



(51) МПК
 C07D 409/04 (2006.01)
 C07D 409/14 (2006.01)
 C07D 333/22 (2006.01)
 C08G 16/00 (2006.01)
 C08G 77/60 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C07D 409/04 (2013.01); C07D 409/14 (2013.01); C07D 333/22 (2013.01); C08G 16/00 (2013.01); C08G 77/60 (2013.01)

(21)(22) Заявка: 2017106018, 22.02.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 22.02.2017

Дата регистрации:
 09.07.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 22.02.2017

(43) Дата публикации заявки: 22.08.2018 Бюл. № 24

(45) Опубликовано: 09.07.2019 Бюл. № 19

Адрес для переписки:

117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70, Институт
 синтетических полимерных материалов им.
 Н.С. Ениколопова (ИСПМ РАН)

(72) Автор(ы):

Лупоносов Юрий Николаевич (RU),
 Балакирев Дмитрий Олегович (RU),
 Пономаренко Сергей Анатольевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью
 "Органик Солартек" (ООО "Органик
 Солартек") (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: RU 2014127758 А, 10.02.2016.

ЛУПОНОСОВ Ю.Н. и др.

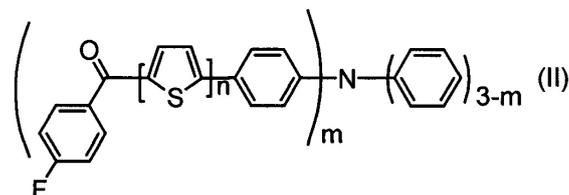
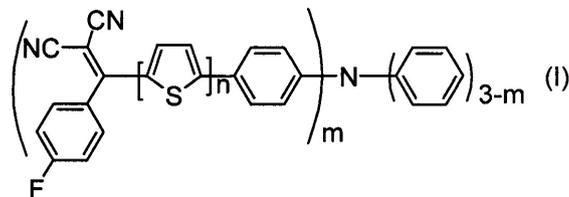
Высокомолекулярные соединения, Серия
 С, 2014, том 56. PENGBO HAN ET AL. Dyes
 and Pigments, 149, 2018, pp.8-15. XIAOMING
 WU ET AL. Chem. Commun., 1999, pp. 2391-
 2392.

(54) Донорно-акцепторные олигомеры на основе трифениламина с п-фторфенилдициановинильными электроноакцепторными заместителями и способ их получения

(57) Реферат:

Изобретение относится к области химической технологии органических и элементоорганических соединений, которые представляют собой донорно-акцепторные олигомеры общей формулы (I), в которой n означает целое число от 1 до 4; m означает целое число от 1 до 3. Изобретение также относится к способу получения соединений формулы (I), который заключается в том, что осуществляют реакцию конденсации Кнёвенагеля между малонитрилом и кетоном, выбранным из ряда соединений общей формулы (II). Технический результат – получены новые соединения, отличающиеся высокой термической стабильностью и эффективным поглощением света в области от 400 до 800 нм, которые могут найти применение для получения органических материалов, обладающих

эффективным поглощением в видимой части спектра, например светопоглощающих материалов, новых органических красителей для солнечных батарей и т.д. 2 н. и 8 з.п. ф-лы, 6 ил., 1 табл., 2 пр.





FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C07D 409/04 (2006.01)
C07D 409/14 (2006.01)
C07D 333/22 (2006.01)
C08G 16/00 (2006.01)
C08G 77/60 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C07D 409/04 (2013.01); *C07D 409/14* (2013.01); *C07D 333/22* (2013.01); *C08G 16/00* (2013.01); *C08G 77/60* (2013.01)

(21)(22) Application: 2017106018, 22.02.2017

(24) Effective date for property rights:
22.02.2017Registration date:
09.07.2019

Priority:

(22) Date of filing: 22.02.2017

(43) Application published: 22.08.2018 Bull. № 24

(45) Date of publication: 09.07.2019 Bull. № 19

Mail address:

117393, Moskva, ul. Profsoyuznaya, 70, Institut
sinteticheskikh polimernykh materialov im. N.S.
Enikolopova (ISPM RAN)

(72) Inventor(s):

Luponosov Yuriy Nikolaevich (RU),
Balakirev Dmitriy Olegovich (RU),
Ponomarenko Sergej Anatolevich (RU)

(73) Proprietor(s):

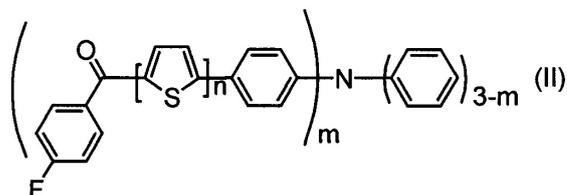
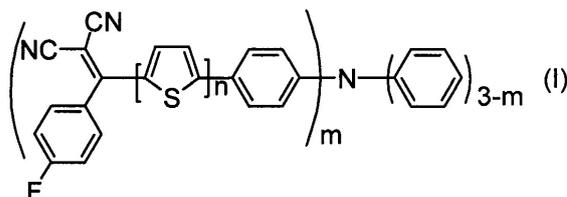
Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennostyu
"Organik Solartek" (OOO "Organik Solartek")
(RU)

(54) **DONOR-ACCEPTOR OLIGOMERS BASED ON TRIPHENYLAMINE WITH P-FLUOROPHENYLDICYANO-VINYL ELECTRON-ACCEPTOR SUBSTITUTES AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to chemical engineering of organic and organoelemental compounds, which are donor-acceptor oligomers of general formula (I), in which n denotes integer from 1 to 4; m is integer from 1 to 3. Invention also relates to a method of producing compounds of formula (I), which involves reaction of Knoevenagel condensation between malononitrile and a ketone selected from a series of compounds of general formula (II).



EFFECT: technical result is obtaining novel compounds characterized by high thermal stability and efficient absorption of light in region of 400 to 800 nm, which can be used to produce organic materials having effective absorption in the visible part of the spectrum, for example light-absorbing materials, novel organic dyes for solar cells, etc.

10 cl, 6 dwg, 1 tbl, 2 ex

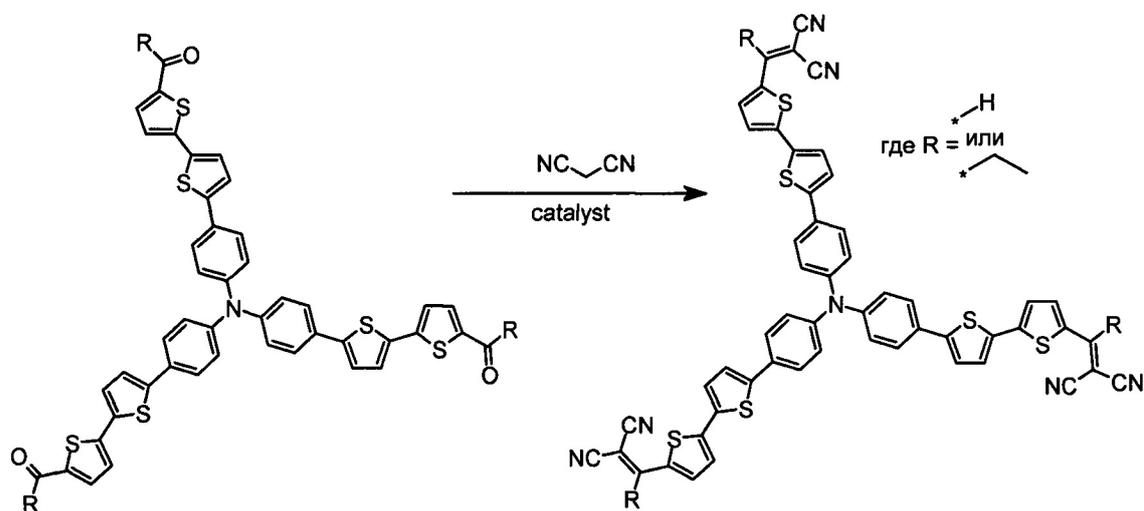
Данное изобретение относится к области химической технологии органических соединений и может найти промышленное применение при получении новых функциональных органических материалов, обладающих эффективным поглощением в видимой части спектра, например, светопоглощающих материалов, новых органических красителей для солнечных батарей и т.д. Более конкретно, изобретение относится к донорно-акцепторным олигомерам на основе трифениламина, имеющих п-фторфенилдициановинильные электроноакцепторные заместители.

В литературе описаны разнообразные донорно-акцепторные олигомеры на основе трифениламина, содержащие самые различные по природе электроноакцепторные заместители и π -сопряженные ариленовые или гетероариленовые спейсеры (Высокомол. Соедин. Сер. С, 2014, т. 56, №. 1, с. 111-143).

В рамках данного изобретения к донорно-акцепторным олигомерам относятся органические соединения, которые имеют один электронодонорный трифениламинный фрагмент, связанный через π -сопряженный тиофеновый спейсер (π -спейсер) с одним, двумя или тремя электроноакцепторными, п-фенилдициановинильными фрагментами.

Наиболее близким по строению к заявляемым донорно-акцепторным олигомерам, можно отнести схожие соединения, имеющие также трифениламин в качестве электронодонорного фрагмента, тиофен или его производные в качестве π -спейсера, но дициановинильные (J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 3459-3466; Chem. Commun. 48, 8907 (2012), (Solar Energy Materials & Solar Cells 2013, 115, 52) или алкилдициановинильные (Патент 2012, WO 2012/100908 A1; Faraday Discuss. 2014, 174, 313; Proc. SPIE 9567 (2015), 95670W) заместители в качестве электроноакцепторного фрагмента.

Как правило, синтез таких соединений основан на проведении конденсации Кневенагеля между малонитрилом и полученным заранее прекурсором, альдегидом в случае обычных дициановинильных групп (J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 3459-3466), или кетоном, в случае алкилдициановинильных групп (Org. Electron., 2013, 14, 219-229; Adv. Energy Mater. 2014, 4, 201301234):



Однако, подобные донорно-акцепторные олигомеры на основе трифениламина с п-фторфенилдициановинильными группами не описаны, поскольку синтез таких соединений не является тривиальной задачей, ввиду сложности проведения реакции Кневенагеля между малонитрилом и арилкетонами с фторсо держащим и электроноакцепторными заместителями. Например, известны различные олиготиофены с перфторбензоильными группами, но в литературе нет примеров синтеза их дициановинильных производных [J. AM. CHEM. SOC. 2005, 127, 13476-13477; Organic Electronics 11 (2010) 801-813 и др].

Несмотря на то, что вышеприведенные примеры донорно-акцепторных олигомеров с дициановинильными и алкилдициановинильными заместителями демонстрируют эффективное поглощение в длинноволновой области видимого спектра и в ряде работ были использованы в качестве компонента фотоактивного слоя органических солнечных батарей, они не лишены ряда недостатков, обусловленных особенностями их химического строения. Например, в дициановинильных группах присутствует реакционноспособный (активный) протон, т.к. для их синтеза используется альдегидный прекурсор. Наличие такого активного протона, может снижать долговременную стабильность донорно-акцепторных соединений при их использовании в оптоэлектронных устройствах, где они подвержены длительным фото-, электро- и термическим воздействиям. Например, недавно в работах было продемонстрировано, что соединения на основе трифениламина с обычными дициановинильными группами обладают необратимым электрохимическим восстановлением (Chemical Communication, 2012, 48, 8907-8909, Faraday Discussions 2014, 174, 313-339). Также, в этой и других работах было показано, что наличие алкильной группы вместо атома водорода, способно повышать электрохимическую стабильность таких донорно-акцепторных соединений. Однако, при проведении термогравиметрического анализа было найдено, что алкильные группы начинают первыми разлагаться при термическом воздействии как на воздухе, так и в инертной среде, что ведет к последующему разрушению алкилдициановинильной группы (Faraday Discussions 2014, 174, 313-339; J. Mater. Chem. A, 2014, 2, 16135).

В данной заявке предлагается использовать новые донорно-акцепторные олигомеры на основе трифениламина, имеющие п-фторфенильный радикал при дициановинильной группе вместо активного атома водорода или алкильной группы (см. Фиг. 1). Благодаря тому, что подобные соединения не имеют никаких алкильных групп, они будут обладать повышенной термической стабильностью по сравнению с прототипами (Faraday Discussions 2014, 174, 313-339) - $N(\text{Ph-2T-DCN-Hex})_3$ и $N(\text{Ph-2T-DCN})_3$ (см. Фиг. 2), имеющими обычные дициановинильные или алкилдициановинильные группы. Кроме того, известно, что введение в структуру донорно-акцепторных олигомеров и полимеров, сильных электроноакцепторных атомов, даже в количестве 1-2 штуки, может положительно влиять на комплекс физико-химических свойств таких соединений за счет изменения межмолекулярных взаимодействий, энергий граничных орбиталей, оптических свойств и др. [J. Am. Chem. Soc., 2015, 137, 6866-6879, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016, 8, 11639, Polym. Chem., 2015, 6, 7726-7736]. Кроме того, такая модификация электроноакцепторными атомами может приводить к улучшению выходных параметров органических и гибридных солнечных батарей на основе подобных донорно-акцепторных олигомеров. [J. Mater. Chem. A, 2013, 1, 11909-11921; Adv. Mater. 2012, 24, 3646, Nature Communications 2016, 7, 13740].

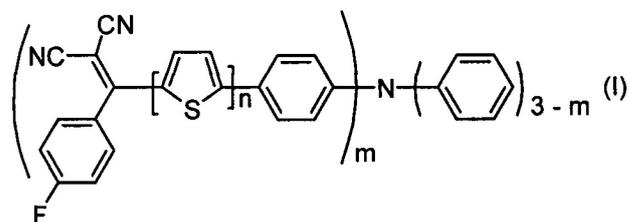
Таким образом, задачей заявляемого изобретения, является расширение ассортимента донорно-акцепторных олигомеров на основе трифениламина и получение нового технического результата, заключающегося в синтезе новых донорно-акцепторных олигомеров обладающих повышенной стабильностью, которые могут найти применение в различных устройствах органической электроники и фотоники. Например, в качестве фотоактивных, светопоглощающих или светопреобразующих материалов в органических и гибридных солнечных батареях, фотодетекторах и др. В качестве таких свойств в рамках данного изобретения выступают эффективное поглощение света в широком спектральном диапазоне, растворимость в органических растворителях и повышенная термическая стабильность как в инертной атмосфере, так и на воздухе.

Кроме того, задачей данного изобретения является разработка способа получения

заявленных донорно-акцепторных олигомеров, позволяющего синтезировать продукты заданного строения высокой чистоты, и пригодного к применению в промышленных условиях.

Задача решается тем, что получены донорно-акцепторные олигомеры общей формулы

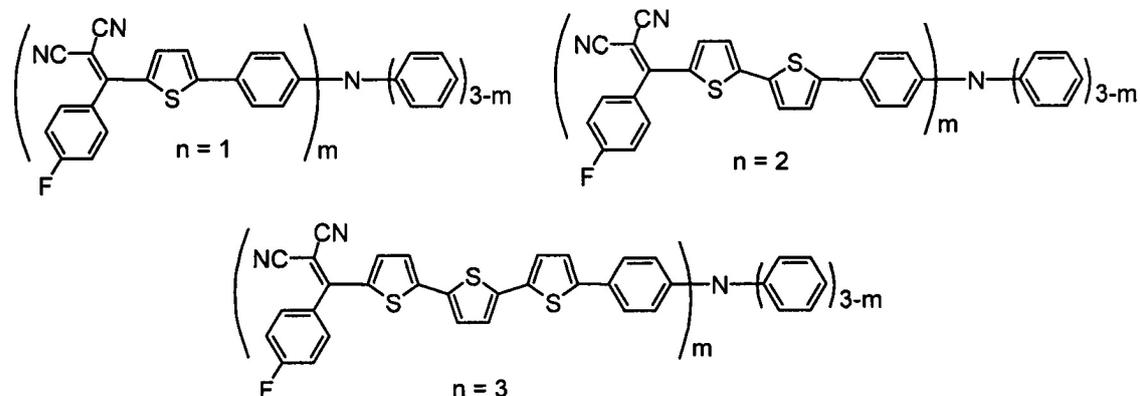
(I)



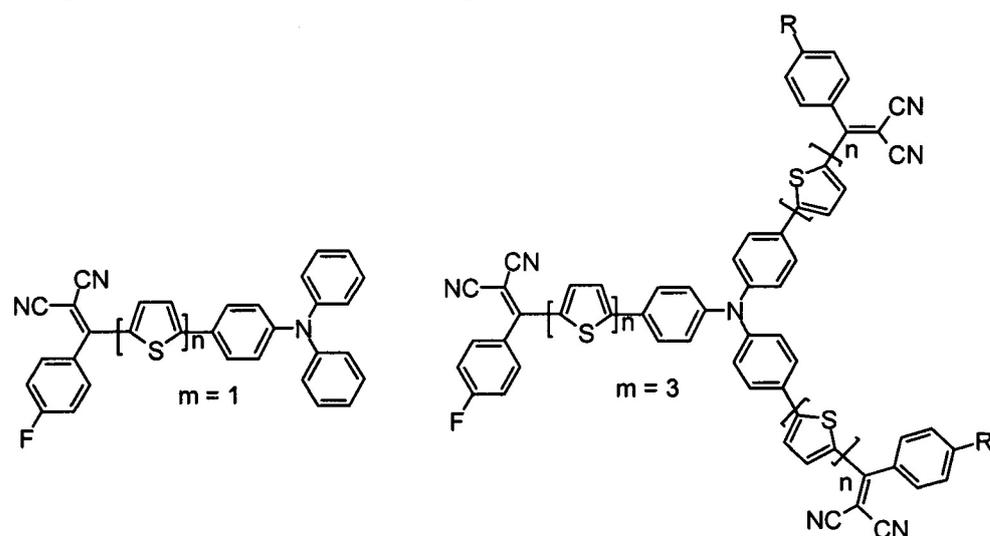
где n означает целое число от 1 до 4;

m означает целое число от 1 до 3;

Преимущественные значения n от 1 до 3. В случае, когда донорно-акцепторные олигомеры имеют значение n равным 1, 2 или 3, то их общая формула может быть представлена следующим образом:



Преимущественным значением m является 1 или 3. В случае, когда донорно-акцепторные олигомеры имеют значение m равным 1 или 3, их общая формула может быть представлена следующим образом:



Представленные значения n и m являются частными случаями и не исчерпывают все возможные значения и все возможные сочетания значений n , m между собой.

Донорно-акцепторные олигомеры отличаются тем, что они характеризуются термической стабильностью не ниже 380°C. В рамках данного изобретения термическая стабильность определяется как температура потери 5% массы при нагревании вещества

в инертной атмосфере. Данная температура для различных частных случаев составляет не менее 380°C, предпочтительно не менее 400°C. Такая высокая термическая стабильность, обусловлена тем, что в химической структуре таких соединений отсутствуют термически нестабильные фрагменты. Данные термогравиметрического анализа (ТГА), иллюстрирующие высокую термическую стабильность заявленных донорно-акцепторных олигомеров, в том числе и в сравнение с прототипами, имеющими обычные дициановинильные или алкилдициановинильные фрагменты, приведены на Фиг. 1 и Фиг. 2, а также в Таблице 1.

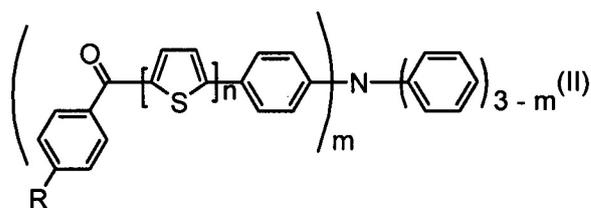
Отличительной особенностью заявленных донорно-акцепторных олигомеров является то, что спектры поглощения их тонких пленок толщиной 50-300 нм имеют край поглощения не менее 600 нм. Данная особенность обусловлена тем, что донорно-акцепторные олигомеры содержат фрагменты, обладающие эффективным поглощением в диапазоне от 400 до 800 нм. В рамках данного изобретения способность к поглощению света в этом диапазоне определяется тем, что спектры поглощения их тонких пленок толщиной 50-300 нм имеют край поглощения не менее 600 нм. Данные, иллюстрирующие способность заявленных донорно-акцепторных олигомеров в пленках поглощать свет с краем поглощения не менее 600 нм приведены на Фиг. 4, а также в Таблице 1.

Отличительной особенностью заявленных донорно-акцепторных олигомеров является то, что они характеризуются растворимостью не менее 3 мг/мл в о-дихлорбензоле, при комнатной температуре. Растворимость является важным параметром для возможности использования донорно-акцепторных олигомеров в различных устройствах органической электроники. Поскольку в этом случае фотоактивный слой из этих соединений может быть получен из раствора, а не дорогостоящим вакуумным напылением. Предпочтительной растворимостью считается растворимость порядка 10 мг/мл о-дихлорбензола. Заявленные донорно-акцепторные олигомеры могут быть растворимы и в других органических растворителях, например, в тетрагидрофуране, хлороформе, хлорбензоле, хлористом метиле, о-дихлорбензоле и т.д., а также в различных вариациях смесей этих растворителей. Данные, иллюстрирующие способность заявленных донорно-акцепторных олигомеров растворяться в о-дихлорбензоле приведены в Таблице 1.

Приведенные данные являются только демонстрационными примерами, и ни в коей мере не ограничивают характеристик, заявленных донорно-акцепторных олигомеров.

Задача решается также тем, что разработан способ получения донорно-акцепторных олигомеров, заключающийся в том, что осуществляют реакцию конденсации Кнёвенагеля между кетоном, выбранным из ряда соединений общей формулы (II), и малонитрилом,

Ключевой стадией для получения донорно-акцепторных олигомеров является проведение реакции конденсации Кнёвенагеля между кетоном, выбранным из ряда соединений общей формулы (II) и малонитрилом,

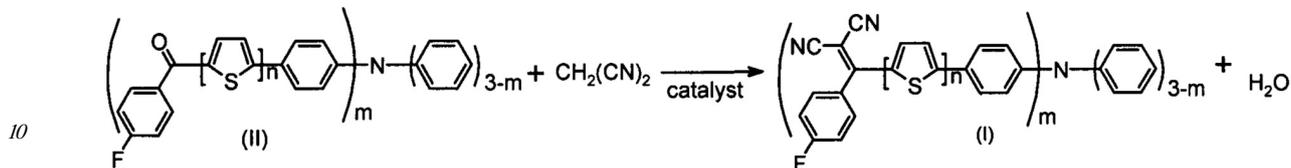


где n, m имеют вышеуказанные значения.

К реакции конденсации Кнёвенагеля относят конденсацию альдегидов или кетонов с соединениями, содержащими активную метиленовую группу, с образованием производных этилена (J. March, Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and

Structure, McGraw-Hill, New York, NY: 1968, pp. 693, 697-698).

В контексте данного изобретения реакция конденсации Кнёвенагеля между кетоном, выбранным из ряда соединений общей формулы (II), и малононитрилом приводит к замещению карбонильных групп в кетоне на дициановинильные с образованием донорно-акцепторного олигомера общей формулы (I). Общую схему реакции можно представить следующим образом:



В частности, реакцию конденсации Кнёвенагеля между кетоном и малононитрилом проводят в среде пиридина или его смеси с, по крайней мере, одним растворителем, выбранным из ряда толуол, тетрагидрофуран, хлороформ, дихлорэтан, хлорбензол, или смеси одного или нескольких из них, при этом пиридин является и катализатором. Наиболее предпочтительным является проведение реакции в каталитической среде пиридина без дополнительных органических растворителей. В этом случае, пиридин выполняет функцию как растворителя, так и катализатора. Необходимым условием проведения конденсации Кнёвенагеля является присутствие катализатора в реакционной среде. В качестве катализатора, могут быть использованы различные основания, например, органические (триэтиламин, пиридин, пиперидин, этилат натрия и др.) или неорганические (ацетат аммония, гидроксиды металлов, например, NaOH, KOH, КОН, оксиды, Al₂O₃ и др., соли.), основания, а также их смеси с кислотами Льюиса (AlCl₃, TiCl₄). Предпочтительным основанием является пиридин.

В частности, реакцию конденсации Кнёвенагеля между малононитрилом и кетоном проводят при температуре от +20 до +150°C, предпочтительно при температуре от +80 до +116°C. Проведение конденсации Кнёвенагеля при повышенных температурах способствует увеличению скорости реакции и повышению выхода целевого продукта.

В частности, реакцию конденсации Кнёвенагеля между малононитрилом и кетоном проводят при нагревании микроволновым излучением. Нагревание реакционной смеси можно проводить как традиционным способом, так и с использованием микроволнового излучения. Предпочтительно нагревание реакции за счет микроволнового излучения, поскольку в этом случае нагревание происходит более равномерно, без перегрева реакционной массы, что ведет к уменьшению побочных продуктов и снижению времени реакции.

Приведенные данные являются только демонстрационными примерами, и ни в коей мере не ограничивают характеристик заявленных донорно-акцепторных олигомеров.

После окончания реакции продукт конденсации выделяют по известным методикам. Например, добавляют воду и органический растворитель. Органическую фазу отделяют, промывают водой до нейтральной реакции и высушивают, после чего растворитель упаривают. В качестве органического растворителя может быть использован любой не смешивающийся или ограниченно смешивающийся с водой растворитель, например, выбранный из ряда эфиров: диэтиловый эфир, метилтретбутиловый эфир, или выбранный из ряда ароматических соединений: бензол, толуол, ксилол, или выбранный из ряда хлорорганических соединений: дихлорметан, хлороформ, четыреххлористый углерод, хлорбензол. Также для выделения могут использоваться смеси органических растворителей. Выделение продукта можно производить и без применения органических растворителей, например, отгонкой растворителей из реакционной смеси, или любым

другим известным методом. Предпочтительным является выделение продукта отгонкой растворителя.

Очистку сырого продукта проводят любым известным методом, например, препаративной колоночной хроматографией в адсорбционном или эксклюзионном режиме, перекристаллизацией, дробным осаждением, дробным растворением или их любой комбинацией.

Чистоту и строение синтезированных донорно-акцепторных соединений подтверждают совокупностью данных физико-химического анализа, хорошо известных специалистам, таких как хроматографические, спектроскопические, масс-спектроскопические. Наиболее предпочтительным подтверждением чистоты и структуры донорно-акцепторных олигомеров являются ЯМР-спектры на ядрах ^1H (см. в качестве примера Фиг. 5 и Фиг. 6).

Исходные кетоны, выбранные из ряда соединений общей формулы (II), для синтеза донорно-акцепторных олигомеров получают в несколько стадий, используя для этого набор реакций органического и металлоорганического синтеза в различной последовательности. Конкретный пример получения исходного кетона общей формулы (II), где n равно 2, m равно 3 проиллюстрирован ниже (см. Пример 1).

На Фиг. 1 в качестве иллюстрации представлены структурные формулы олигомера по Примеру 2, а также соединений наиболее близких к нему по строению, но имеющие дициановинильные $(\text{N}(\text{Ph}-2\text{T}-\text{DCN})_3)$ или алкилдициановинильные $(\text{N}(\text{Ph}-2\text{T}-\text{DCN}-\text{Hex})_3)$ группы в качестве электроноакцепторных фрагментов.

На Фиг. 2 в качестве иллюстрации высокой термостабильности заявленных соединений представлены ТГА кривые в инертной атмосфере донорно-акцепторного олигомера по примеру 2 в сравнении с прототипами, имеющими дициановинильные $\text{N}(\text{Ph}-2\text{T}-\text{DCN}-\text{Hex})_3$ или алкилдициановинильные $\text{N}(\text{Ph}-2\text{T}-\text{DCN}-\text{Hex})_3$ группы.

На Фиг. 3 в качестве иллюстрации высокой термостабильности заявленных соединений дополнительно представлены ТГА кривые в инертной атмосфере донорно-акцепторных олигомеров по Примерам 3-5.

На Фиг. 4 в качестве иллюстрации представлены спектры поглощения тонких пленок донорно-акцепторных олигомеров по Примерам 2-5.

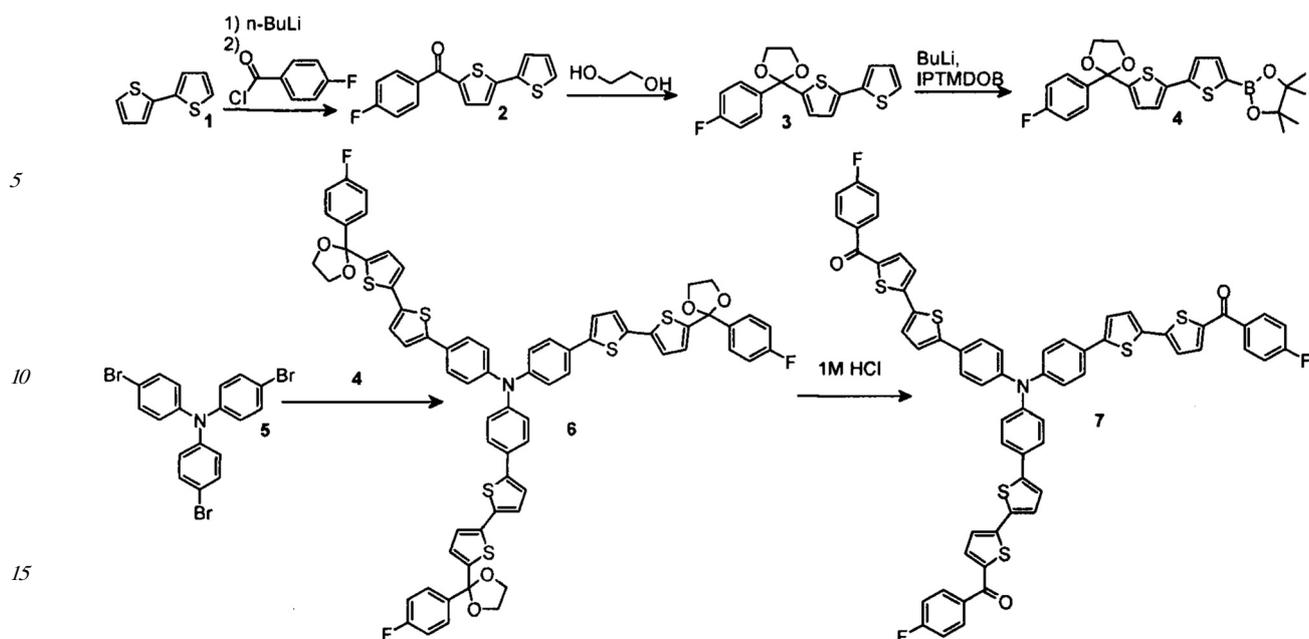
На Фиг. 5 представлен ^1H ЯМР спектр соединения по Примеру 2.

На Фиг. 6 представлен ^1H ЯМР спектр соединения по Примеру 3.

Изобретение может быть проиллюстрировано нижеприведенными примерами синтеза донорно-акцепторных олигомеров (см. ниже Пример 1-2 и Таблицу 1 с Примерами 2-5). При этом использовали коммерчески доступные реагенты и растворители без дополнительной очистки: 1.6 М и 2.5 М растворы n -бутиллития (BuLi) в гексане, тетракис(трифенилфосфин) палладий (0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$), p -толуолсульфоновая кислота, (p -TosH), малонитрил, p -фторбензоилхлорид, этиленгликоль, 2,2'-бифенил, трис(4-бромфенил)амин, 4-бromo- N,N -дифениламин и др. Дополнительные реагенты и вещества были получены, используя описанные в литературе методики. Все реакции, если не оговорено особо, проводили в атмосфере аргона.

Получение кетонов общей формулы (II) для синтеза донорно-акцепторных олигомеров.

Пример 1. Синтез кетона (7) общей формулы (II), где n равно 2, m равно 3, был осуществлен постадийно согласно приведенной ниже схеме:



Получение соединения 2. 2,2'-битиен-5-ил(4-фторфенил)метанон (2) был получен следующим образом: 2.5 М раствор н-бутиллития в гексане (24,8 мл, 62 ммоль) был прикапан к раствору 2,2'-битиофена (10,3 г, 62 ммоль) в 300 мл сухого ТГФ, поддерживая температуру в диапазоне -70 - -78°C . После чего перемешивание при температуре -78°C было продолжено в течении 1 часа. Затем 4-фторобензоил хлорид (9,82 г, 62 ммоль) был добавлен одной порцией при температуре -78°C . После чего температуру реакционной смеси в течении 1 часа подняли до комнатной. Затем реакционную смесь вылили в 300 мл дистиллированной воды и экстрагировали диэтиловым эфиром. Органическую фазу отмывали дистиллированной водой и сушили над безводным Na_2SO_4 . Растворитель был отогнан в вакууме и чистый продукт (9 г, 50%) был получен после очистки на колонке с силикагелем (элюент гексан : толуол 2:1). ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 7,05 (дд, 1H, $J_1=3,7$ Гц; $J_2=1,52$ Гц), 7,13-7,24 (перекрывающиеся сигналы, 3H), 7,31-7,40 (перекрывающиеся сигналы, 2H), 7,51 (д, 1H, $J_1=4,00$ Гц), 7,83-7,96 (перекрывающиеся сигналы, 2H).

Получение соединения 3. 2-(2,2'-битиен-5-ил)-2-(4-фторфенил)-1,3-диоксолан (3) был получен следующим образом: 2,2'-битиен-5-ил(4-фторфенил)метанон (2) (6.6 г, 23 ммоль) растворили в сухом бензоле (160 мл). После добавили этиленгликоль (57 г, 916 ммоль) и п-толуолсульфокислоту (0.87 г, 4,6 ммоль). Реакцию перемешивали с насадкой Дина-Старка при кипячении 30 часов, после чего реакцию охладили и смесь вылили в 200 мл дистиллированной воды и трижды экстрагировали бензолом. Органический слой объединили

и посушили над сульфатом натрия, а растворитель отогнали при пониженном давлении. Чистый продукт (5.20 г, 70%) был получен очисткой колоночной хроматографией на силикагеле (элюент, гексан : толуол, 2:1). ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 3.97-4.26 (перекрывающиеся сигналы, 4H), 6.72 (д, 1H, $J=4.0$ Гц), 6.95 (д, 1H, $J=3.7$ Гц), 6.98-7.08 (перекрывающиеся сигналы, 3H), 7,12 (дд, 1H, $J_1=1,2$ Гц, $J_2=3.7$ Гц), 7,18 (дд, 1H, $J_1=1,2$ Гц, $J_2=3.7$ Гц), 7.52-7.63 (перекрывающиеся сигналы, 2H).

Получение соединения 4. 2-{5'-[2-(4-фторфенил)-1,3-диоксолан-2-ил]-2,2'-битиен-5-ил}-4,4,5,5'-тетраметил-1,3,2-диоксоборолан (4) был получен следующим образом: 2.5 М раствор н-бутиллития (5,2 мл, 13.1 ммоль) был прикапан к раствору соединения 3

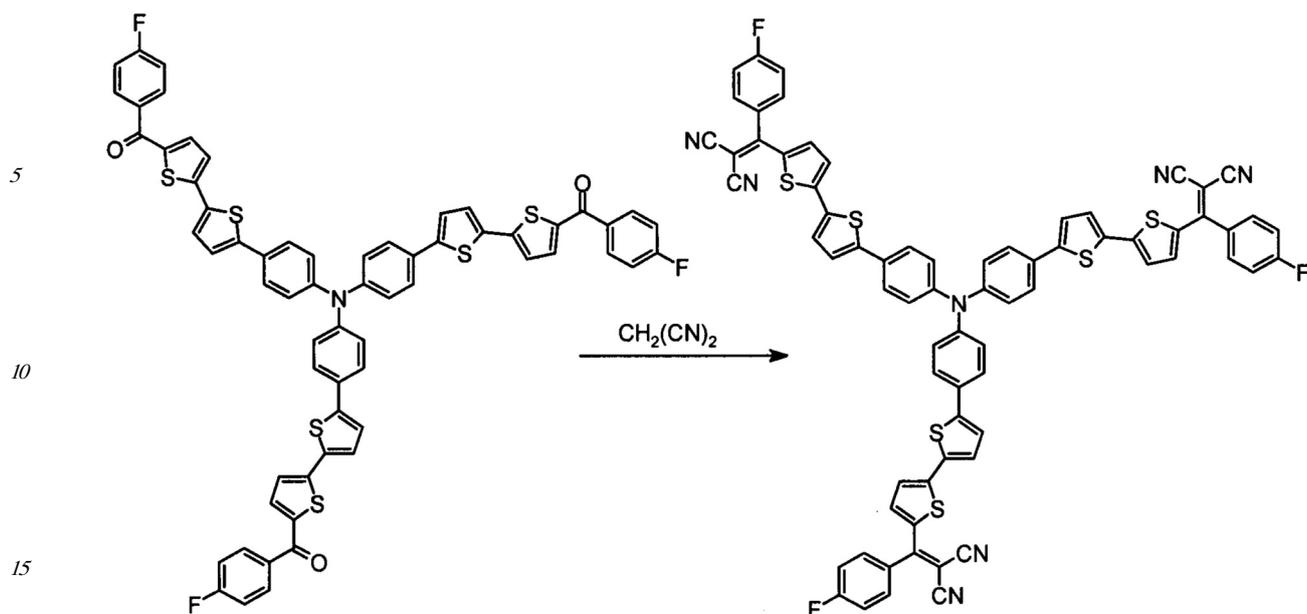
(4,3 г, 13.1 ммоль) в 130 мл сухого ТГФ при -78°C . После чего реакцию перемешивали при -78°C в течение часа и добавили изопропоксид-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксборолан (2,43 г, 13.1 ммоль) одной порцией. Реакцию перемешивали в течение часа при -78°C и после подняли температуру до комнатной. После завершения реакции реакционную смесь вылили в 150 мл дистиллированной воды, содержащей 13 мл 1 М HCl и трижды экстрагировали диэтиловым эфиром. Органический слой посушили над сульфатом натрия, а растворитель отогнали в вакууме. Продукт 5,42 г (91%) был использован в следующей стадии синтеза без дополнительной очистки. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 1,33 (с, 12H), 3.99-4.21 (перекрывающиеся сигналы, 4H), 6,72 (д, 1H, $J=3.7$ Гц), 7.00-7.10 (перекрывающиеся сигналы, 3H), 7.18 (д, 1H, $J=3.7$ Гц), 7.48 (д, 1H, $J=3.7$ Гц), 7,54 (дд, 2H, $J_1=5,4$ Гц, $J_2=3.4$ Гц).

Получение соединения 6. трис(4-{5'-[2-(4-фторфенил)-1,3-диоксолан-2-ил]-2,2'-битиен-5-ил}фенил)амин (6) был получен следующим образом. В инертной атмосфере к Pd (PPh_3)₄ (242 мг, 0,209 ммоль) были добавлены дегазированные растворы соединения 4 (3.20 г, 7 ммоль) и 5 (0,94 г, 1,95 ммоль) в смеси толуол/этанол (80/8 мл), а также водный раствор 2М Na₂CO₃ (10.5 мл). Реакционную смесь перемешивали при кипении в течение 12 часов, после чего ее охладили до комнатной температуры и вылили в делительную воронку, содержащую 75 мл дистиллированной воды и 100 мл толуола. Водный слой трижды экстрагировали толуолом, и объединенный органический слой посушили над сульфатом натрия, а растворитель отогнали в вакууме. Чистый продукт был получен хроматографически очисткой на колонке с силикагелем (элюент - толуол/гексан, 1:1). Выход продукта 6 (2.14 г) составил 89%. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3): δ [м.д.] 3.92-4.41 (перекрывающиеся пики, 12H), 6.73 (д, 3H, $J=3.7$ Гц), 6.93-7.27 (перекрывающиеся пики, 21H), 7.46 (д, 6H, $J=8.6$ Гц), 7,55 (дд, 6H, $J_1=5,4$ Гц, $J_2=3.4$ Гц).

Получение соединения 7. [(4-{5'-(3-фторбензоил)-2,2'-битиен-5-ил}фенил)имино]бис(4,1-фенилен-2,2'-битиен-5',5'-диил)]бис[(4-фторфенил)метанон] (7) был получен следующим образом: 2,4 мл 1М HCl добавили к раствору соединения 6 (2.1 г, 1.7 ммоль) в ТГФ (70 мл) и перемешивали реакцию при кипении в течение 5 часов. После чего реакционную смесь охладили, профильтровали. Продукт полученный на фильтре обильно промыли водой и посушили в вакууме. Выход продукта 7 (1.8 г) составил 98%. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3): δ [м.д.] 7.13-7.24 (перекрывающиеся сигналы, 18H), 7.33 (д, 3H, $J=4$ Гц), 7.49-7.59 (перекрывающиеся сигналы, 9H), 7,87 (дд, 6H, $J_1=5,4$ Гц, $J_2=3.4$ Гц).

Получение донорно-акцепторных олигомеров.

Пример 2. Общая методика способа получения донорно-акцепторных олигомеров общей формулы (I) реакцией конденсации Кнёвенагеля между малонитрилом и кетоном, выбранным из ряда соединений общей формулы (II), приведена ниже на примере полученного выше кетона (соединение 7, пример 1), где n равно 2, m равно 3:



Кетон (7) из примера 1 (1.72 г, 1.6 ммоль), малонитрил (0.2 г, 3.1 ммоль) и пиридин помещаются в реакционный сосуд и перемешиваются в атмосфере азота в течение 25 часов при кипячении, используя контролируемый микроволновый нагрев. После

20

окончания реакции пиридин отгоняют при пониженном давлении. Продукт очищают методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент дихлорметан), с последующим очисткой методом переосаждения. Выход продукта (0.81 г) составил 55%. ^1H ЯМР (250 МГц, CDCl_3): δ [м.д.] 7.09-7.25 (перекрывающиеся сигналы, 15H), 7.26 (д, 3H, $J=0.9$ Гц), 7.32 (д, 3H, $J=3.7$ Гц), 7.43-7.57 (перекрывающиеся сигналы, 12H), 7.61 (д, 3H, $J=4,5$ Гц).

25

Другие примеры (Примеры 3-5) донорно-акцепторных олигомеров общей формулы (I), полученных аналогичным способом, а также их основные физико-химические параметры представлены в Таблице 1.

30

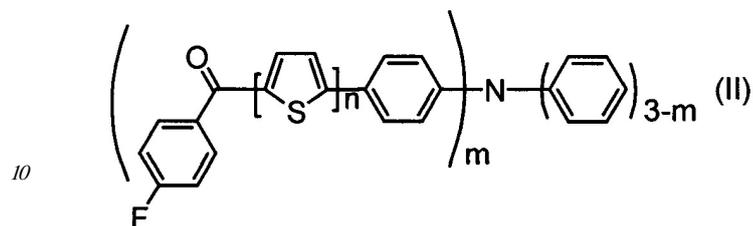
35

40

45

6. Донорно-акцепторные олигомеры по п. 1, отличающиеся тем, что характеризуются растворимостью не менее 3 мг/мл в о-дихлорбензоле при комнатной температуре.

7. Способ получения донорно-акцепторных олигомеров по пп. 1-6, заключающийся в том, что осуществляют реакцию конденсации Кнёвенагеля между кетоном, выбранным из ряда соединений общей формулы (II), и малононитрилом



где n означает целое число от 1 до 4;

m означает целое число от 1 до 3.

8. Способ по п. 7, отличающийся тем, что реакцию конденсации Кнёвенагеля между кетоном и малононитрилом проводят в среде пиридина или его смеси с, по крайней мере, одним растворителем, выбранным из ряда толуол, тетрагидрофуран, хлороформ, дихлорэтан, хлорбензол, при этом пиридин является одновременно и катализатором.

9. Способ по п. 7, отличающийся тем, что реакцию конденсации Кнёвенагеля между кетоном и малононитрилом проводят при температуре от +20 до +150°C, предпочтительно при температуре от +80 до +116°C.

10. Способ по п. 7, отличающийся тем, что реакцию конденсации Кнёвенагеля между малононитрилом и кетоном проводят при нагревании микроволновым излучением.

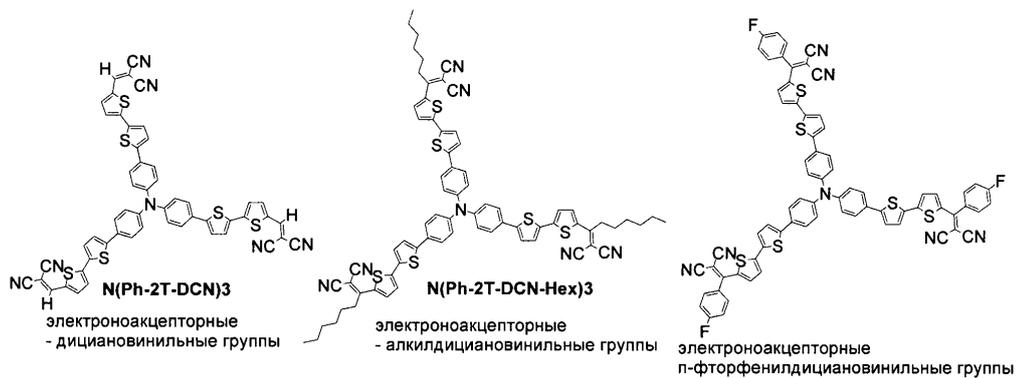
25

30

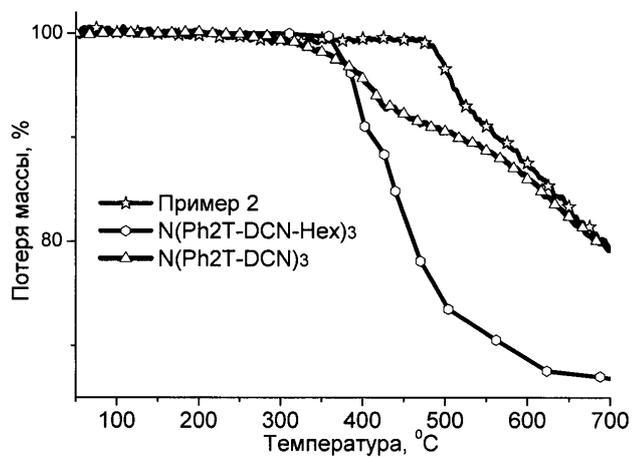
35

40

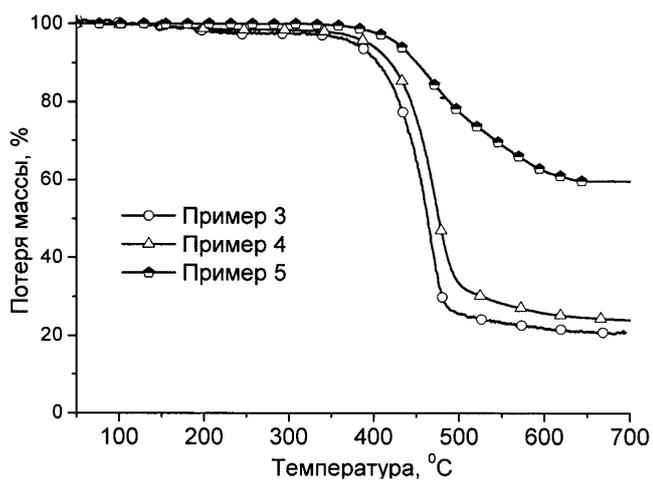
45



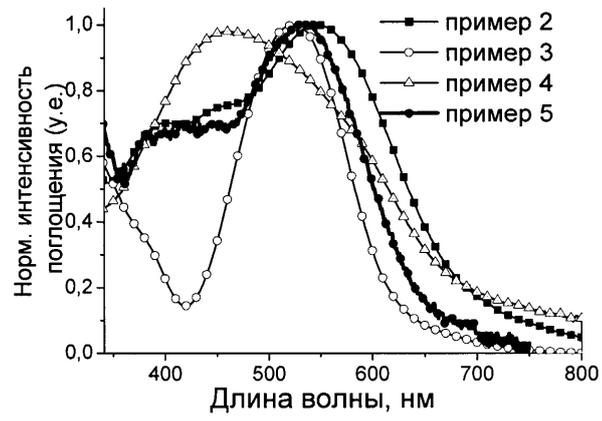
Фиг.1



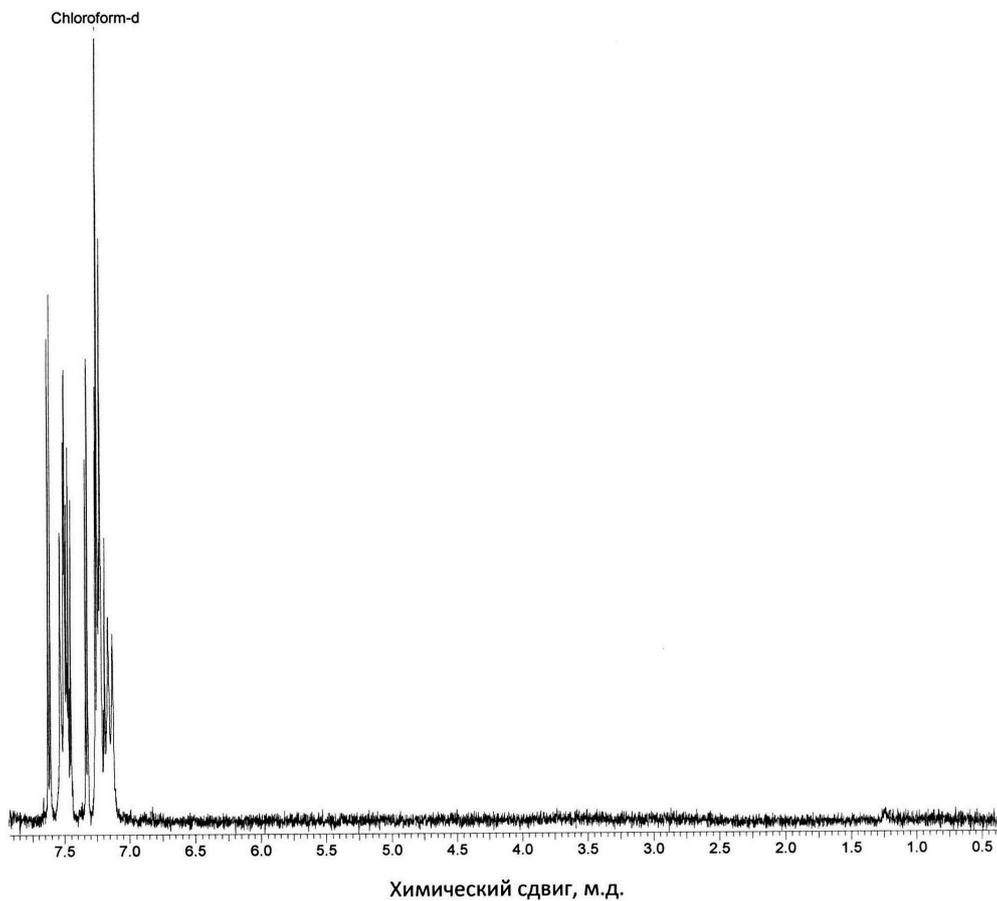
Фиг.2



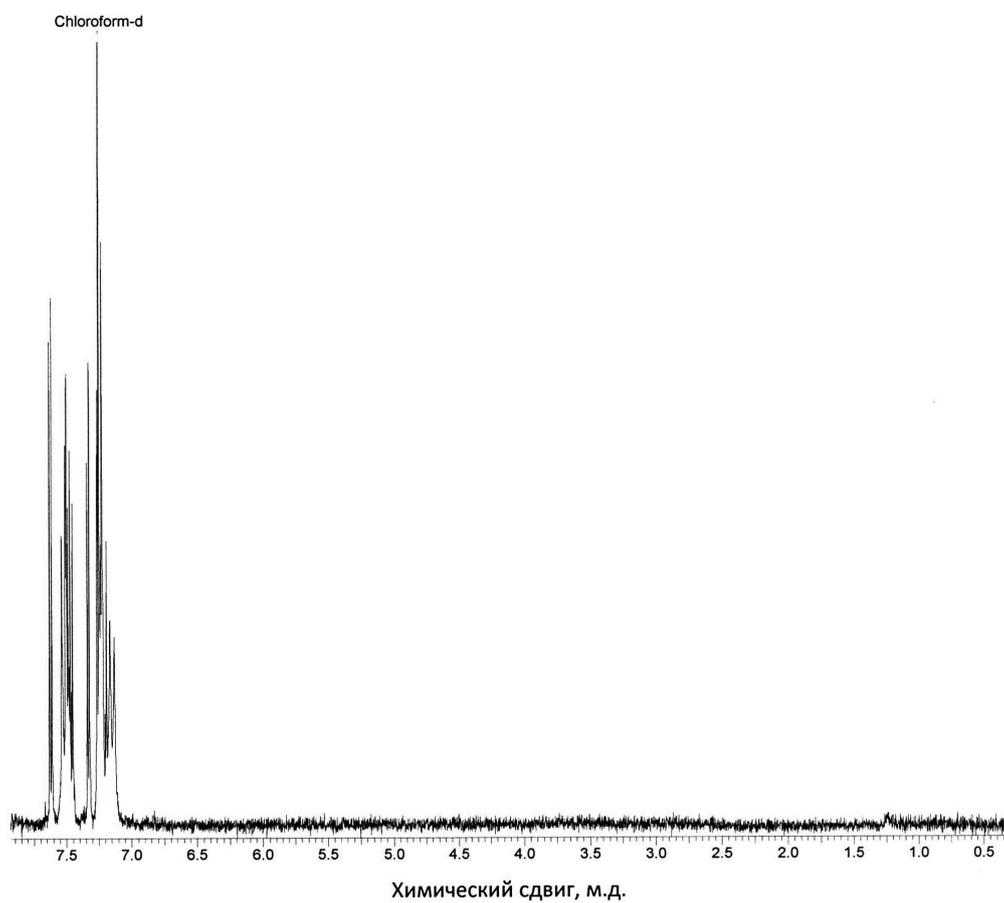
Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6