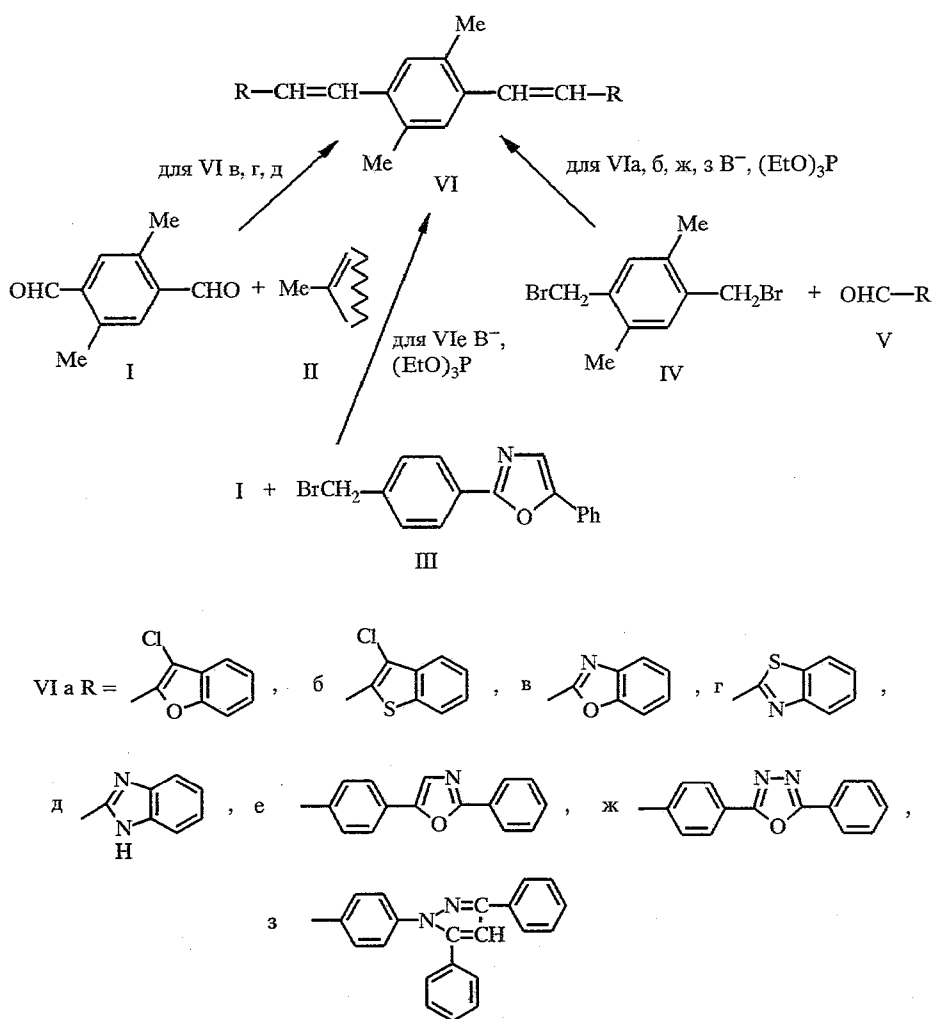


Р. А. Минакова, А. И. Бедрик, В. М. Шершуков

**ω, ω' -ДИГЕТАРИЛЗАМЕЩЕННЫЕ
2,5-ДИМЕТИЛ-1,4-ДИВИНИЛБЕНЗОЛА**

Синтезирован ряд ω, ω' -дигетарилзамещенных 2,5-диметил-1,4-дивинилбензола, обладающих повышенной растворимостью по сравнению с аналогами, не содержащими метильных групп в центральном бензольном кольце. Проанализирована зависимость спектральных характеристик от химического строения.

Гетероциклические аналоги 1,4-дистирилбензола являются эффективными люминофорами, нашедшими применение в квантовой электронике, в сцинтилляционной технике, в качестве оптических отбеливателей и других областях науки и техники [1, 2]. Структурные особенности этих соединений (цепочечное строение, наличие этиленовых связей) предопределяет невысокую фотоустойчивость и низкую растворимость. Вместе с тем



Спектрально-люминесцентные характеристики ω, ω' -дигетарилзамещенных 2,5-диметил-1,4-дивинилбензола

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %					$T_{пл}, ^\circ C$	ИК спектр, cm^{-1}		Электронные спектры				Выход, %
		C	H	N	S	Cl		ν_{CH}	$\nu_{C=C}$	поглощения, $\lambda_{max} (\epsilon \cdot 10^{-4})$		люминесценции, $\lambda_{max} (\eta)$		
										толуол	ДМФА	толуол	ДМФА	
VIa	$C_{28}H_{20}Cl_2O_2$	<u>73,00</u> 73,20	<u>4,21</u> 4,35	—	—	<u>15,32</u> 15,46	255	951	1610	415 (7,08)	413 (7,32)	460; 485 (0,35)	465; 486 (0,33)	60
VIб	$C_{28}H_{20}Cl_2S_2$	<u>68,15</u> 68,43	<u>4,15</u> 4,06	—	—	<u>12,93</u> 13,03 <u>14,25</u> 14,46	270	959	1613	405 (8,35)	—	445 473 (0,37)	—	58
VIв	$C_{26}H_{20}N_2O_2$	<u>79,34</u> 79,59	<u>4,91</u> 5,10	<u>7,00</u> 7,13	—	—	257	965	1620	383 (5,49)	390 (5,55)	435; 460 (0,41)	440; 462 (0,25)	90
VIг	$C_{26}H_{20}N_2S_2$	<u>73,41</u> 73,58	<u>4,39</u> 4,69	<u>6,38</u> 6,60	—	<u>14,81</u> 15,09	276	963	1618	385 (4,93)	400 (5,67)	450; 475 (0,45)	450; 471 (0,33)	90
VIд	$C_{26}H_{22}N_4$	<u>79,90</u> 80,00	<u>5,40</u> 5,46	<u>14,25</u> 14,35	—	—	230	970	1630	—	394 (6,47)	445; 470 (кач.)	440; 465 (0,58)	80
VIе	$C_{42}H_{32}N_2O_2$	<u>84,36</u> 84,56	<u>5,38</u> 5,36	<u>4,41</u> 4,69	—	—	259	956	1625	395 (8,03)	344 (5,54) 400 (4,35)	455; 480 (0,53)	445; 470 (0,40)	56
VIж	$C_{40}H_{30}N_4O_2$	<u>80,08</u> 80,26	<u>5,00</u> 5,01	<u>9,13</u> 9,36	—	—	262	969	1628	383 (6,05)	386 (4,86)	445; 470 (0,52)	455; 476 (0,62)	58
VIз	$C_{54}H_{42}N_4$	<u>86,70</u> 86,86	<u>5,42</u> 5,63	<u>7,42</u> 7,50	—	—	278	957	1617	370 (4,33)	369 (4,83)	435 (0,53)	435; 460 (0,66)	62

известно, что введение в центральное бензольное кольцо алкильных заместителей способствует повышению не только растворимости, но и фотоустойчивости [3]. Имея это в виду, мы синтезировали различные ω, ω' -дигетарилзамещенные 1,4-дивинилбензола (VIa—з), содержащие в центральном бензольном кольце две метильные группы. Эти соединения получены различными методами, в зависимости от реакционной способности исходных соединений — карбонильной и метиленовой компоненты, которая в свою очередь определяется строением и электронной природой гетероциклов. Так, соединения VIв,г,д синтезированы конденсацией 2,5-диметилтерефталевого альдегида I с соответствующими метилзамещенными II в суперосновной среде [4], а VIа,б,е,ж,з получены по реакции Хорнера [5]. При этом исходными для соединения VIе служили 2,5-диметилтерефталевый альдегид I и 2-(4'-бромметилфенил)-5-фенилказол III, а для остальных — гетероароматические альдегиды и 2,5-диметил-1,4-дибромметилбензол IV.

В ИК спектрах синтезированных соединений присутствуют интенсивные полосы поглощения в области $950\text{--}970\text{ см}^{-1}$, обусловленные внеплоскостными деформационными колебаниями γCH трансэтиленовой группы. Полосы валентных колебаний двойных связей при $1610\text{--}1630\text{ см}^{-1}$ малоинтенсивны, что закономерно для систем с малополяризованной двойной связью [6].

Исследованы спектрально-люминесцентные характеристики полученных соединений в толуоле и ДМФА (табл.). Анализ их показал, что спектры поглощения и флуоресценции по своему характеру подобны спектрам аналогов, не содержащих метильных групп [4], но имеют пониженные коэффициенты экстинкции (с 79000 у 1,4-ди(бензоксазоллил-2-винил)бензола до 54000 у соединения VIв), что обусловлено стерическими затруднениями, создаваемыми метильными группами. Но нарушение копланарности молекул, по-видимому, небольшое, так как все характеристики электронного перехода, ответственного за флуоресценцию, за исключением его интенсивности, практически не изменяются по сравнению с таковыми аналогов, не содержащих метильных групп. Отсутствие заметного эффекта сольватохромии и сольватофлуорохромии при переходе от толуола к ДМФА свидетельствует о слабой полярности симметрично построенных молекул, а наблюдаемые небольшие изменения вызваны разной поляризуемостью основного и возбужденного состояний гетероциклов.

Исследование растворимости полученных соединений в толуоле показало, что она значительно выше, чем у аналогов, чему соответствует и понижение их температур плавления. Так, например, растворимость соединения VIв в два раза выше, чем 1,4-ди(бензоксазоллил-2-винил)бензола, а температура плавления их 257 и $333\text{ }^\circ\text{C}$ [3] соответственно.

Таким образом, введение метильных групп в центральное бензольное кольцо, практически не оказывающее влияния на π -электронную систему молекул, способствует снижению температуры плавления и повышению растворимости, что расширяет возможности практического применения таких соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на приборе Spесord IR-75 в таблетках KBr (конц. 2 мас. %). Спектры поглощения измерены на приборе Spесord M-40, спектры люминесценции — на флуоресцентном спектрофотометре Hitachi-850.

2,5-Диметил-1,4-ди(винилбензоксазоллил-2)бензол (VIв). К перемешиваемому раствору 3,99 г (0,03 моль) 2-метилбензоксазола II и 4,48 г (0,08 моль) порошка KOH в 40 мл сухого ДМФА добавляют по каплям раствор 1,34 г (0,01 моль) 2,5-диметилтерефталевого альдегида I в 20 мл ДМФА. Реакционную массу перемешивают при комнатной температуре 1 ч, после чего добавляют при охлаждении льдом 10% HCl до слабокислой реакции. Выпавший осадок отфильтровывают,

промывают водой до нейтральной реакции, затем 15 мл этанола и сушат. Выход 3,27 г (90%). $T_{пл}$ 257 °С (из толуола). Найдено, %: N 7,00. $C_{26}H_{20}N_2O_2$. Вычислено, %: N 7,14.

Аналогично получают соединения VIг и д (см. табл.).

2,5-Диметил-1,4-ди(диэтилметилфосфонат)бензол. Смесь 2,92 г (0,01 моль) 2,5-диметил-1,4-дибромметилбензола IV, 3,32 г (0,01 моль) триэтилфосфита и 30 мл сухого *n*-ксилола кипятят 6 ч. Из реакционной массы отгоняют *n*-ксилол при остаточном давлении 40...50 мм рт. ст. Оставшийся после отгонки *n*-ксилола фосфонат представляет собой светло-желтое масло. Выход 3,25 г (80%).

2,5-Диметил-1,4-[ω, ω' -ди(3-хлорбензофурил-2)]дивинилбензол (VIa). К раствору 4,06 г (0,01 моль) 2,5-диметил-1,4-[ди(диэтилметилфосфонат)]бензола в 50 мл ДМФА добавляют раствор метилата натрия, приготовленный растворением 0,6 г (0,026 моль) натрия в 15 мл метилового спирта. Полученную смесь выдерживают при комнатной температуре 10 мин, после чего к ней добавляют раствор 3,61 г (0,02 моль) 2-формил-3-хлорбензофурана Vв в 10 мл ДМФА. Реакционную смесь перемешивают и оставляют на 15 ч. Выпавший желтый осадок отфильтровывают, а из фильтрата продукт дополнительно выделяют водой. Выход 2,75 г (60%). $T_{пл}$ 255 °С (из толуола). Найдено, %: Cl 15,28. $C_{28}H_{20}Cl_2O_2$. Вычислено, %: Cl 15,45.

Аналогично получают соединения VIб,е,ж,з (см. табл.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Красовицкий Б. М., Болотин Б. М. // Органические люминофоры. — М.: Химия, 1984. — С. 189, 214.
2. Вернигор Е. М., Лавровский Л. А., Лукьянец Е. А., Моргун Ю. Ф., Муравицкий М. А., Рыжечкин С. А., Шалаев В. К. // Оптика лазеров. I Всесоюз. конф.: Тез. докл. — Л., 1977. — С. 100.
3. Малкес Л. Я., Минакова Р. А., Кононенко Г. Г., Бедрик А. И. // Тез. докл. V Всесоюз. совещ. по фотохимии. — М., 1985. — С. 132.
4. Вернигор Е. М., Шалаев В. К., Новосельцева Л. П., Лукьянец Е. А., Устенко А. А., Зволинский В. П., Захаров В. Ф. // ХГС. — 1980. — № 5. — С. 604.
5. Малкес Л. Я., Минакова Р. А., Бороненко Т. П. // Сцинтилляторы и органические люминофоры: Сб. научн. тр. — Харьков: ВНИИ монокристаллов, 1975. — Вып. 4. — С. 44.
6. Белами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. — М.: ИЛ, 1963. — 590 с.

Институт монокристаллов НАН Украины,
Харьков 310001

Поступило в редакцию 14.04.98