

Синтез этиловых эфиров алкилзамещенных 2,2':5',2'':5'',2'''-кватертиофен-5-карбоновой и 5-(бифенил-4-ил)тиофен-2-карбоновой кислот

Анастасия С. Костюченко^{1,2}, Екатерина А. Дроздова³, Александр С. Фисюк^{1,3*}

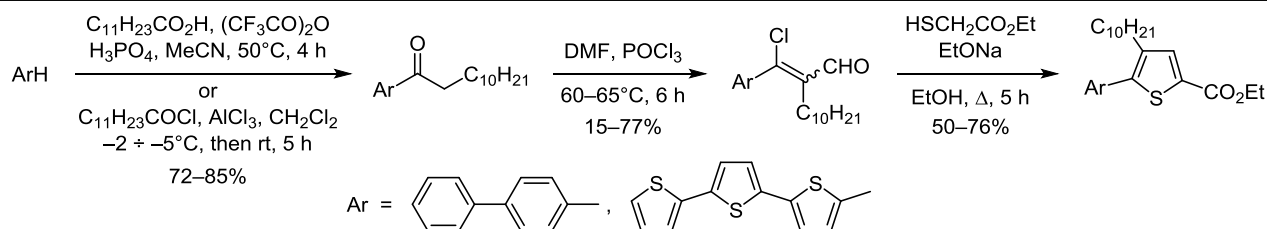
¹ Омский государственный технический университет, Лаборатория новых органических материалов, пр. Мира, 11, Омск 644050, Россия; e-mail: fisjuk@chemomsu.ru

² Российский университет дружбы народов, ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва 117198, Россия; e-mail: kostyuchenko@chemomsu.ru

³ Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского, пр. Мира, 55а, Омск 644077, Россия

Поступило 30.08.2016

Принято 4.10.2016



Ацилированием 2,2':5',2''-тертиофена и бифенила получены 1-(2,2':5',2''-тертиофен-5-ил)додекан-1-он и 1-(бифенил-4-ил)-додекан-1-он, которые реакцией с оксихлоридом фосфора и диметилформамидом были превращены в 2-[(2,2':5',2''-тертиофен-5-ил)хлорметилен]додеканаль и 2-[(бифенил-4-ил)хлорметилен]додеканаль. Взаимодействие этих соединений с этил-2-меркаптоацетатом привело к образованию этиловых эфиров 3-децил-2,2':5',2'':5'',2'''-кватертиофен-5- и 5-(бифенил-4-ил)-4-децилтиофен-2-карбоновых кислот, представляющих интерес в качестве строительных блоков в синтезе органических полупроводников. Этиловый эфир 3-децил-2,2':5',2'':5'',2'''-кватертиофен-5-карбоновой кислоты получен также катализируемым палладием кросс-сочетанием этилового эфира 5'-бром-3-децил-2,2'-битиофен-5-карбоновой кислоты с 2,2'-битиофеном.

Ключевые слова: 5-(бифенил-4-ил)-4-децилтиофен-2-карбоновая кислота, 3-децил-2,2':5',2'':5'',2'''-кватертиофен-5-карбоновая кислота, органическая электроника, реакция Фисельмана.

Функционально замещенные олиготиофены широко используются как флуоресцентные маркеры в биологических и медицинских исследованиях,¹ они находят применение в качестве материалов для органической электроники.² Недавно нами был показан новый подход к синтезу алкил(арил)замещенных эфиров 2,2'-битиофен-5- и 2,2':5',2''-тертиофен-5-карбоновых кислот, основанный на реакции Фисельмана, выгодно отличающийся от ранее используемых методов сокращением числа стадий, высокими выходами продуктов, а также доступностью исходных соединений.^{3,4}

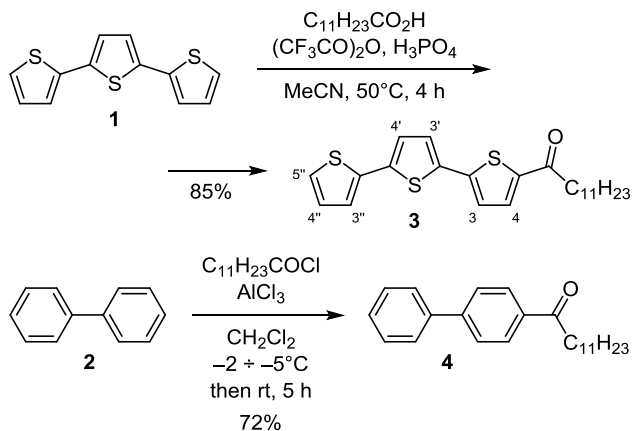
Эти функционально замещенные производные битиофена оказались удобными строительными блоками в синтезе люминесцентных органических полупроводников – бис(2,2'-битиофен-5-ил)- и бис(2,2':5',2''-тертиофен-5-ил)замещенных 1,3,4-оксадиазолов, 1,3,4-тиадиазолов и 1,2,4-триазолов,^{5,6} являющихся активными

материалами органических светодиодов "гость-хозяин".⁷ Симметричное строение (донор-акцептор-донор) этих соединений позволило получить на их основе регулярные сопряженные полимеры, алкильные цепи делали их хорошо растворимыми в органических растворителях, а акцепторные гетероциклические звенья придали им повышенную стабильность при окислении.^{8,9,10} На основе этих строительных блоков были получены также звездообразные молекулы, использованные для изготовления высокоэффективных светоизлучающих диодов.¹¹

В этой работе мы изучили возможность применения ранее разработанного синтетического подхода, основанного на реакции Фисельмана,¹² для синтеза эфиров 3-децил-2,2':5',2'':5'',2'''-кватертиофен-5-карбоновой кислоты и 5-(бифенил-4-ил)-4-децилтиофен-2-карбоновой кислоты, представляющих интерес в качестве строительных блоков в синтезе органических полупровод-

ников. Сначала взаимодействием тертиофена (**1**) с лауриновой кислотой в присутствии ангидрида трифторуксусной кислоты и фосфорной кислоты был получен 1-(2,2':5',2''-тертиофен-5-ил)додекан-1-он (**3**) (выход 85%).^{3,13} 1-(Бифенил-4-ил)-додекан-1-он (**4**) с выходом 72% получен из хлорангидрида лауриновой кислоты и бифенила (**2**) в присутствии хлористого алюминия (схема 1).¹⁴

Схема 1



Полученные таким образом кетоны **3**, **4** вводили во взаимодействие с оксихлоридом фосфора(V) в диметилформамиде. Продуктами этой реакции оказались смеси *Z*- и *E*-изомеров акриальдегидов **5**, **6** (схема 2). Выход соединения **6** составил 77%, в то время как альдегид **5** был получен с выходом всего лишь 15%. Низкая растворимость производного тертиофена **3** в ДМФА и его повышенная реакционная способность в условиях реакции приводит к осмолению реакционной смеси и увеличению количества побочных продуктов.

Необходимо отметить, что в смесях изомеров соединений **5** и **6** в обоих случаях доминировали *E*-изомеры

(*E*-**5**:*Z*-**5** = 90:10, *E*-**6**:*Z*-**6** = 78:22). Соотношения *Z*- и *E*-изомеров соединений **5** и **6** были установлены по интегральным интенсивностям сигналов атома водорода альдегидной группы в спектрах ЯМР ¹H. Сигнал атома водорода формильной группы *E*-изомеров 3-хлоракриальдегидов **5** и **6** фиксируется в сильнополюльной области спектра (9.53–9.75 м. д.) по сравнению с *Z*-изомером (10.35–10.34 м. д.).^{3,15,16}

Смеси *Z*- и *E*-изомеров 3-хлоракриальдегидов **5** и **6** вводили в реакцию с этиловым эфиром меркаптоуксусной кислоты в присутствии этилата натрия при нагревании в этаноле, что привело к эфирам децилзамещенных 2,2':5',2''-5'''-кватертиофен-5- и 5-(бифенил-4-ил)тиофен-2-карбоновых кислот **7** и **8** с выходами 50 и 76% соответственно (схема 2). Низкий выход 3-хлоракриальдегида **5** существенно снижает препаративную ценность этого метода синтеза соединения **7**.

Известно, что эфиры 5-иод(бром)тиофен-2-карбоновой кислоты,^{1,17} а также 5'-бром-2,2'-битиофен-5-карбоновой кислоты¹ используются в реакциях катализируемого палладием арилирования. Мы изучили альтернативный подход к синтезу соединения **7**, основанный на катализируемом палладием кросс-сочетании эфира 5'-бром-3-децил-2,2'-битиофен-5-карбоновой кислоты (**10**) с 2,2'-битиофеном (**11**). Соединение **10** образуется взаимодействием доступного³ эфира 3-децил-2,2'-битиофен-5-карбоновой кислоты **9** с *N*-бромсукцинимидом в ДМФА (схема 3) с выходом 82%. Реакцию кросс-сочетания соединений **10** и **11** проводили в присутствии (тетракистрифенилфосфин)-палладия при нагревании в ДМФА в течение 20 ч. Кроме этилового эфира 3-децил-2,2':5',2''-5'''-кватертиофен-5-карбоновой кислоты (**7**) (выход 26%) из реакционной смеси был выделен продукт гомосочетания соединения **10** – диэтиловый эфир 3,3'''-ди-децил-2,2':5',2''-5'''-кватертиофен-5,5'''-дикарбоновой кислоты (**12**) – с выходом 19% (схема 3).

Схема 2

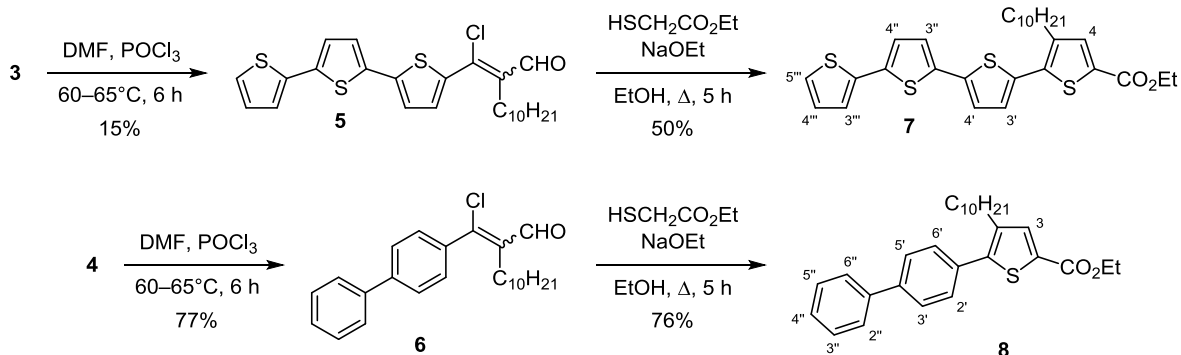
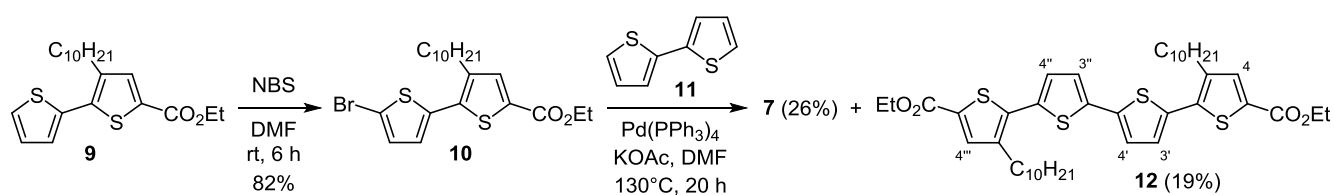


Схема 3



Таким образом, нами разработан удобный метод синтеза этилового эфира 5-(бифенил-4-ил)-4-децилтиофен-2-карбоновой кислоты, позволяющий получать это соединение из недорогих коммерчески доступных предшественников с хорошим выходом. Показана возможность двух подходов к синтезу этилового эфира 3-децил-2,2':5',2'':5'',2'''-кватертиофен-5-карбоновой кислоты, основанных на реакции Фисельмана, а также реакции кросс-сочетания эфира 5'-бром-3-децил-2,2'-бифиофен-5-карбоновой кислоты с 2,2'-бифиофен-5-карбоновой кислоты с 2,2'-бифиофеном. Низкие выходы этилового эфира 3-децил-2,2':5',2'':5'',2'''-кватертиофен-5-карбоновой кислоты при использовании обоих методов существенно снижают их препаративную ценность. Однако доступность исходных соединений делает их вполне пригодными для получения небольших количеств производных 3-децил-2,2':5',2'':5'',2'''-кватертиофен-5-карбоновой кислоты.

Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на фурье-спектрометре ФТ-801 в таблетках КВг. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на приборе Bruker DRX 400 (400 и 100 МГц соответственно) в CDCl_3 , внутренний стандарт ТМС. Спектры ЯМР ^{13}C записаны в режиме J-модуляции. Элементный анализ выполнен на СНН-анализаторе Carlo Erba 1106. Температуры плавления определены на столике Кофлера. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений проведен методом ТСХ на пластинах Sorbfil UV-254, визуализация в УФ свете.

1-(2,2':5',2'':5'',2'''-Тертиофен-5-ил)додекан-1-он (3). К смеси 1.34 г (6.7 ммоль) лауриновой кислоты, 1.66 г (6.7 ммоль) тертиофена (1), 0.41 мл (6.7 ммоль) 85% H_3PO_4 в 30 мл абс. MeCN (перегнанного над P_2O_5) при 50 °С и перемешивании добавляют раствор 5.39 г (25.5 ммоль) $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ в 10 мл абс. MeCN. Реакционную смесь выдерживают при 50 °С в течение 4 ч, затем охлаждают до комнатной температуры и добавляют 70 мл H_2O . Продукт экстрагируют EtOAc или CH_2Cl_2 (3×20 мл). Объединенные органические экстракты промывают раствором NaHCO_3 , сушат над Na_2SO_4 и упаривают на ротационном испарителе. Полученный продукт очищают колоночной хроматографией (элюент CHCl_3 –гексан, 2:1). Выход 2.45 г (85%), желтый порошок, т. пл. 120–122 °С, R_f 0.61 (CHCl_3 –гексан, 2:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1660 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J, Гц): 0.89 (3H, т, $^3J = 6.8$, CH_3); 1.21–1.44 (16H, м, $(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$); 1.72–1.79 (2H, м, $\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{C}_9\text{H}_{19}$); 2.84 (2H, т, $^3J = 7.4$, COCH_2); 7.02 (1H, д, д, $^3J = 5.0$, $^3J = 3.7$, H-4''); 7.09 (1H, д, $^3J = 3.7$, H-4'); 7.13 (1H, д, $^3J = 3.7$, H-3''); 7.18–7.21 (2H, м, H-3,3''); 7.24 (1H, д, д, $^3J = 5.0$, $^4J = 1.0$, H-5''); 7.57 (1H, д, $^3J = 3.8$, H-4). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 14.0 (CH_3); 22.6, 25.0, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 31.9, 39.2 ($(\text{CH}_2)_{10}$); 123.9 (C-4''); 124.3 (C-3''); 124.6 (C-3'); 125.1 (C-5''); 126.2 (C-4''); 128.0 (C-3); 132.3 (C-4); 135.2 (C-5''); 136.7 (C-2''); 138.5 (C-2''); 142.6 (C-2); 144.9 (C-5); 192.9 (C=O). Найдено, %: С 67.05; Н 7.08. $\text{C}_{24}\text{S}_{30}\text{O}_5$. Вычислено, %: С 66.93; Н 7.02.

1-(Бифенил-4-ил)додекан-1-он (4). К раствору 5 г (21.0 ммоль) бифенила (2) в 17 мл абс. CH_2Cl_2 при охлаждении до $-2 \div -5$ °С и интенсивном перемешивании добавляют 3 г (23.0 ммоль) безводного AlCl_3 . Поддерживая температуру в интервале $-2 \div -5$ °С, к смеси небольшими порциями добавляют 5 г (23 ммоль) хлорангидрида лауриновой кислоты. Затем продолжают перемешивание при комнатной температуре в течение 5 ч. По окончании реакции смесь выливают на лед, добавляют 4 мл конц. HCl и экстрагируют CH_2Cl_2 (3×10 мл). Экстракт промывают холодной водой и сушат над безводным Na_2SO_4 . Растворитель упаривают, остаток перекристаллизовывают из EtOH . Выход 5.04 г (72%), белый порошок, т. пл. 98–100 °С, R_f 0.55 (гексан– CH_2Cl_2 , 1:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1660 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J, Гц): 0.88 (3H, т, $^3J = 6.9$, CH_3); 1.26–1.43 (16H, м, $(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$); 1.72–1.79 (2H, м, $\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{C}_9\text{H}_{19}$); 2.98 (2H, т, $^3J = 7.4$, COCH_2); 7.37–7.41 (1H, м, H-4''); 7.45–7.49 (2H, м, H-3',5''); 7.61–7.69 (4H, м, H-2,6,2',6'); 8.01–8.04 (2H, м, H-3,5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 14.1 (CH_3); 22.7, 24.5, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 29.6, 29.7, 31.9, 38.7 ($(\text{CH}_2)_{10}$); 127.2 (C-2',6''); 127.3 (C-2,6); 128.2 (C-4''); 128.7 (C-3,5); 128.9 (C-3',5''); 135.8 (C-4); 140.0 (C-1''); 145.5 (C-1); 200.2 (C=O). Найдено, %: С 85.58; Н 9.54. $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}$. Вычислено, %: С 85.66; Н 9.58.

Получение 2-[(2,2':5',2'':5'',2'''-тертиофен-5-ил)хлорметилен]додеканала (5) и 2-[(бифенил-4-ил)хлорметилен]додеканала (6) (общая методика). При охлаждении до 0 °С к 25 мл абс. ДМФА по каплям добавляют 2.15 мл (23.1 ммоль) POCl_3 . Полученную смесь оставляют на 30 мин при той же температуре. К полученному реагенту Вильсмайера добавляют 5.9 ммоль кетона 5, 6, смесь нагревают при 60–65 °С в течение 6 ч. Затем реакционную смесь выливают на смесь льда с водой и экстрагируют CH_2Cl_2 (3×20 мл). Объединенные органические слои промывают насыщенным раствором NaOAc и сушат над Na_2SO_4 . Растворитель упаривают в вакууме, продукт очищают колоночной хроматографией на силикагеле (элюент гексан– CH_2Cl_2).

Соединение 5. Выход 420 мг (15%), желтый порошок, т. пл. 90–93 °С, R_f 0.49, 0.51 (гексан– CH_2Cl_2 , 4:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1584 (C=C), 1670 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J, Гц): изомер E-5: 0.84–0.92 (3H, м, CH_3); 1.24–1.51 (16H, м, $(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$); 1.57 (2H, т, $^3J = 7.7$, =C– CH_2 –); 7.03 (1H, д, д, $^3J = 5.1$, $^3J = 3.7$, H-4''); 7.07–7.09 (2H, м, H-3,4); 7.10 (1H, д, $^3J = 3.7$, H-3''); 7.14 (1H, д, $^3J = 3.7$, H-4''); 7.20 (1H, д, д, $^3J = 1.2$, $^3J = 3.7$, H-3''); 7.25 (1H, д, д, $^3J = 5.1$, $^3J = 1.2$, H-5''); 9.72 (1H, с, CHO); изомер Z-5: 0.84–0.92 (3H, м, CH_3); 1.24–1.51 (16H, м, $(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$); 1.62 (2H, т, $^3J = 7.7$, =C– CH_2 –); 7.03–7.05 (1H, м, H-4''); 7.07–7.09 (2H, м, H-3,4); 7.10–7.12 (1H, м, H-3''); 7.17 (1H, д, $^3J = 3.7$, H-4''); 7.20–7.21 (1H, м, H-3''); 7.26–7.27 (1H, м, H-5''); 10.34 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: изомер E-5: 14.1 (CH_3); 22.7, 27.8, 28.8, 29.3, 29.4, 29.6, 29.7, 31.9 ($(\text{CH}_2)_8$); 123.1 (C-4''); 124.2 (C-3''); 124.5 (C-3''); 125.1 (C-5''); 125.7 (C-4''); 128.0 (C-3); 133.4 (C-4); 134.5 (C=C); 136.5 (=C–CHO); 136.6 (C-2''); 138.1 (C-2);

141.5 (C-5'); 142.6 (C-2"); 145.6 (C-5); 189.5 (CHO); изомер **Z-5**: 14.1 (CH₃); 28.2, 28.4, 29.3, 29.6 ((CH₂)₉); 123.6 (C-3'); 124.3 (C-4'); 124.6 (C-3); 125.1 (C-5"); 125.7 (C-4"); 132.4 (C-4); 135.2 (Cl-C=); 137.3 (=C-CHO); 137.4 (C-2'); 142.3 (C-5'); 142.9 (C-2"); 191.9 (CHO). Соотношение изомеров **E-5** : **Z-5** = 90:10. Найдено, %: С 63.06; Н 6.20. C₂₅H₂₉ClO₃. Вычислено, %: С 62.93; Н 6.13.

Соединение 6. Выход 1.74 г (77%), желтый порошок, т. пл. 43–45 °С, R_f 0.44 (гексан–CH₂Cl₂, 1:1). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1594 (C=C), 1678 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): изомер **E-6**: 0.84–0.90 (3H, м, CH₃); 1.18–1.54 (16H, м, (CH₂)₈CH₃); 2.57–2.61 (2H, м, =C-CH₂); 7.37–7.41 (1H, м, H-4'); 7.45–7.50 (4H, м, H-2,3,5,6); 7.59–7.69 (4H, м, H-2',3',5',6'); 9.53 (1H, с, CO); изомер **Z-6**: 0.84–0.90 (3H, м, CH₃); 1.18–1.54 (16H, м, (CH₂)₈CH₃); 2.28–2.32 (2H, м, =C-CH₂); 7.37–7.41 (1H, м, H-4'); 7.45–7.50 (4H, м, H-2,3,5,6); 7.59–7.69 (4H, м, H-2',3',5',6'); 10.39 (1H, с, CHO). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: изомер **E-6**: 14.1 (CH₃); 22.7, 27.8, 27.9, 29.3, 29.4, 29.6, 29.7, 29.9 ((CH₂)₉); 127.1 (C-3,5,4'); 127.2 (C-2,6); 129.0 (C-3',5'); 130.7 (C-2',6'); 134.8 (C-4); 139.8 (=C-CHO); 140.9 (C-1'); 143.3 (C-1); 154.0 (Cl-C=); 190.2 (CHO); изомер **Z-6**: 14.1 (CH₃); 22.7, 28.0, 29.0, 29.1, 29.3, 29.5, 29.6, 31.9 ((CH₂)₉); 127.2 (C-3,5,4'); 127.3 (C-2,6); 128.5 (C-3',5'); 128.9 (C-2',6'); 136.7 (C-4); 137.6 (=C-CHO); 140.0 (C-1'); 142.7 (C-1); 147.9 (Cl-C=); 192.0 (CHO). Соотношение изомеров **E-6** : **Z-6** = 78:22. Найдено, %: С 78.53; Н 8.20. C₂₅H₃₁ClO. Вычислено, %: С 78.41; Н 8.16.

Получение этилового эфира 3-децил-2,2':5',2"':5'',2'''-кватертиофен-5-карбоновой кислоты (7) и этилового эфира 5-(бифенил-4-ил)-4-децилтиофен-2-карбоновой кислоты (8) из акрилальдегидов 5, 6 (общая методика). Смесь 0.34 г (5.0 ммоль) NaOEt, 0.60 г (5.0 ммоль) этилового эфира меркаптоуксусной кислоты и 4.1 ммоль акрилальдегида **5, 6** в 20 мл EtOH (в случае соединения **7** используют смесь 10 мл EtOH и 10 мл ТГФ) кипятят в течение 5 ч. Растворитель упаривают на ротационном испарителе, полученный остаток растворяют в 7 мл H₂O и 15 мл CH₂Cl₂. Органический экстракт промывают насыщенным раствором NaCl, сушат над Na₂SO₄ и концентрируют. Соединения **7, 8** очищают колоночной хроматографией на силикагеле (элюент гексан–CHCl₃ или гексан–CH₂Cl₂).

Соединение 7. Выход 1.11 г (50%), желтый порошок, т. пл. 50–53 °С, R_f 0.30 (гексан–CHCl₃, 9:1). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1714 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 0.86–0.89 (3H, м, CH₃); 1.26–1.36 (14H, м, (CH₂)₇CH₃); 1.38 (3H, ³J = 7.1, OCH₂CH₃); 1.65–1.69 (2H, м, CH₂CH₂C₈H₁₇); 2.76 (2H, т, ³J = 7.8, CH₂C₉H₁₉); 4.34 (2H, к, ³J = 7.1, OCH₂CH₃); 7.02 (1H, д, д, ³J = 3.5, ³J = 5.1, H-4"); 7.09 (2H, д, ³J = 2.5, H-3',4'); 7.11 (2H, д, ³J = 2.9, H-3",4"); 7.18 (1H, д, д, ³J = 3.5, ⁴J = 1.2, H-3'''); 7.22 (1H, д, д, ³J = 5.1, ⁴J = 1.2, H-5'''); 7.63 (1H, с, H-4). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 14.1 (CH₃); 14.4 (OCH₂CH₃); 22.7, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 30.4, 31.9 ((CH₂)₉); 61.2 (OCH₂CH₃); 123.9 (C-4"); 124.0 (C-3"); 124.4 (C-4'); 124.6 (C-3'''); 124.7 (C-5'''); 127.6 (C-4'''); 127.9 (C-3')

130.7 (C-2); 134.1 (C-2"); 135.4 (C-5"); 136.0 (C-4); 136.8 (C-5'); 137.0 (C-2'); 137.5 (C-2'''); 138.1 (C-3); 140.2 (C-5); 162.1 (C=O). Найдено, %: С 64.27; Н 6.38. C₂₉H₃₄O₂S₄. Вычислено, %: С 64.17; Н 6.31.

Соединение 8. Выход 1.40 г (76%), желтое масло, R_f 0.39 (гексан–CH₂Cl₂, 1:1). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1709 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 0.87 (3H, т, J = 6.8, CH₃); 1.23–1.32 (14H, м, (CH₂)₇CH₃); 1.39 (3H, т, ³J = 7.1, OCH₂CH₃); 1.58–1.66 (2H, м, CH₂CH₂C₈H₁₇); 2.67 (2H, т, ³J = 7.8, CH₂C₉H₁₉); 4.36 (2H, к, ³J = 7.2, OCH₂CH₃); 7.35–7.39 (1H, м, H-4"); 7.44–7.52 (4H, м, H-2',3',5',6'); 7.62–7.69 (5H, м, H-3,2",3",5",6"). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 14.1 (CH₃); 14.4 (OCH₂CH₃); 22.7, 28.7, 29.3, 29.4, 29.6, 30.8, 31.9 ((CH₂)₉); 61.7 (OCH₂CH₃); 127.1 (C-3',5'); 127.3 (C-3",5"); 127.6 (C-4"); 128.9 (C-2",6"); 129.6 (C-2',6'); 131.3 (C-5); 132.8 (C-2); 135.5 (C-3); 139.8 (C-4'); 140.4 (C-1'); 141.0 (C-1"); 144.9 (C-4); 162.4 (C=O). Найдено, %: С 77.72; Н 8.13. C₂₉H₃₆O₂S. Вычислено, %: С 77.63; Н 8.09.

Этиловый эфир 5'-бром-3-децил-2,2'-бифтиофен-5-карбоновой кислоты (10). Смесь 2.45 г (6.5 ммоль) этилового эфира 3-децил-2,2'-бифтиофен-5-карбоновой кислоты (**9**), 1.21 г (6.8 ммоль) *N*-бромсукцинимид и 20 мл ДМФА перемешивают при комнатной температуре в течение 7 ч. По окончании реакции добавляют 50 мл H₂O, продукт экстрагируют EtOAc (3 × 20 мл). Объединенные органические экстракты промывают водой, сушат над Na₂SO₄ и концентрируют. Продукт очищают колоночной хроматографией на силикагеле (элюент гексан–EtOAc, 20:1). Выход 2.43 г (82%), коричневый порошок, т. пл. 30–32 °С, R_f 0.50 (гексан–EtOAc, 20:1). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1711 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 0.88 (3H, т, ³J = 6.8, CH₃); 1.25–1.34 (14H, м, (CH₂)₇CH₃); 1.37 (3H, т, ³J = 7.0, OCH₂CH₃); 1.58–1.66 (2H, м, CH₂CH₂C₈H₁₇); 2.69 (2H, т, ³J = 7.8, CH₂C₉H₁₉); 4.34 (2H, к, ³J = 7.1, OCH₂CH₃); 6.92 (1H, д, ³J = 3.9, H-3'); 7.02 (1H, д, ³J = 3.9, H-4'); 7.59 (1H, с, H-4). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 14.1 (CH₃); 14.4 (OCH₂CH₃); 22.7, 29.2, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 30.4, 31.9 ((CH₂)₉); 61.2 (OCH₂CH₃); 113.4 (C-5'); 127.2 (C-3'); 130.4 (C-4'); 131.5 (C-2); 135.7 (C-4); 136.6 (C-5); 136.8 (C-2'); 140.6 (C-3); 162.0 (C=O). Найдено, %: С 55.25; Н 6.43. C₂₁H₂₉BrO₂S₂. Вычислено, %: С 55.13; Н 6.39.

Получение этилового эфира 3-децил-2,2':5',2"':5'',2'''-кватертиофен-5-карбоновой кислоты (7) и диэтилового эфира 3,3'''-дидецил-2,2':5',2"':5'',2'''-кватертиофен-5,5'''-дикарбоновой кислоты (12). Смесь 1.53 г (3.30 ммоль) этил-5'-бром-3-децил-2,2'-бифтиофен-5-карбоксилата (**10**), 0.38 г (0.33 ммоль) Pd(PPh₃)₄, 0.66 г (6.60 ммоль) KOAc, 0.60 г (3.30 ммоль) 2,2'-бифтиофена (**11**) и 10 мл ДМФА нагревают при 130 °С в токе азота в течение 20 ч. Затем реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, выливают в 30 мл H₂O и экстрагируют CH₂Cl₂ (3 × 20 мл). Объединенные экстракты сушат над MgSO₄ и концентрируют. Продукты разделяют колоночной хроматографией на силикагеле (элюент гексан–CHCl₃, 9:1), получают соединения **7** и **12**.

Соединение 7. Выход 460 мг (26%).

Соединение 12. Выход 480 мг (19%), оранжевый порошок, т. пл. 71–72 °С, R_f 0.19 (гексан–CHCl₃, 9:1). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 0.87 (6H, т, $^3J = 6.8$, 2CH₃); 1.26–1.36 (28H, м, 2(CH₂)₇CH₃); 1.38 (6H, т, $^3J = 7.0$, 2OCH₂CH₃); 1.62–1.70 (4H, м, 2CH₂CH₂C₈H₁₇); 2.77 (4H, т, $^3J = 7.8$, 2CH₂C₉H₁₉); 4.35 (4H, к, $^3J = 7.2$, 2OCH₂CH₃); 7.12 (2H, д, $^3J = 3.7$, H-3',3'"); 7.15 (2H, д, $^3J = 3.7$, H-4',4'"); 7.62 (2H, с, H-4,4'"). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 14.1 (2CH₃); 14.4 (2OCH₂CH₃); 22.7, 29.3, 29.4, 29.6, 30.4 (2(CH₂)₉); 61.2 (OCH₂CH₃); 124.4 (C-3',3'"); 127.6 (C-4',4'"); 130.9 (C-2,2'"); 134.6 (C-2',2'"); 135.9 (C-4,4'"); 137.3 (C-5',5'"); 137.7 (C-3,3'"); 140.3 (C-5,5'"); 162.1 (2C=O). Найдено, %: С 66.93; Н 7.81. C₄₂H₅₈O₄S₄. Вычислено, %: С 66.80; Н 7.74.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 15-43-04313-Сибирь-а, 16-33-00340 мол_а) и по проекту "5-100" РУДН.

Список литературы

1. Capobianco, M. L.; Barbarella, G.; Manetto, A. *Molecules* **2012**, 17, 910.
2. Mishra, A.; Ma, C.-Q.; Bäuerle, P. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 1141.
3. Kostyuchenko, A. S.; Averkov, A. M.; Fisyuk, A. S. *Org. Lett.* **2014**, 16, 1833.
4. Kotwica, K.; Kurach, E.; Louarn, G.; Kostyuchenko, A. S.; Fisyuk, A. S.; Zagorska, M.; Pron, A. *Electrochim. Acta* **2013**, 111, 491.
5. Kostyuchenko, A. S.; Yurpalov, V. L.; Kurowska, A.; Domagala, W.; Pron, A.; Fisyuk, A. S. *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, 10, 1596.
6. Kurowska, A.; Kostyuchenko, A. S.; Zassowski, P.; Skorka, L.; Yurpalov, V. L.; Fisyuk, A. S.; Pron, A.; Domagala, W. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 25176.
7. Kostyuchenko, A. S.; Wiosna-Salyga, G.; Kurowska, A.; Zagorska, M.; Luszczynska, B.; Grykien, R.; Głowacki, I.; Fisyuk, A. S.; Domagala, W.; A. Pron. *J. Mater. Sci.* **2016**, 51, 2274.
8. Fisyuk, A. S.; Demadrille, R.; Querner, C.; Zagorska, M.; Bleuse, J.; Pron, A. *New J. Chem.* **2005**, 29, 707.
9. Levi, M. D.; Fisyuk, A. S.; Demadrille, R.; Markevich, E.; Gofer, Y.; Aurbach, D.; Pron, A. *Chem. Commun.* **2006**, 3299.
10. Pomerantz, Z.; Levi, M. D.; Salitra, G.; Demadrille, R.; Fisyuk, A.; Zaban, A.; Aurbach, D.; Pron, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 1032.
11. Kotwica, K.; Kostyuchenko, A. S.; Data, P.; Marszalek, T.; Skorka, L.; Jaroch, T.; Kacka, S.; Zagorska, M.; Nowakowski, R.; Monkman, A. P.; Fisyuk, A. S.; Pisula, W.; Pron, A. *Chem.–Eur. J.* **2016**, 22, 11795.
12. Fiesselmann, H.; Schipprak, P. *Chem. Ber.* **1954**, 87, 835.
13. Gally, C. *Synthesis* **1979**, 303.
14. Руолен, Ю. И.; Адоменас, П. В.; Сируткайтис, Р. Ф.; Денис, Г. И. *Журн. орган. химии* **1991**, 27, 247.
15. Rappoport, Z.; Gazit, A. *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 4112.
16. Romagnoli, R.; Baraldi, P. G.; Carrion, M. D.; Cara, C. L.; Cruz-Lopez, O.; Preti, D.; Tolomeo, M.; Grimaudo, S.; Cristina, A. D.; Zonta, N.; Balzarini, J.; Brancale, A.; Sarkar, T.; Hamel, E. *Bioorg. Med. Chem.* **2008**, 16, 5367.
17. Fisyuk, A. S.; Bogza, Yu. P.; Belyaeva, L. V.; Belyaev, V. B. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2012**, 48, 1078. [Химия гетероцикл. соединений **2012**, 1160.]