

СОЗДАНИЕ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ – ОРГАНИЧЕСКИХ СВЕТОДИОДОВ, ПОЛЕВЫХ ТРАНЗИСТОРОВ, СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ И ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ УСТРОЙСТВ

Е.В. Шкляева, *Естественнонаучный институт ПГНИУ*

Е.А. Соснин, *Институт технической химии УрО РАН*

Е.А. Игнатенко, *Институт технической химии УрО РАН*

В.А. Романова, *Естественнонаучный институт ПГНИУ*

И.В. Осоргина, *Естественнонаучный институт ПГНИУ*

Д.Г. Селиванова, *Пермский государственный национальный исследовательский университет*

Г.Г. Абашев, *Институт технической химии УрО РАН*

Синтезирован большой ряд новых сопряженных V-образных мономеров, содержащих в центре электронодефицитное пиримидиновое кольцо, сопряженное с электронодонорными фрагментами: 2-тиенил, 3-тиенил, пиррол-1-ил, 2,5-ди(2-тиенил)пиррол-1-ил, карбазол-9-ил, карбазол-3(6)-ил, фенотиазин-2-ил, фенотиазин-2(7)-ил, фенил и др. Получены новые сопряженные системы, содержащие в цепи различные гидроксихинолины. Синтезированы новые π -доноры класса тетраффульваленов, имеющие в своем составе либо только донорные фрагменты, способные к электрохимической и химической полимеризации, такие как 2,5-ди(2-тиенил)пиррол-1-ил, либо и донорные, и акцепторные фрагменты одновременно, например такие, как 4,6-ди(2-тиенил)-1,3,5-триазиновый или 4,6-ди(п-толил)-1,3,5-триазиновый фрагменты. Структура некоторых из полученных в работе замещенных гетероциклических соединений доказана методом РСА.

Методом циклической вольтамперометрии исследовано электрохимическое поведение синтезированных соединений. Получены пленки полимеров на электродах из ИТО и платины. Проведена химическая полимеризация некоторых из синтезированных замещенных пиримидинов. На основе оптических спектров и данных цикловольтамперометрии полученных полимеров рассчитаны НОМО- и LUMO-уровни и величина запрещенной зоны пленок полимеров. Изучены УФ-Vis-спектры и спектры люминесценции синтезированных соединений и полученных на их основе олигомеров.

Ключевые слова: органические проводники, тиофен, карбазол, флуорен, пиррол, тетраффульвален, ион-радикальные соли, проводящие полимеры, электрохимический синтез.

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 10-03-96038-р_урал_а).

Разработаны методы синтеза новых сопряженных мономеров, олигомеров и полимеров материалов для молекулярной электроники, содержащих в своем составе одновременно ароматические карбо- и гетероциклы различной природы: замещенные арены, флуорен, ферроцен, тиофен, пиррол, карбазол, тетрагидрофуран в виде их различной комбинации между собой. Исследованы их электрохимическая и химическая полимеризация, УФ-спектры и спектры люминесценции.

Органические светоизлучающие устройства, или светодиоды (OLEDs) [8, 9], и разработка методов синтеза органических соединений, используемых при их создании, являются предметом интенсивного изучения последние двадцать лет. Это связано с большими возможностями использования органических материалов в многочисленных приложениях, в том числе при изготовлении полноцветных дисплеев. Во всех этих случаях необходимы материалы, излучающие свет основных цветов (желтый, красный и синий) с высокой эффективностью, высокой чистотой излучаемого цвета и обладающие термической устойчивостью.

Среди различных материалов, излучающих синий цвет, известны олигофенилены, спириобифлуорены благодаря их высокой морфологической устойчивости и одновременно высокой люминесцентной эффективности в тонких пленках. Олигомеры, содержащие гетероциклы различной природы, играют большую роль при создании полевых транзисторов (FETs), в биологических и медицинских исследованиях, а также при изготовлении материалов нелинейной оптики (NLO). При конструировании таких устройств необходимо иметь материалы, обладающие как дырочной (p), так и электронной (n) проводимостью, или материалы, которые могут иметь одновременно оба типа проводимости (n и p). Как правило, электронная проводимость более характерна для сопряженных систем и гетероциклов, имеющих электронодефицитный характер, а дырочная – для электроноизбыточных систем.

В последние годы интенсивно исследуются новые сопряженные момеры, олигомеры и полимеры, содержащие в цепи сопряжения одновременно различные электронодонорные (тиофен, фуран, пиррол) и электронодефицитные гетероциклы (пиридин, хинолин, пиазин, пиримидин, триазин) в различных сочетаниях – D-A-D, A-A-D-D, D- π -A- π -D и т.д. Интерес к соединениям такой структуры вызван тем, что одновременное содержание электронодефицитных и электроноизбыточных фрагментов в молекуле соединения позволяет вызывать как электронную, так и дырочную проводимость в синтезированных на его основе полимерах, а также уменьшить число слоев в получаемых с использованием таких полимеров OLED.

Важными гетероциклами, обладающими электронодефицитным характером, являются пиридины [5], а также полимеры, содержащие одновременно тиофеновые и пиридиновые циклы [3, 6]. В работе [2] показано, что поли(2,5-пиридинил) и его производные с электронодефицитной природой являются важными сопряженными полимерами из-за их люминесценции, превосходных электронотранспортных свойств и высокой устойчивости к окислению [10]. Полипиридинилы используются в устройствах с голубым свечением и имеют сильную люминесценцию [1].

Для получения новых сопряженных систем нами были использованы следующие синтетические методы и подходы: конденсация Кляйзена–Шмидта, конденсация Кневенагеля, циклизация халконов с солями гуанидина, кросс-сочетание борных кислот с галогенсодержащими карбо- и гетероароматическими соединениями (реакция Сузуки), сшивание магнийорганических соединений с галогенсодержащими карбо- и гетероароматическими соединениями (реакция Ямамото), модификация структуры тетрагидрофуранов и 1,3-дитиол-2-тионов с помощью метода Лау–Свенструпа–Бекера, сшивание 1,3-дитиол-2-тионов под действием триалкилфосфитов, химическая полимериза-

ция окислением с помощью хлорного железа, химическая полимеризация под действием комплексов Ni(0), электрохимическая полимеризация. В качестве акцепторных составляющих получаемых сопряженных систем нами были исследованы фрагменты, представленные на рис. 1 (пропенон, пиримидин, триазин). Электронодонорные фрагменты, исследованные как электронодонорные составляющие синтезированных соединений (карбазол, фенотиазин, 3,4-этилендилкситиофен, ферроцен, 2,5-дитиенилпиррол, тетраиафульвален), представлены на рис. 2.

Введение между акцепторным пиримидиновым фрагментом и донорными фрагментами линкера в виде двойной связи удлиняет цепь сопряжения и сдвигает полосу поглощения в длинноволновую часть спектра. На рис. 3 приведены формулы ряда таких новых олигомеров. Кроме того, из-за мета-расположения двух метильных групп относительно друг друга в исходном 4,6-диметилпиримидиновом фрагменте в результате конденсации образуются бананообразные соединения, образующие пленки с аморфными свойствами, что очень важно для созда-

ния устойчиво работающих устройств молекулярной электроники.

В результате получен широкий спектр новых перспективных мономеров и олигомеров, содержащих и не содержащих между карбо- и гетероароматическими кольцами двойные связи (рис. 3).

Для получения таких структур нами использованы синтетические подходы, показанные на схемах 1–3. Первоначальный шаг к получению конечных структур состоял либо в синтезе халконов, либо в получении солей 2-гидрокси- или 2-меркпто-4,6-диметилпиримидина (схема 1).

На схеме 2 на примере 1,3-ди(4-бромфенил)пропенона показаны дальнейшие превращения, приводящие к целевым продуктам – пиримидинам, 2-пирролопиримидинам, 2-(2,5-дитиенил)пирролопиримидинам. Показаны методы полимеризации полученных соединений – окисление хлорным железом и сшивание под действием никеля(0). Приведен пример расширения сопряженной системы за счет введения дополнительных ароматических фрагментов (5-бромтиофен-2-ил, 4-метил-) с помощью кросс-сочетания по методу Сузуки.

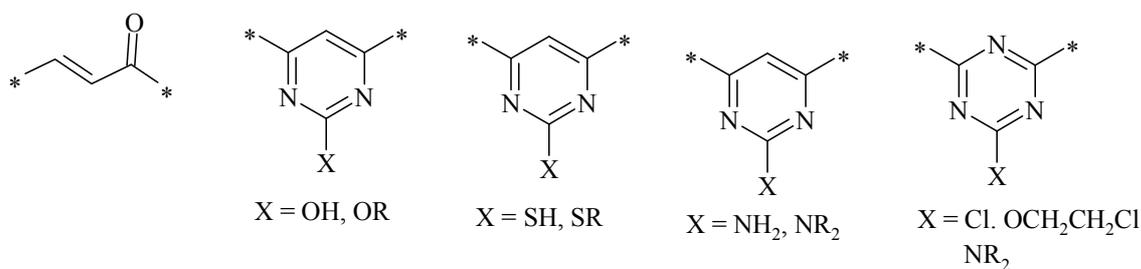


Рис. 1

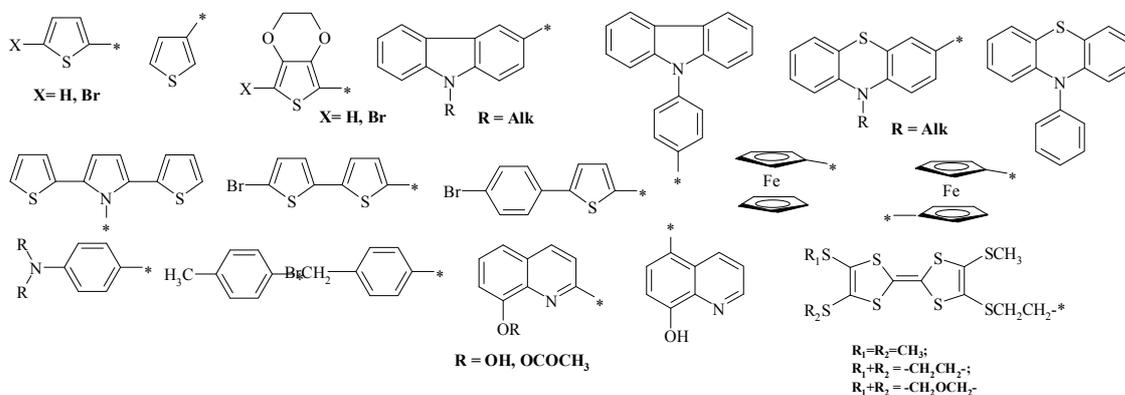


Рис. 2

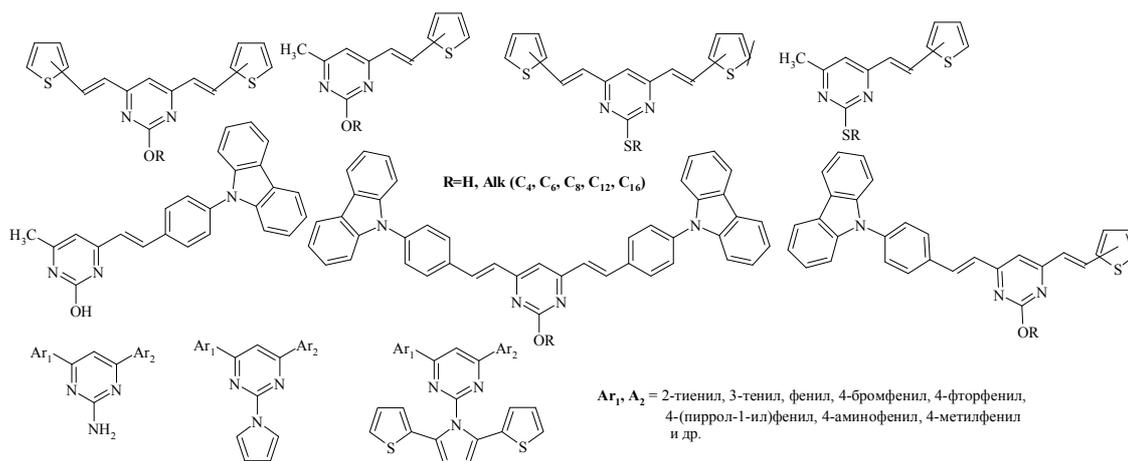


Рис. 3

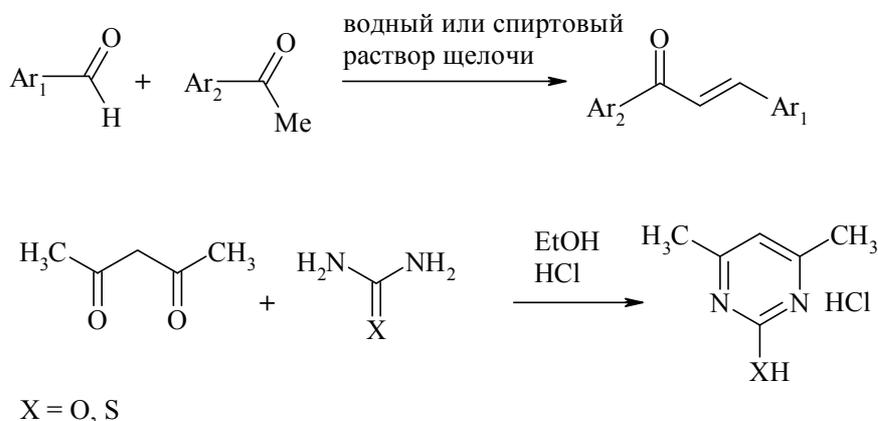


Схема 1

На схеме 3 показаны примеры дальнейших синтетических превращений гидрохлорида 2-гидрокси-4,6-диметилпиримидина, приводящие к получению бананообразных 2-алкокси-4,6-ди(2-арилвинил)пиримидинов (арил – *p*-толил и 3,4-этилендиоки-2-тиенил). В схеме 4 отражены некоторые химические превращения полученных 2-алкоксипиримидинов, которые позволяют еще более расширить сопряженную систему.

В результате нами получен широкий спектр новых перспективных для использования в качестве светоизлучающих материалов мономеров и олигомеров, содержащих и не содержащих между карбо- и гетероароматическими кольцами двойные связи. Структура ряда из них доказана с помощью РСА, например, 4-тиенил-6-ферроценил-2-аминопиримидина (рис. 4) и 2-(2,5-дитиофен-2-ил-1*H*-пиррол-1-ил)-4,6-дитиофен-2-илпиримидин (рис. 5).

2-Амино-4-(тиофен-2-ил)-6-ферроценил (рис. 4) кристаллизуется в тетрагональной сингонии, пространственная группа $I4_1$; параметры ячейки $a = 21,5709(8) \text{ \AA}$, $b = 21,5709(8) \text{ \AA}$, $c = 13,4184(7) \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; объем ячейки $V = 6\,243,63 \text{ \AA}^3$.

На рис. 5 показана кристаллическая структура 2-(2,5-дитиофен-2-ил-1*H*-пиррол-1-ил)-4,6-дитиофен-2-илпиримидина: моноклинная сингония, пространственная группа симметрии $C2/c$, параметры элементарной ячейки: $a = 29,969(3) \text{ \AA}$, $b = 11,7252(15) \text{ \AA}$, $c = 12,4358(14) \text{ \AA}$, $\alpha = 90,09^\circ$, $\beta = 100,685^\circ$, $\gamma = 90,00^\circ$, объем элементарной ячейки $V = 4\,294,0 \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, *R*-фактор (%) 4,31, общее число отражений 4 340.

Важную роль имеют сопряженные олигомеры и полимеры, содержащие в боковых цепях, помимо электроактивного ферроцена, электроактивные замещенные тет-

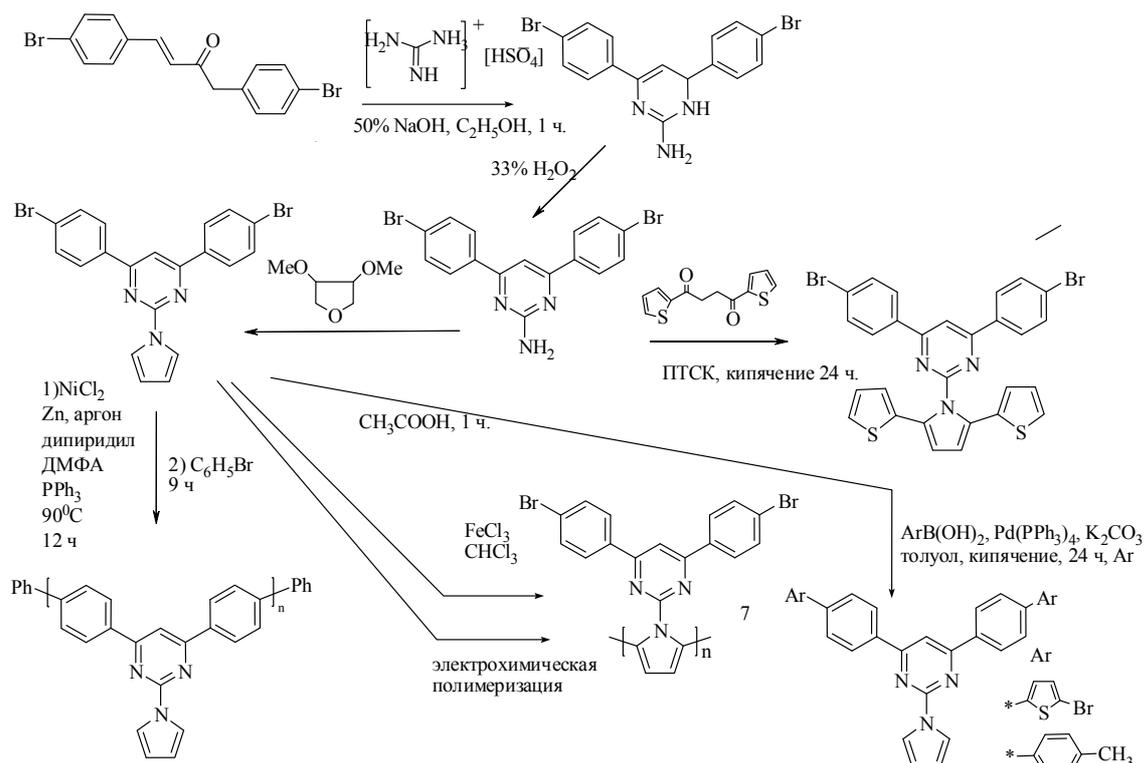


Схема 2

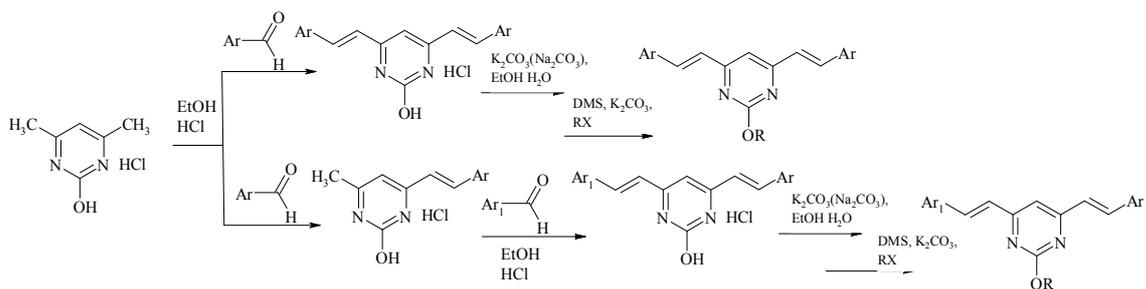


Схема 3

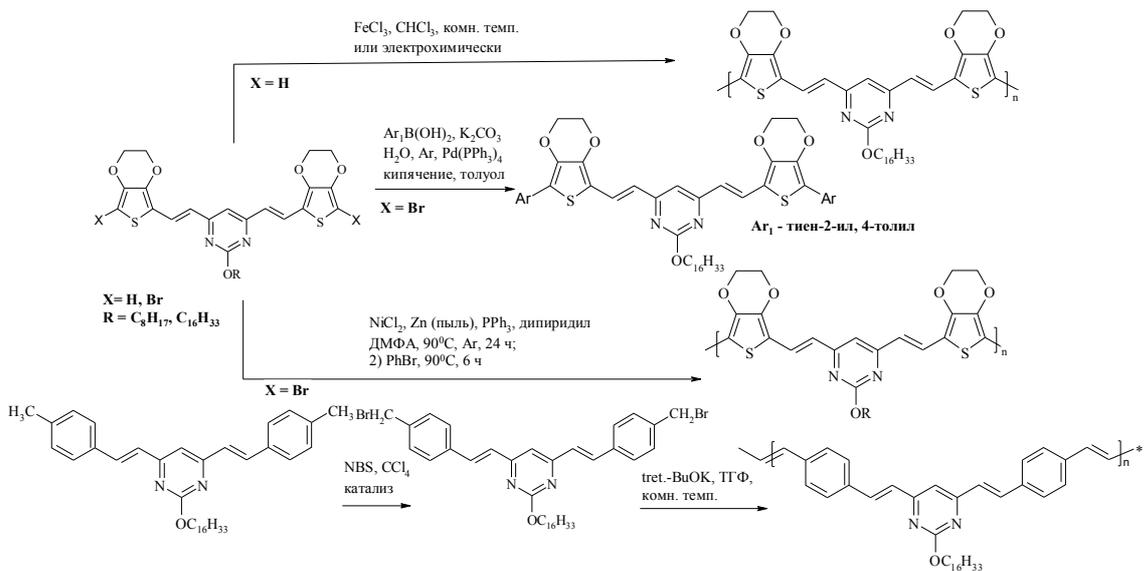


Схема 4

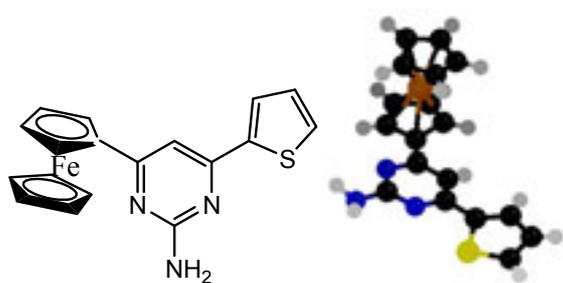


Рис. 4

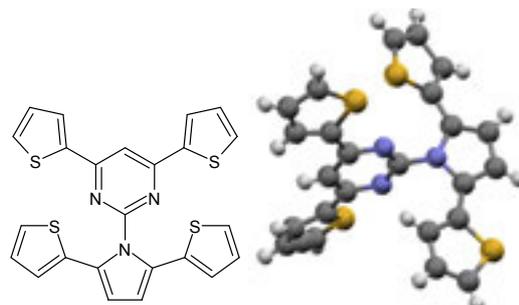


Рис. 5

ратиафульвалены, среди которых открыто большое количество органических металлов и сверхпроводников ТТФ, в структуру которых были введены полимеризуемые фрагменты – 2,5-ди(2-тиенил)пиррол, 4,6-ди(2-тиенил)-1,3,5-триазин и 4,6-ди(4-толил)-1,3,6-триазин (рис. 6).

Показано, что все полученные соединения электрохимически полимеризуются с образованием темно-синих и зеленых пленок полимеров (рис. 7). Исследовано оптическое поведение синтезированных ТТФ.

Для триазины, включающего фрагмент ТТФ, установлена кристаллическая структура (рис. 8). Точечная группа симметрии $P 2_1/n$, ромбическая сингония; параметры ячейки $a = 9,8940(11) \text{ \AA}$,

$$b = 9,7768(7) \text{ \AA}, \quad c = 12,4049(11) \text{ \AA}; \\ \alpha = 90,00^\circ, \quad \beta = 101,912(9)^\circ, \quad \gamma = 90,00^\circ, \\ V = 1174,11 \text{ \AA}^3.$$

Существует несколько вариантов получения полимеров из сопряженных мономеров, содержащих, например, незамещенные в α -положении тиофеновые кольца, незамещенные в 3-м и 6-м положениях карбазольные циклы, а также незамещенные в 3-м и 7-м положениях фенотиазиновые циклы, позволяющие в результате этого проводить окислительную полимеризацию. Во-первых, это электрохимическое окисление на рабочем электроде в присутствии электролита, являющегося одновременно допантом и, во-вторых, это окислительная химическая полимеризация в присутствии

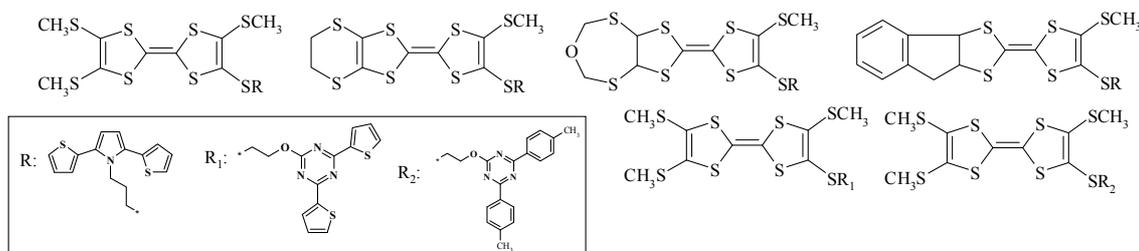


Рис. 6



Электрод ИТО с сопряженным полимером в восстановленном состоянии



Электрод ИТО с полимером в окисленном состоянии



Электрод ИТО с электрохимически нанесенной полимерной пленкой

Рис. 7

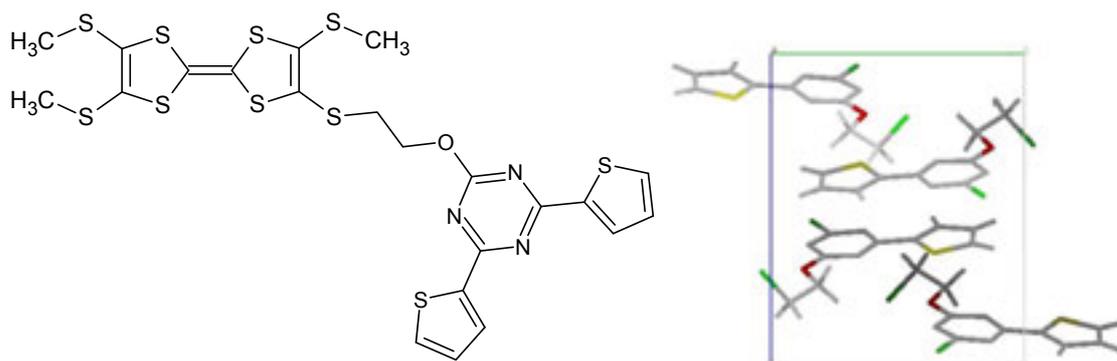


Рис. 8

окислителей, например, безводных трехвалентного хлорида или тозилата железа.

Исследованы цикловольтамперограммы полученных соединений, и на их основе получены полимеры в виде цветных пленок на поверхности рабочих электродов (стеклоуглерод, платина, ИТО). На основе цикловольтамперограмм рассчитаны энергетические щели некоторых из полученных полимеров и исследованы спектры люминесценции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры получены на ИК-Фурье-спектрометре «Bruker ISF 66» (KBr) и Specord 751R (минеральное масло, таблетки KBr, растворы в CHCl_3). Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на спектрометре Varian Mercury plus 300 с рабочей частотой 300 МГц с использованием ГМДС в качестве внутреннего стандарта. Температуры плавления определены на приборе ПТП. Ход реакций, а также чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, в качестве проявителя применяли пары йода. Разделение смесей, очистку целевых продуктов проводили на колонке, заполненной силикагелем (Silica gel 60, 0,06–0,2 мм, Lancaster или 0,04–0,06 мм, Alfa Aesar) с применением различных элюентов. Элементный анализ проведен на приборе Leco CHNS-932. Масс-спектры получены на хромато-масс спектрометре фирмы «Agilent Technologies» 6890N MSD/5975B (колонка HP-5ms, 30×0,25 мм, 0,25 μm , газ-носи-

тель – гелий, ионизация электронным ударом, 70 эВ). УФ-спектры выполнены на спектрофотометре СФ 2000 (ОКБ Спектр). Данные PCA получены при 295(2) К на монокристалльном дифрактометре X-calibur 3 (Oxford Diffraction) с использованием монохроматизированного MoK_α (0,71073 Å) излучения (монохроматор – графит). Структура определена прямым методом с использованием программного пакета SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) и уточнена методом МНК с использованием пакета программ SHELXL-97 (Sheldrick, 1997). Рисунки выполнены с помощью программы Mercury 1.4.2. Морфология поверхности, а также микрорентгеноструктурный анализ полимерных пленок исследованы на сканирующем электронном микроскопе S-3400N. Электрохимические исследования проводили на потенциостате-гальваностате «IPC-compact» (изготовитель – ООО «ВольтаПром») и потенциостате П8 (ООО «Элинс») с электрохимическим датчиком «Модуль EM-04» в стандартной трехэлектродной ячейке с использованием стеклоуглеродного (ИТО или Pt) электрода в качестве рабочего электрода, платинового (ЭРЛ-02) – в качестве вспомогательного электрода и хлорсеребряного электрода (ЭВЛ-1М4) – в качестве электрода сравнения при комнатной температуре. Для ИТО электрода использовались стеклянные пластинки, покрытые с одной стороны индий-олово оксидным слоем с $R_s = 8\text{--}12 \Omega$ фирмы «Aldrich». Прямоугольные пластинки вырезались нужной

величины и использовались в качестве рабочего электрода после предварительной очистки (промывание водой, ацетоном, хлористым метилом). Соль

(C₂H₅)₄NCIO₄ была использована как фоновый электролит. Данные обрабатывались в программе «IPC-compact 8.60F» и Microsoft Excel (2003).

Примеры синтезов

1,4-Ди(2-тиенил)бутан-1,4-дион. К суспензии AlCl₃ (80 г, 0,6 моль) в 250 мл абс. CH₂Cl₂ прикапывали раствор 48 мл (0,6 моль) тиофена и 28 мл (0,25 моль) сукцинилхлорида в 100 мл абс. CH₂Cl₂, так чтобы температура реакционной массы была 15–20 °С, затем смесь перемешивали 4 часа при этой температуре, после чего выливали в смесь 1 кг льда, 25 мл HCl (конц.) и перемешивали еще 30 мин. Органический слой отделяли, водный слой экстрагировали CH₂Cl₂. Органический слой и вытяжки объединяли, промывали водой, насыщенным водным раствором NaHCO₃, сушили над б/в MgSO₄. Концентрировали в вакууме. Полученный остаток очищали перекристаллизацией из этанола. Продукт получали в виде светло-голубых кристаллов. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 3,40 (с, 4H, 2CH₂); 7,15 (т, 2H, 2CH-Th, J=3,9); 7,65 (д, 2H, 2SCCH-Th, J=3,9); 7,82 (д, 2H, 2SCH-Th, J=3,9). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 1712 (C=O). Выход 40 %. T_{пл} = 125÷126 °С.

1-(4-Бромфенил)-4-(2-тиенил)бутан-1,4-дион. К смеси свободного основания Манниха – 3-диметиламино-1-(2-тиенил)пропан-1-она (4,22 г, 0,023 моль) и 4-бромбензальдегида (4,26 г, 0,023 моль) в абс. ДМФА (220 мл) добавляли NaCN (0,49 г, 0,01 моль), перемешивали при комнатной температуре четверо суток (96 ч). Полученную реакционную массу выливали в воду, выпавший светло-желтый осадок отфильтровывали и сушили на воздухе. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 3,34 (с, 4H, 2CH₂); 7,09 (т, 1H, CH-Th, J=4,2); 7,55 (д, 2H, Ph, J=8,7); 7,59 (д, 1H, SCCH-Th, J=4,95); 7,76 (д, 1H, SCH-Th, J=3,75); 7,82 (д, 2H, Ph, J=8,4). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 1685 (C=O, Ph), 1656 (C=O, Th). Выход 28 %. T_{пл} = 126÷128 °С.

Общая методика синтеза 1-R₁-2-R₂-5-(2-тиенил)-1H-пирролов. Суспензию 1-(2-тиенил)-4-R₂-бутан-1,4-диона (0,005 моль) в 85 мл абс. ксилола (толуола), соответствующего аминопроизводного (0,006 моль) и моногидрата *n*-толуолсульфокислоты (ПТСК) (0,11 г, 0,00058 моль) кипятили с обратным холодильником в течение 24 ч, после охлаждения промывали водой, органический слой сушили над б/в Na₂SO₄, растворитель отгоняли, полученный твердый темный остаток хроматографировали на силикагеле (элюент – CH₂Cl₂ либо CH₂Cl₂:гексан = 1:1).

2,5-Ди(2-тиенил)-1-[4,6-ди(2-тиенил)пиримидин-2-ил]-1H-пиррол. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 6,49 (с, 2H, 2CH-пиррол); 6,83 (т, 2H, 2CH-Th, J=3,6); 6,90 (т, 2H, 2CH-Th, J=3,0); 7,07–7,12 (м, 4H, 4SCCH-Th); 7,48 (д, 2H, 2SCH-Th, J=3,9); 7,60 (с, 1H, пирим.); 7,71 (д, 2H, 2SCH-Th, J=3,6). Масс-спектр, *m/z*: 427, 365, 352, 259, 242, 218, 134. УФ (CH₂Cl₂), λ_{max} 228,1; 338,5. Выход 22 %. T_{пл} = 175÷177 °С.

1-{4-[2,5-Ди(2-тиенил)пиррол-1-ил]фенил}-3-(2-тиенил)проп-2-ен-1-он. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 6,51 (д, 3H, 3SCCH-Th, J=3,75); 6,54 (с, 2H, 2CH-пиррол); 6,81 (т, 3H, 3CH-Th, J=3,6); 7,08 (д, 3H, 3SCH-Th, J=5,1); 7,32–7,37 (д, 1H, CO-CH=CH, J=15,0); 7,39 (д, 2H, Ph, J=8,4); 7,96–8,01 (д, 1H, CO-CH=CH, J=15,3); 8,03 (д, 2H, Ph, J=9,0). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 1719 (C=O), 1578 (C=C). УФ (CH₂Cl₂), λ_{max} 270,9; 339,9. Выход 3 %. T_{пл} = 226÷228 °С.

1-(4-Ацетилфенил)-2,5-ди(2-тиенил)-1H-пиррол. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 2,63 (с, 3H, CH₃); 6,50 (д, 2H, 2SCCH-Th, J=2,4); 6,53 (с, 2H, 2CH-пиррол); 6,81 (т, 2H, 2CH-Th, J=3,3); 7,08 (д, 2H, 2SCH-Th, J=5,1); 7,35 (д, 2H, Ph, J=9,0); 7,97 (д, 2H, Ph, J=8,4). Масс-спектр, *m/z* (*I*, %): 349,10 [M⁺] (100,0), (C₂₀H₁₅NOS₂, M_{расч.} 349,46). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 1727 (C=O). УФ (CH₂Cl₂), λ_{max} 245,0; 326,9. Выход 29 %. T_{пл} = 174÷176 °С.

2,5-Ди(2-тиенил)-1-(4-йодфенил)-1H-пиррол. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 6,49 (с, 2H, 2CH-пиррол); 6,53 (д, 2H, 2SCCH-Th, J=3,75); 6,82 (т, 2H, 2CH-Th, J=3,3); 6,99 (д, 2H, Ph, J=8,7); 7,07 (д, 2H, 2SCH-Th, J=5,1); 7,70 (д, 2H, Ph, J=8,4). Масс-спектр, *m/z* (*I*, %): 432,90 [M⁺] (100,0), (C₁₈H₁₂INS₂, M_{расч.} 433,32). УФ (CH₂Cl₂), λ_{max} 235,0; 333,9. Выход 24 %. T_{пл} = 174÷176 °С.

1-(4-Бромфенил)-2,5-ди(2-тиенил)-1H-пиррол. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 6,46 (с, 2H, 2CH-пиррол); 6,48 (д, 2H, 2SCCH-Th, J=3,6); 6,78 (т, 2H, 2CH-Th, J=4,35); 7,02 (д, 2H, 2SCH-Th, J=5,1); 7,10 (д, 2H, Ph, J=8,4); 7,47 (д, 2H, Ph, J=8,4). Масс-спектр, *m/z* (*I*, %): 384,90 [M⁺] (92,2), (C₁₈H₁₂BrNS₂, M_{расч.} 386,32). УФ (CH₂Cl₂), λ_{max} 233,0; 333,9. Выход 17 %. T_{пл} = 191÷192 °С.

2,5-Ди(2-тиенил)-1-(4-толил)-1H-пиррол. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 2,42 (с, 3H, CH₃); 6,50 (с, 2H, 2CH-пиррол); 6,52 (д, 2H, 2SCCH-Th, J=3,6); 6,79 (т, 2H, 2CH-Th, J=3,6); 7,02 (д, 2H, 2SCH-Th, J=5,1); 7,15–7,22 (м, 4H, Ph). Масс-спектр, *m/z* (*I*, %): 320,95 [M⁺] (100,0), (C₁₉H₁₅NS₂, M_{расч.} 321,45). УФ (CH₂Cl₂), λ_{max} 234,0; 333,9. Выход 82 %. T_{пл} = 165÷166 °С.

2-(4-Бромфенил)-5-(2-тиенил)-1-(4-толил)-1H-пиррол. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 2,32 (с, 3H, CH₃); 6,37 (д, 1H, CH-пиррол, J=3,6); 6,44 (д, 1H, SCCH-Th, J=3,75); 6,47 (д, 1H, CH-пиррол, J=3,6); 6,76 (т, 1H, CH-Th, J=3,3); 6,89 (д, 2H, Ph, J=8,7); 6,97 (д, 2H, Ph, J=8,1); 7,01 (д, 1H, SCH-Th, J=5,1); 7,07 (д,

2H, Ph, $J=8,1$); 7,21 (д, 2H, Ph, $J=8,7$). Масс-спектр, m/z (I , %): 392,95 [M^+] (97,5), ($C_{21}H_{16}BrNS$, $M_{расч.}$ 394,33). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 241,0; 326,9. Выход 71 %. $T_{пл} = 168\div 173$ °C.

1-4-[2,5-Ди(2-тиенил)пиррол-1-ил]фенил-3-(3,4-этилендиокситиофен-2-ил)проп-2-ен-1-он.

Суспензию 1-(4-ацетилфенил)-2,5-ди(2-тиенил)-1H-пиррола (0,13 г, 0,00037 моль) и 3,4-этилендиокситиофен-2-карбальдегида (0,06 г, 0,00037 моль) в метаноле (20 мл, абс.) нагревали до полного растворения компонентов реакции, охлаждали до комнатной температуры и добавляли раствор KOH (0,56 г) в метаноле (10 мл), после чего кипятили с обратным холодильником в течение 5 ч. Выпавший осадок отфильтровывали и сушили на воздухе, хроматографировали на силикагеле (элюент – CH_2Cl_2). 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 4,25 (м, 2H, OCH_2); 4,35 (м, 2H, OCH_2); 6,48 (д, 2H, $2SCCH-Th$); 6,51 (с, 1H, $SCH-Th$); 6,54 (с, 2H, $2CH-пиррол$); 6,81 (т, 2H, $2CH-Th$, $J=3,6$); 7,07 (д, 2H, $2SCH-Th$, $J=5,1$); 7,33–7,38 (д, 1H, $CO-CH=CH$, $J=15,0$); 7,37 (д, 2H, Ph, $J=8,7$); 7,85–7,90 (д, 1H, $CO-CH=CH$, $J=15,6$); 8,03 (д, 2H, Ph, $J=9,0$). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1648 (C=O), 1602 (C=C), 1561 (C=C). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 232,0; 355,9. Выход 37 %. $T_{пл} = 197\div 199$ °C.

2,5-Ди(2-тиенил)-1-(4-метилбифенил-4'-ил)-1H-пиррол. Суспензию 2,5-ди(2-тиенил)-1-(4-йодфенил)-1H-пиррола (0,65 г, 0,0015 моль), *n*-толилборной кислоты (0,22 г, 0,00165 моль), $Pd(PPh_3)_4$ (5 мол. %) и Na_2CO_3 (2 моль/л) в толуоле (абс., 30 мл) кипятили с обратным холодильником в течение 24 ч, охлаждали до комнатной температуры, органический слой промывали водой и сушили над б/в Na_2SO_4 . Растворитель отгоняли, полученный твердый темный остаток хроматографировали на силикагеле (элюент – CH_2Cl_2 :гексан = 1:1). 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 2,39 (с, 3H, CH_3); 6,53 (с, 2H, $2CH-пиррол$); 6,56 (д, 2H, $2SCCH-Th$, $J=3,45$); 6,79 (т, 2H, $2CH-Th$, $J=3,6$); 7,03 (д, 2H, $2SCH-Th$, $J=5,1$); 7,20 (д, 2H, Ph, $J=8,1$); 7,32 (д, 2H, Ph, $J=8,7$); 7,44 (д, 2H, Ph, $J=8,1$); 7,62 (д, 2H, Ph, $J=8,7$). Масс-спектр, m/z (I , %): 397,05 [M^+] (100,0), ($C_{25}H_{19}NS_2$, $M_{расч.}$ 397,55). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 236,0; 333,9. Выход 25 %. $T_{пл} = 180\div 182$ °C.

9-4-[2,5-Ди(2-тиенил)пиррол-1-ил]фенил-9H-карбазол. К раствору 1-(4-бромфенил)-2,5-ди(2-тиенил)-1H-пиррола (0,21 г, 0,00054 моль) и карбазола (0,11 г, 0,000675 моль) в нитробензоле (20 мл) добавляли K_2CO_3 (0,37 г, 0,0027 моль) и Cu (0,04 г, 0,000675 моль). Реакционную массу кипятили с обратным холодильником в течение 24 ч, охлаждали до комнатной температуры, выливали в 250 мл CH_2Cl_2 и отфильтровывали неорганические соли, растворители отгоняли, полученный твердый темный остаток хроматографировали на силикагеле (элюент – CH_2Cl_2 :гексан = 1:1). 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 6,52 (д, 2H, $2SCCH-Th$, $J=3,6$); 6,55 (с, 2H, $2CH-пиррол$); 6,85 (т, 2H, $2CH-Th$, $J=3,6$); 7,08 (д, 2H, $2SCH-Th$, $J=5,1$); 7,53 (д, 2H, карбазол, $J=9,3$); 7,63 (д, 2H, Ph, $J=8,7$); 7,79 (д, 2H, карбазол, $J=9,0$); 7,94 (д, 2H, Ph, $J=8,1$); 8,15 (д, 2H, карбазол, $J=8,4$); 8,31 (д, 2H, карбазол, $J=8,4$). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 237,0; 291,9; 333,9. Выход 3 %. $T_{пл} = 90\div 93$ °C.

Смесь 1-(4-бромметилфенил)-2,5-ди(2-тиенил)-1H-пиррола (14) и 2,5-ди(2-тиенил)-1-(4-толил)-1H-пиррола. Раствор 2,5-ди(2-тиенил)-1-(4-толил)-1H-пиррола (0,35 г, 0,0011 моль), *N*-бромсукцинимид (0,20 г, 0,0011 моль) и перекиси бензоила (0,002 г, 0,008 ммоль) в 20 мл CCl_4 (абс.) кипятили с обратным холодильником в течение 48 ч в токе аргона, охлаждали до комнатной температуры и отфильтровывали образовавшийся сукцинимид. Фильтрат промывали водой до нейтральной реакции среды водного слоя, растворитель упаривали. Остаток – смесь 1-(4-бромметилфенил)-2,5-ди(2-тиенил)-1H-пиррола и 2,5-ди(2-тиенил)-1-(4-толил)-1H-пиррола **13**, очищали колоночной хроматографией (элюент – CH_2Cl_2). 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 2,37 (с, 3H, CH_3); 2,43 (с, 2H, CH_2Br); 6,52 (д, 2H, $2SCCH-Th$, $J=3,6$); 6,54 (д, 2H, $2SCCH-Th$, $J=3,6$); 6,59 (с, 2H, $2CH-пиррол$); 6,75 (т, 2H, $2CH-Th$, $J=3,6$); 6,80 (т, 2H, $2CH-Th$, $J=3,75$); 6,83 (с, 2H, $2CH-пиррол$); 6,90 (д, 2H, $2SCH-Th$, $J=5,1$); 6,93 (д, 2H, $2SCH-Th$, $J=3,6$); 7,05 (д, 2H, Ph, $J=8,4$); 7,13 (д, 2H, Ph, $J=8,4$); 7,18 (д, 2H, Ph, $J=7,8$); 7,21 (д, 2H, Ph, $J=6,6$). Масс-спектр, m/z (I , %): 398,95 [M^+] (70,1), ($C_{19}H_{14}BrNS_2$, $M_{расч.}$ 400,35) и 320,95 [M^+] (25,3), ($C_{19}H_{13}NS_2$, $M_{расч.}$ 321,45). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 233,0; 327,9. Выход 29 %. $T_{пл} = 111\div 113$ °C.

Методика синтеза ацетилферроцена и 1,1'-диацетилферроцена. В 2-горлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещали 150 мл уксусного ангидрида и 5 мл конц. H_3PO_4 . Перемешивали эту смесь в течение 15 минут и затем добавляли 20 г (0,11 моль) ферроцена. Нагревали смесь до 115–120 °C и поддерживали эту температуру в течение 20 минут. После охлаждения до температуры 20 °C выливали реакционную смесь в 1 л воды и оставляли на несколько часов или на ночь. Выпавший коричневый осадок отфильтровывали и тщательно промывали водой до нейтральной реакции среды промывных вод. Осадок сушили на воздухе, полученную смесь ацетилферроцена и 1,1'-диацетилферроцена хроматографировали на колонке (элюент – ацетон:гексан = 1:1). **Ацетилферроцен (18).** 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 2,53 (с, 3H, $COCH_3$); 4,12 (с, 5H, незамещ. ферроцен); 4,34 (с, 2H, замещ. ферроцен); 4,65 (с, 2H, замещ. ферроцен). Выход 32 %. $T_{пл} = 85\div 86$ °C (соответствует литературным данным). **1,1'-Диацетилферроцен.** 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 2,34 (с, 6H, $2CH_3$); 4,50 (т, 4H, ферроцен, $J=1,95$); 4,76 (т, 4H, ферроцен, $J=1,8$). Выход 58 %. $T_{пл} = 129\div 130$ °C.

2-Ацетил-3,4-этилендиокситиофен. К раствору 3,4-этилендиокситиофена (2,4 мл, 3,13 г, 0,022 моль) в сухом CH_2Cl_2 (2 мл) добавляли 0,25 М раствор уксусного ангидрида в сухом CH_2Cl_2 (114,5 мл, 0,0286 моль) и 0,25 М раствор $SnCl_4$ в сухом CH_2Cl_2 (114,5 мл, 0,0286 моль), смесь

перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Реакционную массу красного цвета выливали в ледяную воду, содержащую уксусную кислоту (50 мл). Органический слой отделяли, водную фазу экстрагировали хлористым метиленом (3×50 мл). Объединенные органические слои промыли водой до pH=7 промывных вод. Растворитель отгоняли, остаток перекристаллизовывали из смеси CH₂Cl₂/гексан (1:4). ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 2,50 (с, 3H, COCH₃), 4,23 (м, 2H, OCH₂), 4,36 (м, 2H, OCH₂), 6,67 (с, 1H, Th). Выход 10 %. T_{пл} = 101÷103 °С.

2-Ацетил-5-бромтиофен. К 2-бромтиофену (10,3 мл, 16,3 г, 0,1 моль) при комнатной температуре добавляли уксусный ангидрид (9,4 мл, 10,21 г, 0,1 моль) и 70 % раствор HClO₄ (1 мл). Реакционную массу оставляли на 5 ч, к полученному твердому веществу приливали холодную воду, осадок отфильтровывали и сушили на воздухе, очищали перекристаллизацией из EtOH. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 2,49 (с, 3H, CH₃), 7,08 (д, 1H, Th, J=4,2), 7,40 (д, 1H, Th, J=4,2). Выход 93 %. T_{пл} = 94÷95 °С.

3,4-Этилендиокситиофен-2-карбальдегид. К раствору 3,4-этилендиокситиофена (5,3 мл, 7,1 г, 0,05 моль) в сухом 1,2-ДХЭ (50 мл) при комнатной температуре добавляли сухой диметилформамид (3,8 мл, 3,66 г, 0,05 моль), затем при перемешивании и охлаждении в течение получаса прикапывали POCl₃ (4,5 мл, 7,67 г, 0,05 моль). По окончании смешения реагентов реакционную массу нагревали в течение 5 ч при t ≤ 80 °С, охлаждали ледяной водой и добавляли по каплям 10 мл воды, перемешивали еще 30 мин, выливали в ледяную воду (500 мл) и осторожно подкисляли конц. HCl (30 мл), оставляли стоять при комнатной температуре в течение ночи. Выпавший осадок отфильтровывали, к остатку снова добавляли HCl (10 мл). Выпавший осадок отфильтровывали. Если после первого подкисления соляной кислотой осадок не образовался, то реакционную массу экстрагировали хлористым метиленом, экстракт промывали водой, растворитель отгоняли. Продукт перекристаллизовывали из метилового спирта. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 4,27 (м, 2H, OCH₂), 4,35 (м, 2H, OCH₂), 6,78 (с, 1H, Th), 9,90 (с, 1H, -CHO). Выход 82 %. T_{пл} = 157÷158 °С.

Пиррол-2-карбальдегид. К ДМФА (13,5 мл, 12,68 г, 0,1735 моль) при температуре 10–20 °С и перемешивании прикапывали POCl₃ (16 мл, 26,6 г, 0,1735 моль) в течение 15 мин. По окончании смешения реагентов смесь перемешивали в течение 15 мин при комнатной температуре. После чего реакционную массу охлаждали ледяной водой и добавляли 70 мл 1,2-ДХЭ. При температуре ~ 5 °С прикапывали раствор пиррола (11 мл, 10,58 г, 0,1577 моль) в 70 мл 1,2-ДХЭ в течение 1 ч, перемешивая и охлаждая смесь, по окончании смеси перемешивали и кипятили на водяной бане с обратным холодильником в течение 15 мин. Затем реакционную массу охлаждали до 25–30 °С и прикапывали раствор CH₃COONa×3H₂O (118 г, 0,8674 моль) в 220 мл воды. Реакционную массу интенсивно перемешивали и кипятили с обратным холодильником в течение 15 мин. После охлаждения смеси до комнатной температуры слой 1,2-ДХЭ отделяли, водную фазу экстрагировали диэтиловым эфиром (5×100 мл). Органические слои объединяли и промывали насыщенным водным раствором Na₂CO₃ (3×150 мл), сушили над б/в K₂CO₃, растворители отгоняли, оставшуюся жидкость перегоняли под уменьшенным давлением. Пиррол-2-карбальдегид – бесцветная, как вода, жидкость, которая вскоре кристаллизуется. Продукт очищали перекристаллизацией из петролейного эфира в соотношении на 1 г неочищенного пиррол-2-карбальдегида 25 мл растворителя. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 6,34 (м, 1H, CH-пиррол), 7,00 (м, 1H, HNCCН-пиррол), 7,16 (м, 1H, HNCH-пиррол), 9,51 (с, 1H, CHO), 10,25 (уш.с, 1H, NH). Выход 67 %. T_{кип} = 217÷219 °С. T_{пл} = 43÷46 °С.

Общая методика синтеза 1-R₁-3-R₂-проп-2-ен-1-онов. В колбу, снабженную мешалкой, помещали 150 мл 2 %-го раствора NaOH, соответствующие кетон (0,03 моль) и альдегид (0,03 моль) и кипятили 2 ч. Выпавший после охлаждения реакционной массы осадок отфильтровывали и промывали на фильтре холодной водой. Полученные халконы перекристаллизовывали из этилового спирта либо хроматографировали на силикагеле (элюент – CH₂Cl₂).

1,3-Ди(2-тиенил)проп-2-ен-1-он. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 7,08 (т, 1H, CH-Th, J=4,35), 7,16 (т, 1H, CH-Th, J=3,45), 7,22 (д, 1H, CO-CH=CH, J=7,2), 7,34 (д, 1H, SCCН-Th, J=3,3), 7,40 (д, 1H, SCCН-Th, J=4,8), 7,65 (д, 1H, SCH-Th, J=4,8), 7,82 (д, 1H, SCH-Th, J=3,6), 7,95 (д, 1H, CO-CH=CH, J=15,3). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 1636 (C=O), 1574 (C=C), 1518 (C=C). Выход 83 %. T_{пл} = 98÷100 °С.

1-(5-Бромтиофен-2-ил)-3-(2-тиенил)проп-2-ен-1-он. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 7,06÷7,11 (д, 1H, CO-CH=CH, J=15,3), 7,08 (т, 1H, CH-Th, J=3,9), 7,13 (д, 1H, SCCНTh, J=4,2), 7,35 (д, 1H, тиофен с Br, J=3,3), 7,42 (д, 1H, тиофен с Br, J=4,5), 7,55 (д, 1H, SCHTh, J=3,9), 7,92÷7,97 (д, 1H, CO-CH=CH, J=15,0). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 1642 (C=O), 1575 (C=C), 1525 (C=C). Выход 90 %. T_{пл} = 115÷120 °С.

1,3-Ди(5-бромтиофен-2-ил)проп-2-ен-1-он. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 6,95÷7,00 (д, 1H, CO-CH=CH, J=15,0), 7,04 (д, 1H, тиофен, J=3,9), 7,09 (д, 1H, тиофен, J=4,2), 7,13 (д, 1H, тиофен, J=3,9), 7,53 (д, 1H, тиофен, J=4,2), 7,78÷7,83 (д, 1H, CO-CH=CH, J=15,3). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 1633 (C=O), 1583 (C=C), 1525 (C=C). Выход 73 %. T_{пл} = 135÷139 °С.

3-(4-Бромфенил)-1-(2-тиенил)проп-2-ен-1-он. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 7,16 (т, 1H, CH-Th, J=3,6), 7,37 (д, 1H, CO-CH=CH, J=15,6), 7,46÷7,54 (кв, 4H, Ph), 7,66 (д, 1H, SCCН-Th, J=5,1), 7,74 (д, 1H, CO-CH=CH, J=15,9), 7,84 (д, 1H, SCH-Th, J=3,3). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 1644 (C=O), 1584 (C=C), 1514 (C=C). Выход 95 %. T_{пл} = 138÷140 °С.

1-(2-Тиенил)-3-(4-фторфенил)проп-2-ен-1-он. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 7,09 (кв, 2H, Ph), 7,16 (т, 1H, CH-Th, $J=3,9$), 7,33 (д, 1H, CO-CH=CH, $J=15,9$), 7,61 (кв, 2H, Ph), 7,66 (д, 1H, SCCH-Th, $J=5,1$), 7,79 (д, 1H, CO-CH=CH, $J=15,3$), 7,84 (д, 1H, SCH-Th, $J=3,6$). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1652 (C=O), 1588 (C=C). Выход 97%. $T_{\text{пл}} = 126\div 127^\circ\text{C}$.

1-(2-Тиенил)-3-фенилпроп-2-ен-1-он. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 7,17 (т, 1H, CH-Th, $J=3,9$), 7,38 \div 7,44 (м, 4H, Ph, CO-CH=CH), 7,64 (м, 2H, Ph), 7,68 (д, 1H, SCCH-Th, $J=4,95$), 7,82 \div 7,87 (м, 2H, SCH-Th, CO-CH=CH). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1652 (C=O), 1592 (C=C). Выход 43%. $T_{\text{пл}} = 82\div 83^\circ\text{C}$.

1,3-Ди(4-бромфенил)проп-2-ен-1-он. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 7,43 (д, 1H, CO-CH=CH, $J=15,6$), 7,53 (м, 4H, Ph), 7,63 (д, 2H, Ph), 7,72 (д, 1H, CO-CH=CH, $J=15,9$), 7,86 (д, 2H, Ph). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1658 (C=O), 1604 (C=C), 1584 (C=C). Выход 97%. $T_{\text{пл}} = 192\div 194^\circ\text{C}$.

1,3-Дифенилпроп-2-ен-1-он. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 7,37 \div 7,42 (м, 3H, CO-CH=CH, Ph), 7,49 (д, 2H, Ph, $J=9,0$), 7,55 (д, 2H, Ph, $J=8,4$), 7,63 (д, 2H, Ph, $J=9,3$), 7,77 \div 7,82 (д, 1H, CO-CH=CH, $J=15,6$), 8,00 (д, 2H, Ph, $J=8,4$). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1666 (C=O), 1608 (C=C), 1576 (C=C). Выход 47%. $T_{\text{пл}} = 55\div 57^\circ\text{C}$.

3-(2-Тиенил)-1-(3,4-этилендиокситиофен-2-ил)проп-2-ен-1-он. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 4,26 (м, 2H, OCH₂), 4,43 (м, 2H, OCH₂), 6,71 (с, 1H, SCH-Th), 7,06 (т, 1H, CH-Th, $J=3,9$), 7,32 (д, 1H, SCCH-Th, $J=3,9$), 7,44 (д, 1H, HC=CH-CO, $J=15,6$), 7,77 (д, 1H, SCH-Th, $J=4,8$), 7,93 (д, 1H, HC=CH-CO, $J=15,6$). Масс-спектр, m/z (I , %): 277,95 [M^+] (100,0), ($\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}_2$, $M_{\text{расч}}$, 278,34). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1634 (C=O), 1572 (C=C). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 242,0; 288,9; 365,8. Выход 55%. $T_{\text{пл}} = 133\div 134^\circ\text{C}$.

1-(2-Тиенил)-3-(3,4-этилендиокситиофен-2-ил)проп-2-ен-1-он. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 4,23 \div 4,26 (м, 2H, OCH₂), 4,32 \div 4,35 (м, 2H, OCH₂), 6,48 (с, 1H, SCH-Th), 7,14 (т, 1H, CH-Th, $J=3,6$), 7,18 \div 7,23 (д, 1H, CO-CH=CH, $J=15,0$), 7,63 (д, 1H, SCCH-Th, $J=4,95$), 7,79 (д, 1H, SCH-Th, $J=3,9$), 7,82 \div 7,87 (д, 1H, CO-CH=CH, $J=15,3$). Масс-спектр, m/z (I , %): 278,00 [M^+] (100,0), ($\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}_2$, $M_{\text{расч}}$, 278,34). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1634 (C=O), 1560 (C=C). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 244,0; 276,9; 377,8. Выход 93%. $T_{\text{пл}} = 185\div 187^\circ\text{C}$.

1,3-Ди(3,4-этилендиокситиофен-2-ил)проп-2-ен-1-он. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 4,21 \div 4,27 (м, 4H, 2OCH₂), 4,30 \div 4,33 (м, 2H, OCH₂), 4,39 \div 4,42 (м, 2H, OCH₂), 6,43 (с, 1H, SCH-Th), 6,68 (с, 1H, SCH-Th), 7,33 \div 7,39 (д, 1H, CO-CH=CH, $J=15,3$), 7,85 \div 7,91 (д, 1H, CO-CH=CH, $J=15,6$). Масс-спектр, m/z (I , %): 335,95 [M^+] (100,0), ($\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{S}_2$, $M_{\text{расч}}$, 336,38). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1622 (C=O), 1560 (C=C). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 250,0; 384,8. Выход 84%. $T_{\text{пл}} = 232\div 233^\circ\text{C}$.

1-(2-Тиенил)-3-(пиррол-2-ил)проп-2-ен-1-он. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 6,32 (кв, 1H, HNCCCH-пиррол), 6,72 (м, 1H, CH-пиррол), 6,99 (м, 1H, HNCH-пиррол), 7,02 \div 7,07 (д, 1H, CO-CH=CH, $J=15,6$), 7,14 (т, 1H, CH-Th, $J=4,35$), 7,62 (д, 1H, SCCH-Th, $J=4,8$), 7,79 (д, 1H, SCH-Th, $J=3,75$), 7,76 \div 7,81 (д, 1H, CO-CH=CH, $J=15,6$), 9,03 (уш.с, 1H, NH). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3234 (NH), 1633 (C=O), 1562 (C=C), 1539 (C=C). Выход 67%. $T_{\text{пл}} = 140\div 142^\circ\text{C}$.

3-(Пиррол-2-ил)-1-(4-голил)проп-2-ен-1-он. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 2,42 (с, 3H, CH₃), 6,32 (кв, 1H, HNCCCH-пиррол), 6,69 (м, 1H, CH-пиррол), 6,97 (м, 1H, HNCH-пиррол), 7,08 \div 7,14 (д, 1H, CO-CH=CH, $J=15,3$), 7,27 (д, 2H, Ph, $J=7,5$), 7,68 \div 7,73 (д, 1H, CO-CH=CH, $J=15,6$), 7,88 (д, 2H, Ph, $J=8,1$), 8,70 (уш.с, 1H, NH). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3288 (NH), 1651 (C=O), 1583 (C=C), 1545 (C=C). Выход 68%. $T_{\text{пл}} = 178\div 179^\circ\text{C}$.

1-(4-Аминофенил)-3-(2-тиенил)проп-2-ен-1-он. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 4,14 (уш.с, 2H, NH₂), 6,68 (д, 2H, Ph, $J=8,7$), 7,06 (т, 1H, CH-Th, $J=3,6$), 7,31 \div 7,38 (м, 2H, SCCH-Th, CO-CH=CH), 7,87 \div 7,93 (м, 4H, SCH-Th, Ph, CO-CH=CH). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3450 (NH₂), 1625 (C=O), 1596 (C=C), 1557 (C=C). Выход 64%. $T_{\text{пл}} = 94\div 96^\circ\text{C}$.

1-(4-Аминофенил)-3-(3,4-этилендиокситиофен-2-ил)проп-2-ен-1-он. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 4,10 (с, 2H, NH₂), 4,23 (м, 2H, OCH₂), 4,32 (м, 2H, OCH₂), 6,43 (с, 1H, Th), 6,68 (д, 2H, Ph, $J=8,7$), 7,29 \div 7,34 (д, 1H, CH=CH-CO, $J=15,3$), 7,78 \div 7,83 (д, 1H, CH=CH-CO, $J=15,0$), 7,88 (д, 2H, Ph, $J=8,7$). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3447 (NH₂), 1639 (C=O), 1595 (C=C), 1570 (C=C). Выход 84%. $T_{\text{пл}} = 222\div 225^\circ\text{C}$.

1-(4-Аминофенил)-3-(пиррол-2-ил)проп-2-ен-1-он. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 4,10 (уш.с, 2H, NH₂), 6,33 (м, 1H, HNCCCH-пиррол), 6,65 (м, 1H, CH-пиррол), 6,94 (м, 1H, HNCH-пиррол), 7,12 \div 7,17 (д, 1H, CH=CH-CO, $J=15,3$), 7,67 \div 7,72 (д, 1H, CH=CH-CO, $J=15,3$), 7,79 (д, 2H, Ph, $J=8,7$), 7,89 (д, 2H, Ph, $J=8,7$), 8,82 (уш.с, 1H, NH). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3350 (NH₂), 3217 (NH), 1625 (C=O), 1592 (C=C), 1550 (C=C). Выход 44%. $T_{\text{пл}} = 128\div 130^\circ\text{C}$.

3-(2-Тиенил)-1-ферроценилпроп-2-ен-1-он. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 4,20 (с, 5H, ферроцен), 4,57 (с, 2H, ферроцен), 4,88 (с, 2H, ферроцен), 6,88 \div 6,93 (д, 1H, CO-CH=CH, $J=15,0$), 7,08 (т, 1H, CH-Th, $J=3,3$), 7,33 (д, 1H, SCCH-Th, $J=3,6$), 7,38 (д, 1H, SCH-Th, $J=4,8$), 7,86 \div 7,91 (д, 1H, CO-CH=CH, $J=15,0$). Масс-спектр, m/z (I , %): 322,02 [M^+] (100,0), ($\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{FeOS}$, $M_{\text{расч}}$, 322,21). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1650 (C=O), 1583 (C=C). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 241,0; 269,9; 332,9; 492,7. Выход 67%. $T_{\text{пл}} = 75\div 76^\circ\text{C}$.

1-Ферроценил-3-(3,4-этилендиокситиофен-2-ил)проп-2-ен-1-он. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 4,2 (уш.с, 5H, ферроцен), 4,25 (м, 2H, OCH_2), 4,35 (м, 2H, OCH_2), 4,54 (т, 2H, ферроцен, $J=1,8$), 4,87 (т, 2H, ферроцен, $J=1,8$), 6,45 (с, 1H, тиофен), 6,87÷6,92 (д, 1H, $\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}$, $J=15,3$), 7,78÷7,83 (д, 1H, $\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}$, $J=15,6$). Масс-спектр, m/z (I , %): 380,10 [M^+] (100,0), ($\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{FeO}_3\text{S}$, $\text{M}_{\text{расч.}}$ 380,23). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1641 (C=O), 1567 (C=C). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 294,9; 343,9; 493,7. Выход 75 %. $T_{\text{пл}} = 178\div 180$ °C.

1,1'-{Ди[3-(2-тиенил)проп-2-ен-1-он]-1-ил}ферроцен. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 4,57 (с, 4H, ферроцен), 4,86 (с, 4H, ферроцен), 6,83÷6,88 (д, 2H, $2\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}$), 7,00 (т, 2H, $2\text{CH}-\text{Th}$), 7,19 (д, 2H, $2\text{SCH}-\text{Th}$), 7,36 (д, 2H, $2\text{SCH}-\text{Th}$), 7,84÷7,89 (д, 2H, $2\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}$). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1650 (C=O), 1580 (C=C). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 244,0; 338,9; 495,0. Выход 71 %. $T_{\text{пл}} > 265$ °C.

4-(Пиррол-1-ил)ацетофенон. К раствору 4-амиоацетофенона (0,68 г, 0,005 моль) в минимальном количестве уксусной кислоты прибавляли 2,5-диметокситетрагидрофуран (0,65 мл, 0,66 г, 0,005 моль), реакционную массу кипятили с обратным холодильником в течение 1 ч. По окончании реакции смесь выливали в холодную воду и экстрагировали CH_2Cl_2 (3×75 мл). Органические слои объединяли, промывали водой, насыщенным водным раствором NaHCO_3 и снова водой, сушили над б/в Na_2SO_4 , растворитель упаривали, образовавшийся темный остаток хроматографировали на силикагеле (элюент – CH_2Cl_2). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 2,61 (с, 3H, CH_3), 6,38 (т, 2H, пиррол, $J=2,25$), 7,16 (т, 2H, пиррол, $J=2,1$), 7,45 (д, 2H, Ph, $J=9,3$), 8,02 (д, 2H, Ph, $J=9,0$). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1677 (C=O). Выход 50 %. $T_{\text{пл}} = 118\div 120$ °C.

1-[4-(Пиррол-1-ил)фенил]-3-(2-тиенил)проп-2-ен-1-он. Получен по методике аналогичной получению 4-(пиррол-1-ил)ацетофенона с использованием 1-(4-амиофенил)-3-(2-тиенил)проп-2-ен-1-она (1,15 г, 0,005 моль). Продукт хроматографировали на силикагеле (элюент – CH_2Cl_2). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 6,39 (т, 2H, пиррол, $J=2,25$), 7,09 (т, 1H, $\text{CH}-\text{Th}$, $J=3,6$), 7,17 (т, 2H, пиррол, $J=2,25$), 7,31÷7,37 (м, 2H, $\text{SCH}-\text{Th}$, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}$), 7,43 (д, 1H, $\text{SCH}-\text{Th}$, $J=5,1$), 7,49 (д, 2H, Ph, $J=8,7$), 7,94÷7,99 (д, 1H, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}$, $J=15,3$), 8,08 (д, 2H, Ph, $J=8,7$). Масс-спектр, m/z (I , %): 279,00 [M^+] (100,0), ($\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NOS}$, $\text{M}_{\text{расч.}}$ 279,36). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1650 (C=O), 1600 (C=C), 1570 (C=C). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 246,0; 350,9. Выход 62 %. $T_{\text{пл}} = 140\div 141$ °C.

Методика синтеза поли{1-[4-(пиррол-1-ил)фенил]-3-(2-тиенил)проп-2-ен-1-она}. К раствору 1-[4-(пиррол-1-ил)фенил]-3-(2-тиенил)проп-2-ен-1-она (0,001 моль) в сухом CHCl_3 (50 мл) добавили FeCl_3 (0,004 моль), полученную реакционную массу перемешивали при комнатной температуре на магнитной мешалке в течение 40 часов. Черный осадок отфильтровывали и на фильтре промывали метанолом. Фильтрат метанола упаривали, в остатке получали соответствующий полимер в виде желтого аморфного вещества. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1603 (C=O). Выход 52 %. $T_{\text{пл}} > 260$ °C.

1-[4-(Пиррол-1-ил)фенил]-3-(3,4-этилендиокситиофен-2-ил)проп-2-ен-1-он. Получен по методике аналогичной получению 4-(пиррол-1-ил)ацетофенона с использованием 1-(4-амиофенил)-3-(3,4-этилендиокситиофен-2-ил)проп-2-ен-1-она (1,44 г, 0,005 моль). Продукт хроматографировали на силикагеле (элюент – CH_2Cl_2). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 4,25 (м, 2H, OCH_2), 4,34 (м, 2H, OCH_2), 6,39 (т, 2H, пиррол, $J=1,95$), 6,50 (с, 1H, Th), 7,17 (т, 2H, пиррол, $J=2,1$), 7,31÷7,36 (д, 1H, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}$, $J=15,3$), 7,48 (д, 2H, Ph, $J=8,7$), 7,84÷7,89 (д, 1H, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}$, $J=15,0$), 8,08 (д, 2H, Ph, $J=8,4$). Масс-спектр, m/z (I , %): 337,08 [M^+] (100,0), ($\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}$, $\text{M}_{\text{расч.}}$ 337,39). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1650 (C=O), 1610 (C=C), 1585 (C=C), 1560 (C=C). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 245,0; 370,8. Выход 78 %. $T_{\text{пл}} = 236\div 238$ °C.

1-[4-(Пиррол-1-ил)фенил]-3-(пиррол-2-ил)проп-2-ен-1-он. Получен по методике аналогичной получению 1-{4-[2,5-ди(2-тиенил)пиррол-1-ил]фенил}-3-(3,4-этилендиокситиофен-2-ил)проп-2-ен-1-она **8** с использованием 4-(пиррол-1-ил)ацетофенона (0,12 г, 0,00065 моль) и пиррол-2-карбальдегида (0,06 г, 0,00065 моль). Продукт хроматографировали на силикагеле (элюент – ацетон:гексан = 1:3). ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 6,34 (м, 1H, $\text{HNCCCH}-\text{пиррол}$), 6,39 (т, 2H, пиррол, $J=2,25$), 6,73 (м, 1H, $\text{CH}-\text{пиррол}$), 7,00 (м, 1H, $\text{HNCH}-\text{пиррол}$), 7,10÷7,15 (д, 1H, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}$, $J=15,3$), 7,18 (т, 2H, пиррол, $J=2,25$), 7,48 (д, 2H, Ph, $J=9,0$), 7,71÷7,76 (д, 1H, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}$, $J=15,3$), 8,06 (д, 2H, Ph, $J=9,0$), 8,82 (с, 1H, NH). Масс-спектр, m/z (I , %): 262,05 [M^+] (100,0), ($\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$, $\text{M}_{\text{расч.}}$ 262,31). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1642 (C=O), 1607 (C=C), 1587 (C=C), 1565 (C=C). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 321,9; 374,8. Выход 12 %. $T_{\text{пл}} = 207\div 208$ °C.

Общая методика синтеза 2-амино-4-R₁-6-R₂-примидинов. Смесь соответствующего 1-R₁-3-R₂-проп-2-ен-1-она (0,025 моль), сернокислого гуанидина (4,10 г, 0,019 моль) и 50 %-го раствора (21 г, аq.) КОН в этаноле (60 мл) кипятили при перемешивании в течение 1 ч, после чего в течение 1 ч прибавляли по каплям в тех же условиях 33 %-й раствор H_2O_2 (9 мл), затем горячую реакционную массу выливали в холодную ледяную воду, выпавший осадок отфильтровывали и хроматографировали на силикагеле (элюент – CH_2Cl_2 либо ацетон:гексан = 1:2).

2-Амино-4,6-ди(2-тиенил)пиримидин. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 5,08 (с, 2H, NH_2), 7,13 (т, 2H, $2\text{CH}-\text{Th}$, $J=4,05$), 7,24 (с, 1H, пирим.), 7,46 (д, 2H, $2\text{SCH}-\text{Th}$, $J=5,1$), 7,74 (д, 2H, $2\text{SCH}-\text{Th}$, $J=3,6$). Масс-спектр, m/z (I , %): 259,05 [M^+] (100,0), ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3\text{S}_2$, $\text{M}_{\text{расч.}}$ 259,34). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 232,0; 261,9; 285,9;

352,9. Выход 31 %. $T_{пл} = 173 \div 174$ °C.

2-Амино-4-(5-бромтиофен-2-ил)-6-(2-тиенил)пиримидин. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 5,06 (уш.с, 2H, NH_2), 7,09 (д, 1H, тиофен с Br, $J=3,9$), 7,13 (т, 1H, CH-Th, $J=3,6$), 7,16 (д, 1H, $SCCH$ -Th, $J=5,1$), 7,26 (с, 1H, пирим.), 7,47 (д, 1H, тиофен с Br, $J=3,9$), 7,74 (д, 1H, SCH-Th, $J=3,75$). Масс-спектр, m/z (I , %): 336,95 [M^+] (95,6), ($C_{12}H_8BrN_3S_2$, $M_{расч.}$ 338,14). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 243,0; 266,9; 291,9; 353,9. Выход 39 %. $T_{пл} = 179 \div 180$ °C.

2-Амино-4,6-ди(5-бромтиофен-2-ил)пиримидин. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 5,03 (уш.с, 2H, NH_2), 7,05 (с, 1H, пирим.), 7,08 (д, 2H, тиофен, $J=3,9$), 7,44 (д, 2H, тиофен, $J=4,2$). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 241,0; 260,9; 296,9; 361,8. Выход 64 %. $T_{пл} = 157 \div 160$ °C.

2-Амино-4-(4-бромфенил)-6-(2-тиенил)пиримидин. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 5,10 (с, 2H, NH_2), 7,13 (т, 1H, CH-Th, $J=3,9$), 7,31 (с, 1H, пирим.), 7,47 (д, 1H, $SCCH$ -Th, $J=5,1$), 7,61 (д, 2H, Ph, $J=8,4$), 7,76 (д, 1H, SCH-Th, $J=3,75$), 7,90 (д, 2H, Ph, $J=8,4$). Масс-спектр, m/z (I , %): 331,00 [M^+] (96,9), ($C_{14}H_{10}BrN_3S$, $M_{расч.}$ 332,11). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 232,0; 266,9; 348,9. Выход 31 %. $T_{пл} = 200 \div 201$ °C.

2-Амино-6-(2-тиенил)-4-(4-фторфенил)пиримидин. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 5,16 (с, 2H, NH_2), 7,13 (т, 1H, CH-Th, $J=3,9$), 7,18 (д, 2H, Ph, $J=8,4$), 7,30 (с, 1H, пирим.), 7,47 (д, 1H, $SCCH$ -Th, $J=4,95$), 7,76 (д, 1H, SCH-Th, $J=3,6$), 8,03 (кв, 2H, Ph, $J=5,4$). Масс-спектр, m/z (I , %): 271,10 [M^+] (100,0), ($C_{14}H_{10}FN_3S$, $M_{расч.}$ 271,31). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 232,0; 258,0; 339,9. Выход 36 %. $T_{пл} = 136 \div 137$ °C.

2-Амино-6-(2-тиенил)-4-фенилпиримидин. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 5,23 (с, 2H, NH_2), 7,13 (т, 1H, CH-Th, $J=3,75$), 7,34 (с, 1H, пирим.), 7,47 (м, 4H, $SCCH$ -Th, Ph), 7,76 (д, 1H, SCH-Th, $J=3,6$), 8,02 (м, 2H, Ph). Масс-спектр, m/z (I , %): 253,05 [M^+] (100,0), ($C_{14}H_{11}N_3S$, $M_{расч.}$ 253,32). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 232,0; 258,0; 343,9. Выход 41 %. $T_{пл} = 124 \div 125$ °C.

2-Амино-4,6-ди(4-бромфенил)пиримидин. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 5,14 (с, 2H, NH_2), 7,38 (с, 1H, пирим.), 7,61 (д, 4H, Ph, $J=8,4$), 7,92 (д, 4H, Ph, $J=8,7$). Масс-спектр, m/z (I , %): 403,00 [M^+] (50,4), ($C_{16}H_{11}Br_2N_3$, $M_{расч.}$ 404,88). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 234,0; 258,0; 338,9. Выход 49 %. $T_{пл} = 235 \div 237$ °C.

2-Амино-4,6-дифенилпиримидин: 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 5,27 (с, 2H, NH_2), 7,45 (с, 1H, пирим.), 7,48 (м, 6H, Ph), 8,04 (м, 4H, Ph). Масс-спектр, m/z (I , %): 247,15 [M^+] (100,0), ($C_{16}H_{13}N_3S$, $M_{расч.}$ 247,30). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 233,0; 251,9; 331,9. Выход 28 %. $T_{пл} = 137 \div 138$ °C.

2-Амино-4-(2-тиенил)-6-(3,4-этилендиокситиофен-2-ил)пиримидин. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 4,27 (м, 2H, OCH_2), 4,41 (м, 2H, OCH_2), 4,97 (уш.с, 2H, NH_2), 6,51 (с, 1H, SCH-Th), 7,12 (т, 1H, CH-Th, $J=3,75$), 7,45 (д, 1H, $SCCH$ -Th, $J=5,1$), 7,58 (с, 1H, пирим.), 7,74 (д, 1H, SCH-Th, $J=3,6$). Масс-спектр, m/z (I , %): 317,00 [M^+] (100,0), ($C_{14}H_{11}N_3O_2S_2$, $M_{расч.}$ 317,38). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 232,0; 291,0; 354,9. Выход 26 %. $T_{пл} = 225 \div 227$ °C.

2-Амино-4,6-ди(3,4-этилендиокситиофен-2-ил)пиримидин. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 4,27 (м, 4H, $2OCH_2$), 4,39 (м, 4H, $2OCH_2$), 4,90 (с, 2H, NH_2), 6,50 (с, 2H, $2SCH$ -Th), 7,85 (с, 1H, пирим.). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 234,0; 291,9; 359,9; 376,8. Выход 6 %. $T_{пл} = 253 \div 257$ °C.

2-Амино-6-(пиррол-2-ил)-4-(2-тиенил)пиримидин. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 5,03 (с, 2H, NH_2), 6,32 (кв, 1H, $HNCCH$ -пиррол), 6,88 (м, 1H, CH-пиррол), 6,94 (м, 1H, $HNCH$ -пиррол), 7,12 (т, 1H, CH-Th, $J=3,75$), 7,15 (с, 1H, пирим.), 7,45 (д, 1H, $SCCH$ -Th, $J=5,1$), 7,72 (д, 1H, SCH-Th, $J=3,6$), 9,66 (уш.с, 1H, NH). Масс-спектр, m/z (I , %): 242,10 [M^+] (100,0), ($C_{12}H_{10}N_4S$, $M_{расч.}$ 242,30). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 235,0; 289,9; 354,9. Выход 8 %. $T_{пл} = 159 \div 161$ °C.

2-Амино-6-(пиррол-2-ил)-4-(4-толил)пиримидин: 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 2,40 (с, 3H, CH_3), 5,11 (с, 2H, NH_2), 6,31 (кв, 1H, $HNCCH$ -пиррол), 6,88 (м, 1H, CH-пиррол), 6,90 (м, 1H, $HNCH$ -пиррол), 7,25 (с, 1H, пирим.), 7,27 (д, 2H, Ph, $J=8,4$), 7,91 (д, 2H, Ph, $J=8,1$), 9,74 (уш.с, 1H, NH). Масс-спектр, m/z (I , %): 250,10 [M^+] (100,0), ($C_{15}H_{14}N_4$, $M_{расч.}$ 250,30). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 234,0; 267,9; 333,9; 353,9. Выход 8 %. $T_{пл} = 167 \div 169$ °C.

2-Амино-4-(4-аминофенил)-6-(2-тиенил)пиримидин. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 5,05 (уш.с, 4H, $2NH_2$), 6,75 (д, 2H, Ph, $J=8,7$), 7,13 (т, 1H, CH-Th, $J=4,5$), 7,28 (с, 1H, пирим.), 7,45 (д, 1H, $SCCH$ -Th, $J=5,1$), 7,74 (д, 1H, SCH-Th, $J=3,6$), 7,90 (д, 2H, Ph, $J=8,4$). Масс-спектр, m/z (I , %): 268,05 [M^+] (100,0), ($C_{14}H_{12}N_4S$, $M_{расч.}$ 268,34). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 235,0; 291,9; 343,9; 354,9. Выход 34 %. $T_{пл} = 221 \div 223$ °C.

2-Амино-4-(4-аминофенил)-6-(3,4-этилендиокситиофен-2-ил)пиримидин. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 4,28 (м, 2H, OCH_2), 4,41 (м, 2H, OCH_2), 5,01 (с, 4H, $2NH_2$), 6,05 (с, 1H, Th), 6,50 (с, 1H, пирим.), 6,61 (д, 2H, Ph, $J=9,0$), 6,73 (д, 2H, Ph, $J=8,7$). Масс-спектр, m/z (I , %): 326,08 [M^+] (100,0), ($C_{16}H_{14}N_4O_2S$, $M_{расч.}$ 326,37). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 246,0; 283,9; 349,9. Выход 13 %. $T_{пл} = 227 \div 230$ °C.

2-Амино-4-[4-(пиррол-1-ил)фенил]-6-(2-тиенил)пиримидин. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 5,14 (уш.с, 2H, NH_2), 6,38 (т, 2H, пиррол, $J=2,25$), 7,14 (т, 1H, CH-Th, $J=3,9$), 7,16 (т, 2H, пиррол, $J=2,1$), 7,36 (с, 1H, пирим.), 7,48 (д, 1H, $SCCH$ -Th, $J=5,1$), 7,50 (д, 2H, Ph, $J=8,7$), 7,78 (д, 1H, SCH-Th, $J=3,6$), 8,11 (д, 2H, Ph, $J=9,0$). Масс-спектр, m/z (I , %): 318,10 [M^+] (100,0), ($C_{18}H_{14}N_4S$, $M_{расч.}$ 318,40). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 246,0; 301,9; 357,9; 417,8. Выход 17 %. $T_{пл} = 181 \div 182$ °C.

2-Амино-4-(2-тиенил)-6-ферроценилпиримидин. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 4,09 (с, 5H,

ферроцен), 4,45 (т, 2H, ферроцен, $J=1,95$), 4,94 (т, 2H, ферроцен, $J=1,95$), 5,06 (уш.с, 2H, NH₂), 7,02 (с, 1H, пирим.), 7,14 (т, 1H, SCH-Th, $J=3,6$), 7,46 (д, 1H, SCCH-Th, $J=5,1$), 7,73 (д, 1H, SCH-Th, $J=3,75$). Масс-спектр, m/z (I , %): 361,10 [M^+] (100,0), (C₁₈H₁₅FeN₃S, $M_{расч.}$ 361,24). УФ (CH₂Cl₂), λ_{max} 247,0; 334,9; 459,8. Выход 55 %. $T_{пл} = 199\div 200$ °C.

Общая методика синтеза 4-R₁-6-R₂-2-(пиррол-1-ил)пиримидинов. Соответствующий 2-амино-4-R₁-6-R₂-пиримидин (0,005 моль) растворяли в минимальном количестве уксусной кислоты. К полученному раствору прибавляли 2,5-диметокситетрагидрофуран (0,65 мл, 0,66 г, 0,005 моль). Реакционную массу кипятили с обратным холодильником в течение 1 ч. По окончании реакции смесь выливали в холодную воду и экстрагировали CH₂Cl₂ (3×75мл), органические слои объединяли, промывали водой, насыщенным водным раствором NaHCO₃ и снова водой, сушили над б/в Na₂SO₄, растворитель упаривали, образовавшийся темный остаток хроматографировали на силикагеле (элюент - CH₂Cl₂:гексан = 1:1).

4,6-Ди(2-тиенил)-2-(пиррол-1-ил)пиримидин. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ , м.д., J , Гц): 6,34 (т, 2H, пиррол, $J=2,4$), 7,17 (т, 2H, 2SCH-Th, $J=3,6$), 7,54 (м, 3H, пирим., 2SCCH-Th), 7,85 (д, 2H, 2SCH-Th, $J=4,05$), 7,89 (т, 2H, пиррол, $J=2,4$). Масс-спектр, m/z (I , %): 309,00 [M^+] (100,0), (C₁₆H₁₁N₃S₂, $M_{расч.}$ 309,40). УФ (CH₂Cl₂), λ_{max} 229,0; 255,9; 344,9; 360,8. Выход 44 %. $T_{пл} = 143\div 145$ °C.

6-(4-Бромфенил)-2-(пиррол-1-ил)-4-(2-тиенил)пиримидин. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ , м.д., J , Гц): 6,36 (т, 2H, пиррол, $J=2,4$), 7,20 (т, 1H, SCH-Th, $J=3,75$), 7,56 (д, 1H, SCCH-Th, $J=4,8$), 7,67 (м, 3H, пирим., Ph), 7,88 (д, 1H, SCH-Th, $J=3,6$), 7,93 (т, 2H, пиррол, $J=2,4$), 8,06 (д, 2H, Ph, $J=8,7$). Масс-спектр, m/z (I , %): 381,00 [M^+] (96,5), (C₁₈H₁₂BrN₃S, $M_{расч.}$ 382,17). УФ (CH₂Cl₂), λ_{max} 227,9; 273,9; 339,9. Выход 54 %. $T_{пл} = 164\div 165$ °C.

2-(Пиррол-1-ил)-4-(2-тиенил)-6-(4-фторфенил)пиримидин. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ , м.д., J , Гц): 6,36 (т, 2H, пиррол, $J=2,4$), 7,16÷7,23 (м, 3H, Ph, SCH-Th), 7,54 (д, 1H, SCCH-Th, $J=4,8$), 7,64 (с, 1H, пирим.), 7,86 (д, 1H, SCH-Th, $J=3,6$), 7,93 (т, 2H, пиррол, $J=2,4$), 8,17 (кв, 2H, Ph). Масс-спектр, m/z (I , %): 321,05 [M^+] (100,0) (C₁₈H₁₂FN₃S, $M_{расч.}$ 321,37). УФ (CH₂Cl₂), λ_{max} 231,0; 267,9; 334,9. Выход 42 %. $T_{пл} = 117\div 118$ °C.

2-(Пиррол-1-ил)-4-(2-тиенил)-6-фенилпиримидин. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ , м.д., J , Гц): 6,36 (т, 2H, пиррол, $J=2,25$), 7,18 (т, 1H, SCH-Th, $J=3,75$), 7,52÷7,56 (м, 4H, SCCH-Th, Ph), 7,71 (с, 1H, пирим.), 7,88 (д, 1H, SCH-Th, $J=3,75$), 7,96 (т, 2H, пиррол, $J=2,25$), 8,17 (кв, 2H, Ph). Масс-спектр, m/z (I , %): 303,05 [M^+] (100,0), (C₁₈H₁₃N₃S, $M_{расч.}$ 303,38). УФ (CH₂Cl₂), λ_{max} 229,0; 268,9; 336,9. Выход 46 %. $T_{пл} = 126\div 127$ °C.

4,6-Ди(4-бромфенил)-2-(пиррол-1-ил)пиримидин. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ , м.д., J , Гц): 6,37 (т, 2H, пиррол, $J=2,1$), 7,67 (д, 4H, 2Ph, $J=8,4$), 7,78 (с, 1H, пирим.), 7,95 (т, 2H, пиррол, $J=2,4$), 8,06 (д, 4H, 2Ph, $J=8,4$). Масс-спектр, m/z (I , %): 455,00 [M^+] (100,0), (C₂₀H₁₃Br₂N₃, $M_{расч.}$ 455,15). УФ (CH₂Cl₂), λ_{max} 231,0; 273,9; 328,9. Выход 28 %. $T_{пл} = 231\div 232$ °C.

4,6-Дифенил-2-(пиррол-1-ил)пиримидин. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ , м.д., J , Гц): 6,37 (т, 2H, пиррол, $J=2,4$), 7,54 (м, 6H, Ph), 7,88 (с, 1H, пирим.), 8,01 (т, 2H, пиррол, $J=2,4$), 8,21 (м, 4H, Ph). Масс-спектр, m/z (I , %): 297,05 [M^+] (100,0), (C₂₀H₁₅N₃, $M_{расч.}$ 297,36). УФ (CH₂Cl₂), λ_{max} 231,0; 266,9; 321,9. Выход 52 %. $T_{пл} = 138\div 139$ °C.

2-(Пиррол-1-ил)-4-(2-тиенил)-6-(3,4-этилендиокситиофен-2-ил)пиримидин. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ , м.д., J , Гц): 4,30 (м, 2H, OCH₂), 4,45 (м, 2H, OCH₂), 6,34 (т, 2H, пиррол, $J=2,1$), 6,59 (с, 1H, SCH-Th), 7,17 (т, 1H, SCH-Th, $J=5,4$), 7,52 (д, 1H, SCCH-Th, $J=5,1$), 7,84 (д, 1H, SCH-Th, $J=3,6$), 7,88 (т, 2H, пиррол, $J=2,4$). Масс-спектр, m/z (I , %): 367,05 [M^+] (100,0), (C₁₈H₁₃N₃O₂S₂, $M_{расч.}$ 367,44). УФ (CH₂Cl₂), λ_{max} 231,0; 259,9; 293,9; 353,9; 368,8. Выход 39 %. $T_{пл} = 167\div 169$ °C.

4,6-Ди(3,4-этилендиокситиофен-2-ил)-2-(пиррол-1-ил)пиримидин. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ , м.д., J , Гц): 4,21 (м, 4H, 2OCH₂), 4,40 (м, 4H, 2OCH₂), 6,57 (с, 2H, 2SCH-Th), 7,21 (с, 1H, пирим.), 7,49 (т, 2H, пиррол, $J=3,3$), 7,69 (т, 2H, пиррол, $J=3,3$). УФ (CH₂Cl₂), λ_{max} 229,0÷400,0 широкое плечо. Выход 46 %. Желтое масло.

2-(Пиррол-1-ил)-6-(пиррол-2-ил)-4-(2-тиенил)пиримидин. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ , м.д., J , Гц): 6,35 (т, 2H, пиррол, $J=2,4$), 6,38 (кв, 1H, HNCCCH-пиррол), 6,97 (м, 1H, CH-пиррол), 7,03 (м, 1H, HNCH-пиррол), 7,16 (м, 1H, SCH-Th), 7,43 (с, 1H, пирим.), 7,52 (д, 1H, SCCH-Th, $J=5,25$), 7,82 (д, 1H, SCH-Th, $J=3,75$), 7,87 (т, 2H, пиррол, $J=2,25$), 9,63 (уш.с, 1H, NH). Масс-спектр, m/z (I , %): 292,10 [M^+] (100,0), (C₁₆H₁₂N₄S, $M_{расч.}$ 292,36). УФ (CH₂Cl₂), λ_{max} 240,0; 264,9; 296,9; 356,9. Выход 4 %. $T_{пл} = 179\div 181$ °C.

2-(Пиррол-1-ил)-6-(пиррол-2-ил)-4-(4-толил)пиримидин. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ , м.д., J , Гц): 2,44 (с, 3H, CH₃), 6,35 (т, 2H, пиррол, $J=2,1$), 6,38 (кв, 1H, HNCCCH-пиррол), 6,99 (м, 1H, CH-пиррол), 7,04 (м, 1H, HNCH-пиррол), 7,33 (д, 2H, Ph, $J=8,4$), 7,58 (с, 1H, пирим.), 7,93 (т, 2H, пиррол, $J=2,1$), 8,08 (д, 2H, Ph, $J=8,1$), 9,65 (уш.с, 1H, NH). Масс-спектр, m/z (I , %): 300,15 [M^+] (100,0), (C₁₉H₁₆N₄, $M_{расч.}$ 300,36). УФ (CH₂Cl₂), λ_{max} 240,0; 276,9; 348,9. Выход 23 %. $T_{пл} = 172\div 174$ °C.

2-(Пиррол-1-ил)-4-[4-(пиррол-1-ил)фенил]-6-(2-тиенил)пиримидин. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ , м.д., J , Гц): 6,37 (т, 2H, пиррол, $J=2,25$), 6,40 (т, 2H, пиррол, $J=2,1$), 7,18÷7,21 (м, 2H, SCCH-Th, CH-Th), 7,53 (д, 2H, Ph, $J=8,7$), 7,56 (т, 2H, пиррол, $J=2,4$), 7,69 (с, 1H, пирим.), 7,89 (д, 1H, SCH-Th, $J=3,6$), 7,95 (т, 2H, пиррол, $J=2,4$), 8,25 (д, 2H, Ph, $J=8,4$). Масс-спектр, m/z (I , %): 368,05 [M^+] (100,0), (C₂₂H₁₆N₄S, $M_{расч.}$

368,46). УФ (CH₂Cl₂), λ_{max} 256,0; 302,9; 336,9; 357,9. Выход 19 %. T_{пл} = 155÷157 °С.

2-(Пиррол-1-ил)-4-[4-(пиррол-1-ил)фенил]-6-(3,4-этилендиокситиофен-2-ил)пиримидин. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 4,30 (м, 2H, OCH₂), 4,46 (м, 2H, OCH₂), 6,35 (т, 2H, пиррол, J=2,4), 6,40 (т, 2H, пиррол, J=2,25), 6,60 (с, 1H, Th), 7,18 (т, 2H, пиррол, J=2,1), 7,53 (д, 2H, Ph, J=8,7), 7,93 (т, 2H, пиррол, J=2,4), 8,01 (с, 1H, пирим.), 8,25 (д, 2H, Ph, J=8,7). УФ (CH₂Cl₂), λ_{max} 259,9; 302,9; 353,9; 368,2. Выход 18 %. T_{пл} = 46÷48 °С.

2-(Пиррол-1-ил)-4-(2-тиенил)-6-ферроценилпиримидин. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 4,09 (с, 2H, ферроцен), 4,20 (с, 3H, ферроцен), 4,57 (с, 2H, ферроцен), 4,88 (с, 2H, ферроцен), 6,35 (т, 2H, пиррол), 7,08 (т, 1H, SCH-Th, J=3,9), 7,30 (с, 1H, пирим.), 7,33 (д, 1H, SCCH-Th, J=3,6), 7,38 (д, 1H, SCH-Th, J=4,8), 7,86 (т, 2H, пиррол). Выход 22 %. T_{пл} = 95÷99 °С.

Гидрохлорид 2-гидрокси-4,6-диметилпиримидина. К раствору ацетилацетона (10,01 г, 0,1 моль) в этаноле (150 мл) добавляли карбамид (6,01 г, 0,1 моль) и соляную кислоту (конц., 10 мл). Реакционную массу кипятили с обратным холодильником в течение 6 ч при постоянном перемешивании, охлаждали, выпавший осадок продукта отфильтровывали и сушили на воздухе. Дополнительно очищали перекристаллизацией из этилового спирта. Выход 88 %. T_{пл} > 265 °С (соответствует литературным данным).

Общая методика синтеза 2-гидрокси-4-R₁-6-R₂-пиримидинов. К раствору 2-гидрокси-4,6-диметилпиримидин гидрохлорида (2,01 г, 0,0125 моль) в этаноле (80 мл) добавляли 0,025 моль соответствующего альдегида (соотношение 1:2, для участия обеих метильных групп) или 0,0125 моль альдегида (соотношение 1:1, для участия одной метильной группы) и приливали конц. HCl (2,5 мл). Реакционную массу кипятили с обратным холодильником в течение 6 ч. Полученную соль красного цвета нейтрализовывали насыщенным водным раствором Na₂CO₃. Выпавший продукт отфильтровывали в виде желтого кристаллического вещества и сушили на воздухе.

2-Гидрокси-4,6-ди[2-(2-тиенил)винил]пиримидин. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 6,44 (с, 1H, пирим.), 6,63÷6,68 (д, 2H, 2Th-CH=CH, J=15,3), 7,06 (т, 2H, 2CH-Th, J=3,6), 7,34 (д, 2H, 2SCCH-Th, J=3,75), 7,37 (д, 2H, 2SCH-Th, J=5,1), 8,03÷8,08 (д, 2H, 2Th-CH=CH, J=15,0), 13,44 (вш.с, 1H, OH). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 1465 (C=C), 1375 (C=C). Найдено, %: C 60,63; H 3,82; N 8,40; S 18,03. C₁₆H₁₂N₂O₂S₂. Вычислено, %: C 61,52; H 3,87; N 8,97; S 20,52. УФ (CH₂Cl₂), λ_{max} 231,0; 290,0; 365,8. Выход 63 %. T_{пл} > 260 °С.

2-Гидрокси-4,6-ди(4-бромстирил)пиримидин. ¹H ЯМР (DMSO, δ, м.д., J, Гц): 6,99 (с, 1H, пирим.), 7,10÷7,15 (д, 2H, 2Ph-CH=CH, J=16,2), 7,66 (д, 4H, Ph, J=8,7), 7,71 (д, 4H, Ph, J=8,7), 7,83÷7,88 (д, 2H, 2Ph-CH=CH, J=16,2), 10,00 (с, 1H, OH). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 1470 (C=C), 1410 (C=C). Найдено, %: C 50,30; H 3,04; N 5,98. C₂₀H₁₄Br₂N₂O. Вычислено, %: C 52,43; H 3,08; N 6,11. УФ (CH₂Cl₂), λ_{max} 239,0; 344,9. Выход 69 %. T_{пл} > 260 °С.

2-Гидрокси-4-метил-6-[2-(2-тиенил)винил]пиримидин. ¹H ЯМР (DMSO, δ, м.д., J, Гц): 2,50 (с, 3H, CH₃), 6,49 (с, 1H, пирим.), 6,65÷6,70 (д, 1H, Th-CH=CH, J=15,6), 7,14 (т, 1H, CH-Th, J=3,6), 7,44 (д, 1H, SCCH-Th, J=3,0), 7,68 (д, 1H, SCH-Th, J=5,4), 7,93÷7,98 (д, 1H, Th-CH=CH, J=15,9), 11,67 (вш.с, 1H, OH). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 1620 (C=C), 1600 (C=C). Найдено, %: C 57,76; H 4,46; N 10,36; S 14,53. C₁₁H₁₀N₂O₂S. Вычислено, %: C 60,53; H 4,62; N 12,83; S 14,69. УФ (CH₂Cl₂), λ_{max} 232,0; 283,9. Выход 60 %. T_{пл} > 260 °С.

6-(4-Бромстирил)-2-гидрокси-4-метилпиримидин. ¹H ЯМР (DMSO, δ, м.д., J, Гц): 2,55 (с, 3H, CH₃), 6,97 (с, 1H, пирим.), 7,09÷7,14 (д, 1H, Ph-CH=CH, J=15,6), 7,62 (д, 2H, Ph, J=8,7), 7,75 (д, 2H, Ph, J=8,7), 7,86÷7,91 (д, 1H, Ph-CH=CH, J=15,6), 10,04 (с, 1H, OH). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 1617 (C=C), 1550 (C=C). Найдено, %: C 48,05; H 3,76; N 7,09. C₁₃H₁₁BrN₂O. Вычислено, %: C 53,65; H 3,81; N 9,63. УФ (CH₂Cl₂), λ_{max} 240,0; 260,9. Выход 67 %. T_{пл} > 260 °С.

Общая методика синтеза 2-*n*-алкилокси-4,6-ди(2-арилвинил)пиримидинов. К раствору соответствующего 2-гидрокси-4,6-ди(2-арилвинил)пиримидина (0,004 моль) в ДМФА (25 мл) добавляли 0,004 моль соответствующего *n*-алкилгалогенида (*n*-C₄H₉Br, *n*-C₈H₁₇I или *n*-C₁₂H₂₅Br) и 5,52 г (0,04 моль) K₂CO₃, реакционную массу кипятили с обратным холодильником в течение 5 ч, выливали в холодную воду и экстрагировали CH₂Cl₂ (3×75 мл). Органические слои объединяли, промывали водой и сушили над б/в Na₂SO₄. Растворитель упаривали, полученный темный остаток хроматографировали на силикагеле (элюент – CH₂Cl₂ либо CH₂Cl₂:гексан = 1:1).

2-*n*-Бутокси-4,6-ди[2-(2-тиенил)винил]пиримидин. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 1,00 (т, 3H, CH₃, J=7,5), 1,56 (м, 2H, CH₂CH₃), 1,84 (пент, 2H, OCH₂CH₂), 4,45 (т, 2H, OCH₂, J=6,75), 6,76÷6,81 (д, 2H, 2CH=CH-Th, J=15,6), 6,78 (с, 1H, пирим.), 7,05 (т, 2H, 2CH-Th, J=3,6), 7,23 (д, 2H, 2SCCH-Th, J=3,6), 7,31 (д, 2H, 2SCH-Th, J=5,1), 8,01÷8,06 (д, 2H, 2CH=CH-Th, J=15,6). Масс-спектр, *m/z* (*I*, %): 368,05 [M⁺] (57,3), (C₂₀H₂₀N₂O₂S₂, M_{расч.} 368,51). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 1618 (C=C), 1571 (C=C), 1527 (C=C). УФ (CH₂Cl₂), λ_{max} 240,0; 286,9; 307,9; 380,8. Выход 18 %. T_{пл} = 98÷99 °С.

4,6-Ди[2-(2-тиенил)винил]-2-*n*-октилокси-пиримидин. ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 0,84 (т, 3H, CH₃, J=7,05), 1,25÷1,44 (м, 12H, 6CH₂), 4,44 (т, 2H, OCH₂, J=6,6), 6,76÷6,81 (д, 2H, 2Th-CH=CH, J=15,6),

6,78 (с, 1H, пирим.), 7,04 (т, 2H, 2CH-Th, $J=3,6$), 7,21 (д, 2H, 2SCCH-Th, $J=3,6$), 7,31 (д, 2H, 2SCH-Th, $J=5,1$), 8,01÷8,06 (д, 2H, 2Th-CH=CH, $J=15,9$). Масс-спектр, m/z (I , %): 424,10 [M^+] (39,0), ($C_{24}H_{28}N_2OS_2$, $M_{расч}$. 424,62). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1621 (C=C), 1571 (C=C), 1532 (C=C). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 246,0; 277,9; 353,9. Выход 49 %. Красное масло.

4,6-Ди[2-(2-тиенил)винил]-2-*n*-додецилоксипиримидин. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 0,87 (т, 3H, CH_3 , $J=6,3$), 1,25÷1,56 (м, 20H, 10 CH_2), 4,44 (т, 2H, OCH_2 , $J=6,75$), 6,76÷6,81 (д, 2H, 2CH=CH-Th, $J=15,6$), 6,78 (с, 1H, пирим.), 7,04 (т, 2H, 2CH-Th, $J=3,9$), 7,22 (д, 2H, 2SCCH-Th, $J=3,3$), 7,31 (д, 2H, 2SCH-Th, $J=4,8$), 8,01÷8,06 (д, 2H, 2CH=CH-Th, $J=15,3$). Масс-спектр, m/z (I , %): 480,25 [M^+] (43,5), ($C_{28}H_{36}N_2OS_2$, $M_{расч}$. 480,73). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1616 (C=C), 1570 (C=C), 1527 (C=C). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 240,0; 282,9; 307,9; 380,8. Выход 15 %. $T_{пл} = 80\div 81$ °C.

2-*n*-Бутоксид-4,6-ди(4-бромстирил)пиримидин. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 1,00 (т, 3H, CH_3 , $J=7,5$), 1,54 (м, 2H, CH_2CH_3), 1,86 (пент, 2H, OCH_2CH_2), 4,47 (т, 2H, OCH_2 , $J=6,6$), 6,89 (с, 1H, пирим.), 6,96÷7,01 (д, 2H, 2CH=CH-Ph, $J=16,2$), 7,44 (д, 4H, Ph, $J=8,7$), 7,51 (д, 4H, Ph, $J=8,7$), 7,82÷7,87 (д, 2H, 2CH=CH-Ph, $J=15,9$). Масс-спектр, m/z (I , %): 512,05 [M^+] (27,8), ($C_{24}H_{22}Br_2N_2O$, $M_{расч}$. 514,26). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1631 (C=C), 1570 (C=C), 1527 (C=C). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 244,0; 291,9; 362,8. Выход 59 %. $T_{пл} = 111\div 113$ °C.

4,6-Ди(4-бромстирил)-2-*n*-октилоксипиримидин. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 0,87 (уш.с, 3H, CH_3), 1,28÷1,86 (м, 10H, 5 CH_2), 3,52 (м, 2H, OCH_2CH_2), 4,46 (т, 2H, OCH_2 , $J=6,3$), 6,89 (с, 1H, пирим.), 6,96÷7,02 (д, 2H, 2Ph-CH=CH, $J=16,2$), 7,44 (д, 4H, Ph, $J=7,8$), 7,51 (д, 4H, Ph, $J=8,1$), 7,82÷7,87 (д, 2H, 2Ph-CH=CH, $J=15,9$). Масс-спектр, m/z (I , %): 570,15 [M^+] (29,9), ($C_{28}H_{30}Br_2N_2O$, $M_{расч}$. 570,16). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1632 (C=C), 1574 (C=C), 1527 (C=C). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 234,0; 291,9; 354,9. Выход 49 %. $T_{пл} = 93\div 94$ °C.

4,6-Ди(4-бромстирил)-2-*n*-додецилоксипиримидин. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 0,87 (т, 3H, CH_3 , $J=6,75$), 1,25÷1,56 (м, 20H, 10 CH_2), 4,46 (т, 2H, OCH_2 , $J=6,75$), 6,88 (с, 1H, пирим.), 6,96÷7,01 (д, 2H, 2Ph-CH=CH, $J=16,2$), 7,44 (д, 4H, Ph, $J=8,4$), 7,51 (д, 4H, Ph, $J=8,4$), 7,82÷7,87 (д, 2H, 2Ph-CH=CH, $J=15,6$). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1631 (C=C), 1570 (C=C), 1527 (C=C). УФ (CH_2Cl_2), λ_{max} 232,0; 291,9; 353,9. Выход 46 %. $T_{пл} = 58\div 59$ °C.

Общая методика алкилирования карбазолов и фенотиазинов. К раствору карбазола или фенотиазина (0,02 моль) в ДМСО (50 мл) добавляли 8 г NaOH (0,20 моль) и приливали алкилбромид (0,04 моль). Смесь перемешивали в течение 12 часов. Реакционную массу выливали в воду. Органическую фазу экстрагировали CH_2Cl_2 . Растворитель отгоняли. Экстракт хроматографировали, элюент – ацетон:гексан (1:1).

9-этил-9*H*-карбазол. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 1,30 (т, 3H, CH_3 , $J=6,9$), 4,33÷4,41 (к, 2H, CH_2 , $J=6,9$), 7,12 (т, 2H, карбазол-C2,C7, $J=7,2$), 7,37 (т, 2H, карбазол-C3,C6, $J=7,2$), 7,45 и 7,47 (дд, 2H, карбазол-C1,C8, $J=7,2$), 8,04 и 8,07 (д, 2H, карбазол-C4,C5, $J=7,2$); $T_{пл} = 68\div 70$ °C. Выход: 85 %.

9-бутил-9*H*-карбазол. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 0,85 (т, 3H, CH_3 , $J=7,5$), 1,32 (м, 2H, CH_2 , $J=7,5$), 1,76 (м, 2H, CH_2 , $J=7,8$), 4,20 (т, 2H, CH_2 , $J=6,9$), 7,14 (т, 2H, Ar, $J=7,2$), 7,37 (м, 4H, Ar, $J=7,5$), 8,03 (д, 2H, Ar, $J=8,1$). $T_{пл} = 55\div 56$ °C. Выход: 84 %.

9-гексил-9*H*-карбазол. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 0,78 (т, 3H, CH_3 , $J=6,9$), 1,23 (м, 6H, $NCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2C$), 1,77 (м, 2H, NCH_2CH_2), 4,18 (т, 2H, NCH_2 , $J=6,9$), 7,14 (т, 2H, карбазол, $J=7,8$), 7,31 (д, 2H, карбазол, $J=8,1$), 7,37 (т, 2H, $J=6,9$), 8,01 (д, 2H, карбазол, $J=8,1$). $T_{пл} = 47\div 48$ °C. Выход: 73 %.

10-этил-10*H*-фенотиазин. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 1,30 (т, 3H, CH_3 , $J=6,9$), 4,35 (к, 2H, CH_2 , $J=6,9$), 6,80 м (4H, Ar), 7,08 м (4H, Ar). Вязкое вещество. Выход: 80 %.

10-бутил-10*H*-фенотиазин. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 0,89 (т, 3H, CH_3 , $J=7,5$), 1,42 (м, 2H, CH_2), 1,74 (м, 2H, CH_2 , $J=6,9$), 3,79 (т, 2H, NCH_2 , $J=7,5$), 6,82 (м, 4H, Ar), 7,09 (м, 4H, Ar). Вязкое вещество. Выход: 82 %.

10-гексил-10*H*-фенотиазин. 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 0,82 (т, 3H, CH_3 , $J=7,2$), 1,23 (м, 6H, CH_2), 1,72 (м, 2H, CH_2), 3,72 (т, 2H, NCH_2 , $J=6,9$), 6,78 (м, 4H, Ar), 7,06 м (4H, Ar). Вязкое вещество. Выход: 80 %.

1-[4-(4-фенил)аминофенил]-2,5-ди(2-тиенил)пиррол. К смеси 0,5 г 1,4-ди(2-тиенил)бутандиона-1,4 (2 ммоль) и 1,47 г *n*-семидина (8 ммоль) приливали раствор 20 мл смеси толуола и уксусной кислоты (1:1). Реакционную массу кипятили 72 ч в атмосфере аргона, охлаждали, растворители упаривали, остаток очищали на хроматографической колонке (SiO_2 , элюент - хлористый метилен). Выход 70 %, белое кристаллическое вещество, $T_{пл} = 193\div 195$ °C. Спектры 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д., J , Гц): 5,89 (уш.с, 1H, NH), 6,53 (с, 2H, пиррол), 6,65 (дд, 2H, тиофен, $J_1=3,6$, $J_2=1,2$), 6,84 (т, 2H, тиофен, $J_1=3,6$), 6,96÷7,02 (м, 2H, тиофен), 7,04÷7,08 (м, 4H, C_6H_4), 7,13÷7,18 (м, 4H, C_6H_4), 7,31 (т, 1H, C_6H_4 , $J=8,1$). Масс-спектр (m/z , %): 400 (12,6) [M^++2H], 399 (28,5) [M^++H], 398,1 (100) [M^+] $C_{24}H_{18}N_2S_2$ M 398,54, 197 (15).

1-(4-аминофенил)-2,5-ди(2-тиенил)пиррол. 2,7 г 1-(4-нитрофенил)-2,5-ди(2-тиенил)пиррола II (7,6 ммоль) и 1,84 г сульфата натрия (5 ммоль) в 75 мл этанола нагревали на кипящей водяной бане в течение 24 ч. Остаток, полученный после испарения этанола, очищали на хроматографической колонке (SiO_2 , элюент – хлористый метилен). Выход 30 %, белое кристаллическое вещество. $T_{пл} = 160\div 161$ °C.

¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 3,87 (уш.с, 2H, NH₂), 6,51 (с, 2H, пиррол), 6,62 (д, 2H, тиофен, J=3,6), 6,70 (д, 2H, фенил, J=8,4), 7,02 (д, 2H, тиофен, J=5,1), 7,07 (д, 2H, фенил, J=8,4). Масс-спектр (m/z, %): 324 (11), 323 (22) [M⁺+H], 322 (100), [M⁺] C₁₈H₁₄N₂S₂ M 322,44, 212 (22,5), 65 (13).

2-(2-тиенил)-4,6-дихлоро-1,3,5-триазин и 2,6-Ди(2-тиенил)-4-хлоро-1,3,5-триазин. К металлическому магнию (2,9 г, 0,12 моль) в THF (150 мл) прикапывали в течение 30 мин 2-бромтиофен (16,4 г, 0,1 моль), затем нагревали (20 мин) и охлаждали до комнатной температуры. Готовили раствор 2,4,6-трихлоро-1,3,5-триазина (9,22 г, 0,05 моль) в THF (150 мл), охлаждали до 0–10 °С и к нему добавляли по каплям, при перемешивании, магниорганическую смесь. Затем реакционную массу нагревали 10 часов (цвет раствора становился кирпично-красным), отгоняли THF, подкисляли 12 % HCl (100 мл) и экстрагировали CH₂Cl₂. Прибавили осушитель (Na₂SO₄) и оставляли на ночь (раствор становился зеленым), отгоняли избыток CH₂Cl₂, сушили на воздухе (выпадал осадок зеленого цвета). Смесь веществ хроматографировали на силикагеле (элюент – гексан:ДХМ=2:1), выделили продукты. Выход: 59 % (продукт двойного замещения), 21 % (продукт монозамещения), T_{пл} = 159÷160 °С (дизамещенный), T_{пл} = 145÷146 °С (монозамещенный). Светятся бирюзовым цветом в ультрафиолетовом свете. Спектры ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 7,22 (т, 2H, 2CH-тиофен, J=4,2); 7,60 (д, 2H, 2CH-тиофен, J=4,8); 8,262 (д, 2H, 2CH-тиофен, J=4,2). Масс-спектр (дипродукт), m/z (100 %): M⁺=278,9 (9,480).

2,6-Ди(2-тиенил)-4-(2-хлорэтокси)-1,3,5-триазин. Суспензию 2,6-Ди(2-тиенил)-4-хлоро-1,3,5-триазина (8 г, 0,029 моль), хлорэтанола (2,76 г, 0,034 моль) и карбоната калия (8 г, 0,057 моль) кипятили с обратным холодильником в 150 мл ацетона в течение 20 ч. Затем карбонат калия отфильтровывали, испаряли растворитель и полученную маслообразную массу разделяли на колонке (элюент – гексан:ДХМ=1:1). Выход: 10 %. Бело-желтые кристаллы. Светится бирюзовым цветом в ультрафиолетовом свете. Спектры ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 4,76 (п, 2H, OCH₂), 4,38 (п, 2H, CH₂Cl), 7,21 (м, 2H, тиофен), 7,65 (м, 2H, тиофен), 8,23 (м, 2H, тиофен). Масс-спектр, m/z (100 %): M⁺=322,90 (16,942).

2-(2-тиенил)-4-хлор-6-(2-хлорэтокси)-1,3,5-триазин. Суспензию 2-(2-тиенил)-4,6-дихлоро-1,3,5-триазина, (XX) (1,99 г, 8 ммоль), хлорэтанола (0,65 г, 8 ммоль) и карбоната калия (2,24 г, 16 ммоль) кипятили с обратным холодильником в 50 мл ацетона в течение 8 ч. Затем карбонат калия отфильтровывали, испаряли растворитель и полученную маслообразную массу разделяли на колонке (элюент – гексан:ДХМ=1:1). Выход: 85 %. Бело-желтые кристаллы, T_{пл} = 96÷97 °С. Светится бирюзовым цветом в ультрафиолетовом свете. Спектры ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 3,87 (т, 2H, OCH₂, J=6,3), 4,74 (кв, 2H, CH₂Cl), 7,19 (м, 2H, тиофен), 7,68 (м, 2H, тиофен), 8,20 (м, 2H, тиофен). Масс-спектр, m/z (100 %): M⁺=274,9 (5,509).

4,4',5'-триметилтио-5'-{2-[4,6-ди(2-тиенил)-1,3,5-триазино]-2-оксиптил-2-тио}-тетрагидрофульвален. К предварительно деаэрированному в течение 15 мин аргоном раствору 0,26 г (0,00082 моль) тетрагидрофульвалена **3** в сухом диметилформамиде (10 мл) прикапывали раствор 0,14 г (0,00082 моль) CsOH·H₂O в минимальном количестве метанола (~2 мл). Полученную реакционную массу перемешивали 30 минут при температуре 35–40 °С. Происходило образование промежуточного тиолата затем засыпали 0,26 г (0,00082 моль) 2,5-дителилтриазина и перемешивали при небольшом нагревании (35–40 °С) до исчезновения малиново-красной окраски промежуточной соли (2–3 ч). Реакционную массу частично испаряли при комнатной температуре. В результате в осадок, выпали кристаллы красного цвета. Их отфильтровывали и 3 раза промывали гексаном. T_{пл} = 135÷136 °С Выход: 43 %. Спектры ¹H ЯМР (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 2,38 (с, 3H, SCH₃), 2,42 (с, 6H, SCH₃), 3,25 (тр, 2H, SCH₂, J=7,5), 4,73 (тр, 2H, OCH₂, J=6,9), 7,18 (м, 2H, тиофен), 7,61 (м, 2H, тиофен), 8,20 (м, 2H, тиофен).

Библиографический список

1. Light-emitting devices based on pyridine-containing polymers / Y.Z. Wang, D.D. Gebler, D.K. Fu, T.M. Swager, A.G. Macdiarmid, A.J. Epstein // Synth. Met. – 1997. – Vol. 85. – P. 1179–1182.
2. Mikroyannidis J.A., Kazantzis A.V. Enhancement of Color Purity in Blue Light Emitting Poly(fluorene)s and Poly(p-phenylene)s with 2,6-Distyrylpyridine Kinked Segments along the Backbone // Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. – 2005. – Vol. 43. – P. 4486–4495.
3. Muruyama T., Kubota K., Yamamoto T. Strong dichroism of π-conjugated poly(2,2'-bipyridine-5,5'-diyl) and poly(pyridine-5,2-diylthiophene-2,5-diyl) in stretched poly(vinyl alcohol) film // Chem. Lett. – 1992. – P. 1827–1830.
4. Polythiophene Derivative with Phenothiazine-Vinylene Conjugated Side Chain: Synthesis and Its Application in Field-Effect Transistors / Y. Zou, W. Wu, G. Sang, Y. Yang, Y. Liu, Y. Li // Macromolecules. – 2007. – Vol. 40. – P. 7231–7237.
5. Preparation and properties of poly(methylpyridine-2,5-diyls) / T. Maruyama, Zh. Zhou, K. Kubota, T. Yamamoto // Chem. Lett. – 1992. – P. 643–646.
6. Random π-conjugated copolymers constituted of electron-donating thiophene units and electron-accepting pyridine units / T. Yamamoto, M. Shimura, K. Osakada, K. Kubota // Chem. Lett. – 1992. – P. 1003–1004.

7. Saturated and Efficient Red Light-Emitting Fluorene-Based Alternating Polymers Containing Phenothiazine Derivatives / *N.S. Cho, J.-H. Park, S.-K. Lee, J. Lee, H.-K. Shim* // *Macromolecules*. – 2006. – Vol. 39. – P. 177–183.
8. *Tang C.W., VanSlyke S.A.* Organic electroluminescent diodes // *Appl. Phys. Lett.* – 1987. – Vol. 51. – P. 913–916.
9. *Tang C.W., VanSlyke S.A., Chen C.H.* Electroluminescence of doped organic films // *J. Appl. Phys.* – 1989. – Vol. 65. – P. 3610–3612.
10. π -Conjugated Poly(pyridine-2,5-diyl), Poly(2,2'-bipyridine-5,5'-diyl), and Their Alkyl Derivatives. Preparation, Linear Structure, Function as a Ligand to Form Their Transition Metal Complexes, Catalytic Reactions, n-Type Electrically Conducting Properties, Optical Properties, and Alignment on Substrates / *T. Yamamoto, T. Maruyama, Z. Zhuo, T. Ito, T. Fukuda, Y. Yoneda, F. Begum, T. Ikeda, S. Sasaki, H. Takezoe, A. Fukuda, K. Kubota* // *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – Vol. 116. – P. 4832–4845.

**CREATION OF NEW MATERIALS FOR MOLECULAR ELECTRONICS –
ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODES, FIELD TRANSISTORS, SOLAR CELLS
AND ELECTROCHROMIC DEVICES**

E.V. Shklyaeva, E.A. Sosnin, E.A. Ignatenko, V.A. Romanova,
I.V. Osorgina, D.G. Selivanova, G.G. Abashev

A large-scale set of new V-shaped conjugated monomers with an electron-deficient pyrimidine ring as a central core, conjugated with electron-donating fragments: 2-thienyl, 3-thienyl, pyrrol-1-yl, 2,5-di(2-thienyl)pyrrol-1-yl, carbazol-9-yl, carbazol-3(6)-yl, phenothiazin-2-yl, phenyl, etc., was prepared. Some new conjugated systems embedding different hydroquinolines into the conjugation chain were elaborated and synthesized. New π -donors of tetrathiafulvalene class incorporating either only electron-donating chemically and electrochemically polymerizable fragments such as 2,5-di(2-thienyl)pyrrol-1-yl, or electron-donating and electron-deficient fragments simultaneously, for example such as 4,6-di(2-thienyl)-1,3,5-triazine or 4,6-di(p-tolyl)-1,3,5-triazine, were prepared as well.

The structures of some newly synthesized heterocycles were confirmed by X-Ray analysis. Electrochemical behaviour of all the prepared compounds was studied using cyclic voltammetry method. There were films of polymers on the surface of ITO (Pt) electrode obtained. Some of the synthesized substituted pyrimidines were chemically polymerized. Using data of optical spectra and data of cyclic voltammetry measurements we calculated HOMO and LUMO levels and the band gaps of the prepared polymer films. UV-vis absorption and fluorescence spectroscopy of all compounds was measured and studied.

Keywords: organic conductors, thiophene, carbazole, fluorene, pyrrole, tetrathiafulvalene, ion-radical salts, conducting polymers, electrochemical synthesis.

Сведения об авторах

Шкляева Елена Викторовна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета (ЕНИ ПГНИУ), 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15; e-mail: gabashev@psu.ru

Соснин Евгений Анатольевич, аспирант, Институт технической химии УрО РАН (ИТХ УрО РАН), 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3; e-mail: gabashev@psu.ru

Игнатенко Евгений Анатольевич, аспирант, Институт технической химии УрО РАН (ИТХ УрО РАН), 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3; e-mail: gabashev@psu.ru

Романова Валентина Анатольевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ЕНИ ПГНИУ; e-mail: romanova@newmail.ru

Осоргина Ирина Викторовна, научный сотрудник, ЕНИ ПГНИУ; e-mail: osorgina@psu.ru

Селиванова Дарья Геннадьевна, студентка, Пермский государственный национальный исследовательский университет (ПГНИУ), 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15; e-mail: gabashev@psu.ru

Абашев Георгий Георгиевич, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, ИТХ УрО РАН; e-mail: gabashev@psu.ru

Материал поступил в редакцию 24.06.2013 г.