

СИНТЕЗ НОВЫХ ФЛУОРОФОРОВ D-A-D ТИПА НА ОСНОВЕ АРИЛ(ГЕТАРИЛ)ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРИМИДИНОВ *

Д.Г. Слободинюк, *Институт технической химии УрО РАН*

Т.Е. Ощепкова, *Институт технической химии УрО РАН*

Г.В. Чернова, *Институт технической химии УрО РАН*

Е.В. Шкляева, *Пермский государственный национальный исследовательский университет*

Г.Г. Абашев, *Пермский государственный национальный исследовательский университет;
Институт технической химии УрО РАН*

Для цитирования:

Слободинюк Д.Г., Ощепкова Т.Е., Чернова Г.В., Шкляева Е.В., Абашев Г.Г. Синтез новых флуорофоров D-A-D типа на основе арил(гетарил)замещенных пиримидинов // Вестник Пермского федерального исследовательского центра. – 2022. – № 3. – С. 25–34. <https://doi.org/10.7242/2658-705X/2022.3.3>

Новые арил(гетарил)замещенные пиримидины синтезированы из 1,3-дизамещенного халкона, полученного альдольно-кетоновой конденсацией 4-N,N-диметиламиноацетофенона и 4-(диметиламино)бензальдегида в спиртово-щелочной среде при комнатной температуре. Использование двух различных нуклеофилов в реакции с халконом позволило получить два новых 2,4,6-тризамещенных пиримидина, содержащих во втором положении атома углерода диазинового цикла либо 4-(9H-карбазол-9-ил)фенильный заместитель, либо пиррольный фрагмент. Структуры соединений подтверждены ЯМР-, ИК-спектроскопией и элементным анализом. В работе исследованы термические, оптические и электрохимические свойства синтезированных пиримидинов. Доказано, что соединения характеризуются высоким значением температуры стеклования, а также синей флуоресценцией. Кроме того, представленные структуры обладают узкой шириной запрещенной зоны и глубоким уровнем высшей занятой молекулярной орбитали.

Ключевые слова: пиримидин, D-A-D хромофоры, флуоресцентная спектроскопия, циклическая вольтамперометрия, НОМО/LUMO.

Введение

Органические материалы с расширенной системой сопряжения вдоль основной цепи интенсивно изучаются из-за их широкого применения в электронных и оптоэлектронных устройствах [1, 2]. Среди π -сопряженных систем выделяют push-pull

хромофоры D-A-типа, состоящие из сопряженной π -электронной системы с терминальными электронодонорной (D) и электроноакцепторной (A) группами, а также молекулы с архитектурой донор-акцептор-донор (D-A-D). Разработка молекулярного дизайна таких структур позво-

* Исследование поддержано Советом при Президенте Российской Федерации по государственной поддержке молодых ученых и ведущих научных школ (МК-4033.2022.1.3). Работа выполнена в рамках госзадания № 122012500098-4.

ляет одновременно настраивать термическую стабильность материалов, их цвет излучения, а также уровни высшей занятой (НОМО) и низшей свободной (LUMO) молекулярных орбиталей. Вышеперечисленные параметры определяют дальнейшее практическое использование органических материалов при создании солнечных элементов [3–5], светоизлучающих диодов (OLED) [6–8], нелинейно-оптических материалов (НЛО) [9], полевых транзисторов [10, 11] а также флуоресцентных хемосенсоров [12, 13].

Среди электроноакцепторных фрагментов большой интерес представляет п-дефицитный 1,3-диазин (пиримидин), характеризующийся близкой по значению к цианогруппе константой Гаммета [14]. Введение пиримидинового фрагмента в сопряженную систему приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны, увеличению квантового выхода люминесценции [15]. Стоит отметить, что соединения, содержащие в сопряженной системе пиримидиновое кольцо, характеризуются высоким значением сродства к электрону и, следовательно, узкой шириной запрещенной зоны, а также глубокой синей флуоресценцией, как в растворах, так и в твердом состоянии [16]. Показано, что именно присутствие двух атомов азота в 1,3-диазиновом цикле по сравнению с бензольным или пиридиновым кольцами способствует увеличению термической и морфологической стабильности соединений, полученных на их основе, а также приводит к увеличению молярного коэффициента поглощения [17]. По сравнению с 1,3,5-триазином несимметричная структура 1,3-диазинового цикла позволяет настраивать фотофизические свойства соединений за счет введения электронодонорных заместителей в разные положения гетероциклического фрагмента [18, 19].

Среди электронодонорных групп наибольший интерес представляют N,N-дизамещенные анилины из-за легкого окисления атома азота и его способности переносить заряд через высокостабильные катион-радикальные частицы [2]. Кроме

того, введение данного электронодонорного звена в структуру соединения позволяет увеличить его квантовый выход флуоресценции [20].

В работе представлен синтез новых 2,4,6-тризамещенных пиримидинов, содержащих в 4-м и 6-м положениях диазинового цикла N,N-диметиламинофенильные заместители. Варьирование природы электронодонорного звена при 2-м атоме углерода диазинового цикла позволило определенным образом настроить термические, фотофизические и электрохимические характеристики соединений.

Экспериментальная часть

Все реагенты использовались в том виде, в каком они были получены из коммерческих источников, без дополнительной очистки. Спектры ^1H ЯМР зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance Neo III (400 MHz) с использованием TMS в качестве внутреннего стандарта. ИК-спектры записывали на спектрофотометре Spectrum Two FTIR (Perkin Elmer), образцы растворяли в хлороформе. Элементный анализ выполнен с использованием анализатора CHNS-932 LECO Corpanalyzer. Температуру стеклования T_g синтезированных соединений определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием калориметра METTLER TOLEDO DSC 3+ при скорости сканирования $5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Спектры флуоресценции записаны на спектрофлуорофотометре «Shimadzu RF-5301pc». УФ спектры сняты на приборе «UV-2600 UV-VIS спектрофотометр Shimadzu». Электрохимические исследования выполнены на потенциостате «Potentiostat/ Galvanostat/ ZRAInterface 1000» в стандартной трёхэлектродной ячейке с использованием стеклоуглеродного электрода в качестве рабочего электрода, вспомогательный электрод – платиновая проволока (ЭПЛ-02), электрод сравнения – хлорсеребряный электрод (ЭВЛ-1М4), температура измерений – комнатная, растворитель – смесь $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (9:1, v/v); фоновый элек-

тролит - $\text{Et}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ ($C_{\text{фон}} = 0,1$ моль/л, $C_{\text{в-ва}} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л), скорость изменения потенциала ($V_{\text{scan}} = 50$ мВ/с).

Методика синтеза 1,3-бис-[4-(диметиламино)фенил]-проп-2-ен-1-она 2 [21].

Эквимолекулярную смесь соответствующего альдегида (0,91 г, 6 ммоль) и кетона (1 г, 6 ммоль) в 5% спиртовом растворе КОН перемешивали в течение 12 часов при комнатной температуре. По окончании реакции смесь выливали в холодную воду. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили и очищали колоночной хроматографией (силикагель, элюент: дихлорметан : гексан, (1:1)).

Оранжевое кристаллическое вещество, выход 93%. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 7,98 д (2H, C_6H_4 , 3J 8,8), 7,74 д (1H, $\text{CH}=\text{CH}$, 3J 15,2), 7,52 д (2H, C_6H_4 , 3J 8,8), 7,38 д (1H, $\text{CH}=\text{CH}$, 3J 15,2), 6,69 д (2H, C_6H_4 , 3J 9,2), 6,68 д (2H, C_6H_4 , 3J 9,2), 3,05 с (6H, Me_2N), 3,01 с (6H, Me_2N). ИК спектр (CHCl_3), ν , cm^{-1} : 1652 ($\text{C}=\text{O}$). Элементный анализ: вычислено для $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ (294,39): С 77,52%; Н 7,53%; N 9,52%. Найдено: С 77,71%; Н 7,39%; N 9,79%.

Методика синтеза

2-амино-4,6-бис-[4-(диметиламино)фенил]-пиримидина 3 [22]

Смесь 1,3-диарилзамещенного проп-2-ен-1-она (0,44 г, 1,5 ммоль) и сульфата гуанидина (1,3 г, 6 ммоль) нагревали с обратным холодильником в течение 2 часов в спиртовом растворе щелочи (2 г КОН в 20 мл этанола). Затем медленно добавляли 33%-ную H_2O_2 (0,54 мл). После кипячения с обратным холодильником в течение 2 часов реакционную смесь охлаждали и выливали в воду со льдом. Полученный осадок отфильтровывали, сушили на воздухе и очищали колоночной хроматографией (силикагель, элюент: дихлорметан).

Оранжевое кристаллическое вещество, выход 71%. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8,29 д (2H, C_6H_4 , 3J 9,0), 7,78 д (2H, C_6H_4 , 3J 9,0), 7,67 д (2H, C_6H_4 , 3J 8,8), 7,50 с (1H, Pyrimidine), 6,82 д (2H, C_6H_4 , 3J 9,0), 5,15 с (2H, NH_2), 3,08 с (6H, Me_2N), 3,04 с (6H, Me_2N). ИК спектр

(CHCl_3), ν , cm^{-1} : 3102, 3339 (NH_2). Элементный анализ: вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_5$ (333,43): С 72,04%; Н 6,95%; N 21,00%. Найдено: С 72,25%; Н 7,07%; N 20,68%.

Методика синтеза 4,6-ди-(4-N,N-диметиламинофенил)-2-(1H-пиррол—ил)-пиримидина 4 [23]

К раствору соответствующего 4,6-дизамещенного 2-аминопиримидина (0,36 г, 1 ммоль) в уксусной кислоте (5 мл) добавляли 2,5-диметокситетрагидрофуран (0,1 мл, 1 ммоль). Полученную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 3 часов (ТСХ-контроль), затем охлаждали до комнатной температуры и выливали в ледяную воду (20 мл). Полученный осадок отфильтровывали, сушили на воздухе и очищали с помощью колоночной хроматографии (силикагель, элюент: дихлорметан).

Оранжевое кристаллическое вещество, выход 59%. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8,18 д (2H, C_6H_4 , 3J 8,8), 7,82 д (2H, C_6H_4 , 3J 9,0), 7,70 д (2H, C_6H_4 , 3J 9,0), 7,65 д (1H, Pyrrole, 3J 2,4), 7,64 д (1H, Pyrrole, 3J 2,4) 7,60 с (1H, Pyrimidine), 7,14 д (2H, C_6H_4 , 3J 9,0), 6,28 тр (2H, Pyrrole, 3J 2,4), 3,09 с (6H, Me_2N), 3,05 с (6H, Me_2N). Элементный анализ: вычислено для $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{N}_5$ (383,439): С 75,17%; Н 6,57%; N 18,26%. Найдено: С 75,29%; Н 6,38%; N 18,33%.

Методика синтеза 4,6-диарилзамещенного 2-фенилпиримидина 5 [24]

1,3-Диарилзамещенного проп-2-ен-1-он (0,44 г, 1,5 ммоль), ацетат аммония (0,46 г, 6 ммоль) и TfOH (8%) в ДМФА (5 мл) нагревали при 110°C в течение 20 часов. Реакцию контролировали с помощью ТСХ. После завершения реакции реакционную смесь обрабатывали H_2O (15,0 мл) и EtOAc (8,0 мл). Органический и водный слои затем разделяли и водный слой экстрагировали EtOAc (3×8 мл). Объединенные органические экстракты сушили (Na_2SO_4), затем растворитель удаляли при пониженном давлении и оставшийся остаток очищали колоночной хроматографией (силикагель, элюент: гексан:дихлорметан (1:1)).

Желтое кристаллическое вещество, выход 52%. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 8,08 д (2H, C₆H₄, ³J 8.0), 7,98 д (2H, C₆H₄, ³J 8.8), 7,81 д (4H, Cz-H, ³J 8,4), 7,61 с (1H, Pyrimidine), 7,57 д (2H, C₆H₄, ³J 8.4), 7,40 д (2H, C₆H₄, ³J 8,0), 7,36 тд (2H, Cz-H, ³J 7,2, ⁴J 0,8), 7,24 тд (2H, Cz-H, ³J 7,6, ⁴J 1,2), 6,71 д (2H, C₆H₄, ³J 8,8), 6,65 д (2H, C₆H₄, ³J 9,2), 3,04 с (12H, Me₂N). Элементный анализ: вычислено для C₃₈H₃₃N₅ (559,702): С 81,54%; Н 5,94%; N 12,51%. Найдено: С 81,68%; Н 5,69%; N 12,63%.

Результаты и обсуждение

Синтез соединений **2–5** представлен на схеме. Исходным соединением в синтезе 2,4,6-тризамещенных пиримидинов **3–5** служил халкон **2**, полученный конденсацией 4-N,N-диметиламиноацетофенона **1** и коммерчески доступного 4-(диметиламино)бензальдегида в спиртово-щелочной среде при комнатной температуре. С целью формирования пиридинового ядра использованы два типа нуклеофилов, а именно серноокислый гуанидин и ацетат аммония. Взаимодействие первого реагента с халконом **2** в спиртово-щелочной среде позволяет получить дигидропиридин, дальнейшее окисление которого перекисью водорода приводит к синтезу 4,6-дизамещенного 2-аминопиридина **3**. Несмотря на то, что аминогруппа, находящаяся во 2-м положении пиридинового кольца, менее активна по отношению к нуклеофильным атакам по сравнению с карбоциклическими ароматическими аминами, установлено [25], что 4,6-дизамещенные аминопиримидины с легкостью вступают в реакцию Клауссона-Кааса, характерную для первичных аминов [26]. Данная реакция представляет собой модифицированную реакцию Пааля-Кнорра, заключающуюся во взаимодействии первичного амина со скрытой формой бутандиала – диметокситетрагидрофураном (DMTHF) с образованием пиррольного цикла. Реализация данного химического превращения позволила получить 4,6-дизамещенный 2-(1*H*-пиррол-1-ил)пиридин **4**.

Стоит отметить, что замена первичной аминогруппы на пиррольное кольцо является интересным способом уменьшения силы донорного фрагмента, поскольку неподеленная электронная пара азота становится частью ароматических электронов пиррольного кольца [27]. Взаимодействием ацетата аммония с халконом **2** и 4-(9*H*-карбазол-9-ил)бензальдегидом в среде ДМФА в присутствии каталитического количества трифторметансульфоновой кислоты получен 2,4,6-тризамещенный пиридин **5**. Выбор электронодонорного 4-(9*H*-карбазол-9-ил)фенильного заместителя во 2-м положении диазинового цикла определен тем, что материалы, созданные на основе карбазолсодержащих соединений, характеризуются хорошими дырочно-транспортными свойствами [28],

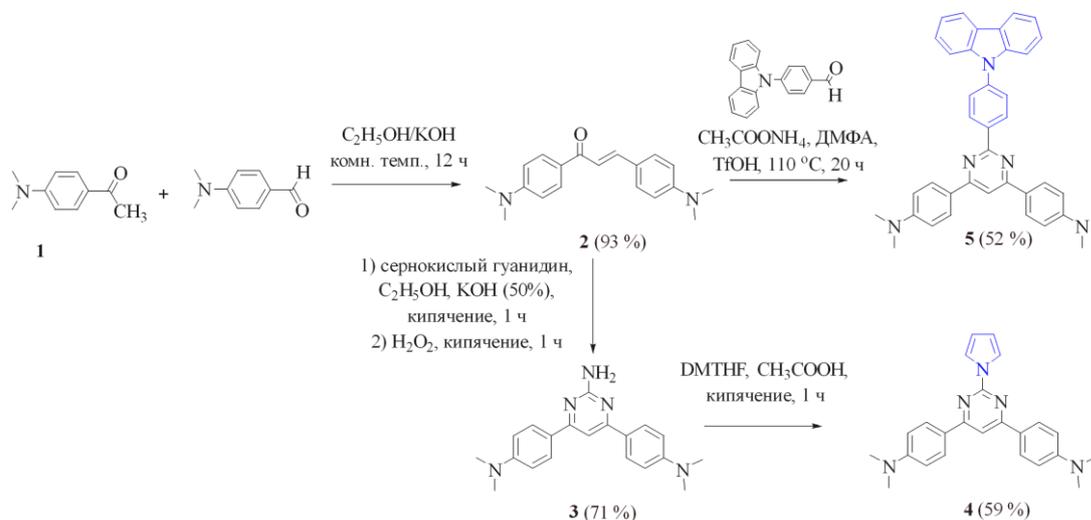


Схема. Синтез 2,4,6-тризамещенных пиримидинов 3-5

интенсивной синей люминесценцией и электролюминесценцией [29], а также высокой термической стабильностью [30].

Все целевые соединения охарактеризованы методами ЯМР-спектроскопией и элементным анализом.

Для изготовления светоизлучающих диодов важным технологическим параметром является температура стеклования соединения. При низком ее значении при отжиге устройств нанесенное соединение может расстекловываться, что приведет к нарушению целостности покрытия [31]. В связи с этим были исследованы термические свойства 2,4,6-тризамещенных пиримидинов (рис. 1, 2) методом дифференциально сканирующей калориметрией (ДСК) в инертной атмосфере азота. Измерения ДСК проводились при скорости нагрева 5°C/мин. Все синтезированные соединения обладают высокой температурой стеклования. Стоит отметить, что у соединения **4** температура стеклования выше на 18°C, чем у соединения **5**, что связано с его морфологическими особенностями. В целом высокая температура стеклования позволяет качественно изготавливать устройства методом нанесения из раствора.

Для синтезированных 2,4,6-тризамещенных пиримидинов **4**, **5** зарегистрированы спектры поглощения в УФ- и видимой областях спектра, а также спектры флуоресценции. Данные исследования проведены для растворов соединений в хлороформе. Результаты работы представлены на рис. 3, 4 и в табл. 1.

Установлено, что в сравнении с исходным халконом **2** 2,4,6-тризамещенные пиримидины **4**, **5** характеризуются большими значениями квантового выхода флуоресценции, но меньшими значениями коэффициента молярного поглощения (табл. 1, рис. 3). При этом введение в структуру соединения электроноакцепторного пиримидинового ядра вместо проп-2-ен-1-онового фрагмента приводит к гипсохромному сдвигу длин волн максимумов поглощения и испускания (табл. 1, рис. 3–4).

Сравнительный анализ оптических свойств 2,4,6-тризамещенных пиримидинов **4**, **5** показал, что наличие во 2-м положении диазинового цикла 4-(9*H*-карбазол-9-ил)фенильного заместителя вместо пиррольного фрагмента приводит к значительному увеличению коэффициента молярного поглощения, при этом квантовый выход флуоресценции практически не меняется (см. табл. 1, рис. 2).

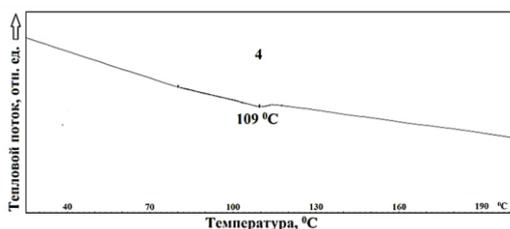


Рис. 1. ДСК термограммы 2,4,6-тризамещенного пиримидина **4**

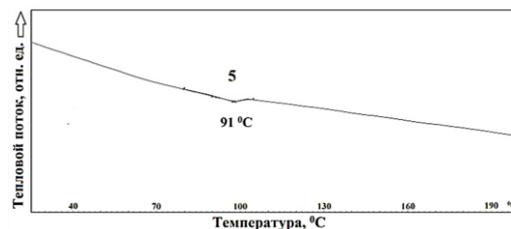


Рис. 2. ДСК термограммы 2,4,6-тризамещенного пиримидина **5**

Таблица 1

Оптические свойства халкона **2**- и 2,4,6-тризамещенных пиримидинов **4-5**

№ п/п	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}/\text{нм}$ (ϵ , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹)	$\lambda_{\text{onset}}^{\text{abs}}$, нм	$\lambda_{\max}^{\text{em}}$, нм	$\Delta\lambda$, нм (см ⁻¹)	E_g^{opt} , эВ ^a	Φ_F , % ^b
2	410 (22890)	470	490	80 (3 982)	2,64	4,9
4	380 (2780)	550	455	75 (4 338)	2,26	18,3
5	398 (8665)	468	480	82 (4 292)	2,65	12,5

^a $E_g^{\text{opt}} = 1241/\lambda_{\text{onset}}$; ^bквантовый выход флуоресценции определен относительно 3-аминофталимида в EtOH, используемого в качестве стандарта ($\phi = 60\%$), длина волны возбуждения 370 нм^[32]

Для 2,4,6-тризамещенного пиримидина **5** наблюдается bathochromный сдвиг длин волн максимумов поглощения и испускания в сравнении с пиримидином **4** (рис. 3, 4). При этом стоит отметить, что наименьшим значением ширины запрещенной зоны характеризуется пиримидин **4**, содержащий во 2-м положении диазинового цикла пиррольный фрагмент.

Электрохимические свойства синтезированных соединений **2**, **4**, **5** исследованы методом циклической вольтамперометрии (ЦВА), в качестве среды использована смесь ацетонитрила и дихлорметана в соотношении 9:1 (рис. 5–7 и табл. 2). На основании полученных данных выполнен расчет энергии граничных орбиталей (НОМО, LUMO). Для оценки энергетических уровней НОМО и LUMO определялись потенциалы начала окисления (E_{ox}^{onset}).

Для вычисления были использованы формулы (1) и (2):

$$E_{НОМО} = -(E_{ox}^{onset} \text{ versus Ag/AgCl} - E_{Fc \text{ versus Ag}} + 4,8), \quad (1)$$

где $E_{Fc \text{ versus Ag}} = 0,25$ эВ

$$E_{LUMO} = -(E_{red}^{onset} \text{ versus Ag/AgCl} - E_{Fc \text{ versus Ag}} + 4,8), \quad (2)$$

где $E_{Fc \text{ versus Ag}} = 0,61$ эВ

Результаты измерений представлены в табл. 2. Исследованием электрохимических свойств синтезированных пиримидинов **4**, **5** установлено, что такие структуры обладают достаточно глубоким уровнем НОМО, порядка -5,5 эВ. При этом значение уровня LUMO увеличивалось при замене пиррольного фрагмента на 4-(9H-карбазол-9-ил)фенильный заместитель во 2-м положении диазинового цикла (табл. 2). Небольшим значением ширины запрещенной зоны (меньше двух) характеризуется 2-(1H-пиррол-1-ил)пиримидин **4**.

Синтезированные 2,4,6-тризамещенные пиримидины **4**, **5** содержат в своей

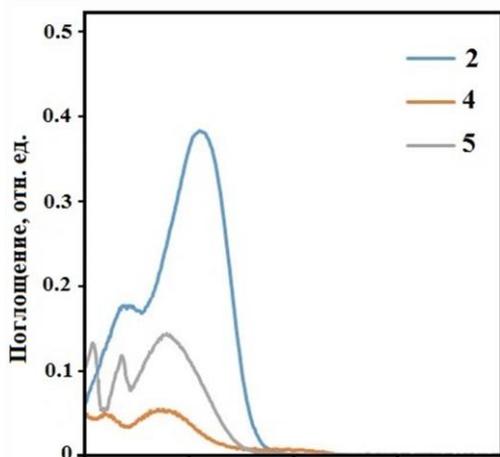


Рис. 3. Спектры поглощения растворов соединений **2**, **4**, **5** в $CHCl_3$ ($C = 2 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹)

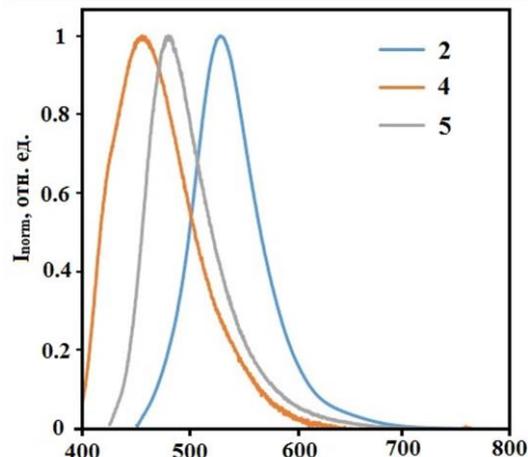


Рис. 4. Спектры испускания растворов соединений **2**, **4**, **5** в $CHCl_3$ ($C = 2 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹)

Таблица 2

Электрохимические характеристики 1,3-дизамещенного халкона **2** и 2,4,6-тризамещенных пиримидинов **4**, **5**

№	E_{ox}, B	E_{red}, B	E_{ox}^{onset}, B	E_{red}^{onset}, B	$E_{НОМО}, \text{эВ}$	$E_{LUMO}, \text{эВ}$	$E_g^{el}, \text{эВ}^a$
2	0,76	0,70	0,72	-0,76	-5,27	-3,43	1,84
	1,05	0,98					
	1,61	1,17					
4	1,21	-	0,91	-0,51	-5,46	-3,68	1,78
	1,62						
5	1,09	1,20	0,96	-0,82	-5,51	-3,37	2,14
	1,40						
	1,63						

^a $E_g^{el} = (E_{НОМО} - E_{LUMO}) \text{ эВ}$

структуре различные электроактивные фрагменты – диметиламиногруппа, карбазольный или пиррольный фрагменты. С целью установления механизма их окисления и восстановления проведен сравнительный анализ циклических вольтамперограмм синтезированных пиримидинов и их исходных соединений (рис. 5–7).

Детальный анализ электрохимического окисления исходных соединений – 4-N,N-диметиламиноацетофенона и 4-(9*H*-карбазол-9-ил)бензальдегида описан в статье [33]. Электрохимическое окисление халкона **2** сопровождается появлением на первом цикле вольтамперограммы трех обратимых пиков окисления, что свидетельствует о последовательном окислении диметиламинофенильных фрагментов. На циклической вольтамперограмме пиримидина **4** присутствует два необратимых пика окисления, относящихся к окислению диметиламиногруппы. Этот факт свидетельствует о том, что пиррольный фрагмент, расположенный при втором атоме углерода 1,3-диазинового цикла, не претерпевает электрохимического окисления.

На циклической вольтамперограмме пиримидина **5** наблюдаются три пика окисления и один пик восстановления, что соответствует электрохимическим процессам окисления диметиламиногруппы и карбазольного фрагмента.

Таким образом, синтезированы и охарактеризованы новые 2,4,6-тризамещенные пиримидины, содержащие различные электронодонорные заместители. Изучены термические, фотофизические и электрохимические свойства этих соединений. Варьирование электронодонорного фрагмента при втором атоме углерода диазинового цикла позволило установить взаимосвязь структура-свойства. Синтезированные пиримидины характеризуются высокой температурой стеклования, голубой флуоресценцией, глубоким уровнем высшей занятой молекулярной орбитали, а также узкой шириной запрещенной зоны. Настоящее исследование представляет значительный интерес, так как синтезированные производные пиримидина являются новым типом флуорофоров с синим свечением.

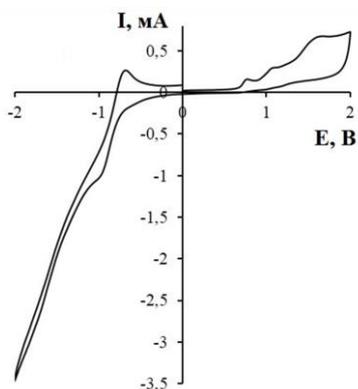


Рис. 5. Циклическая вольтамперограмма соединения **2**

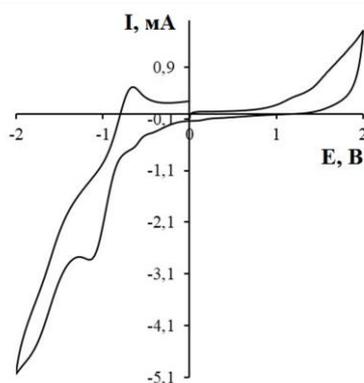


Рис. 6. Циклическая вольтамперограмма соединения **4**

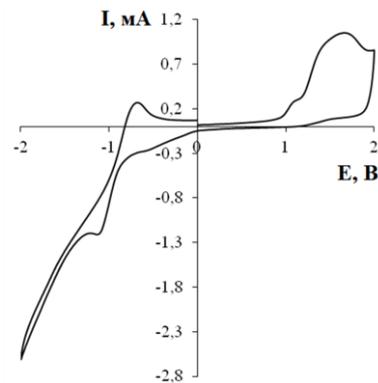


Рис. 7. Циклическая вольтамперограмма соединения **5**

Библиографический список

1. *Ubagh L., Sud S. D., Branda N. R.* Handbook of Thiophene-Based Materials: Applications in Organic Electronics and Photonics. – Chichester: Wiley, 2009. – Vol. 2. – P. 783–811.
2. *Forrest S.R., Thompson M. E.* Introduction: Organic Electronics and Optoelectronics // *Chem. Rev.* – 2007. – Vol. 107. – P. 923–925. DOI: 10.1021/cr0501590.
3. *Mishra A., Bäuerle P.* Small Molecule Organic Semiconductors on the Move: Promises for Future Solar Energy Technology // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – Vol. 51. – P. 2020–2067. DOI: 10.1002/anie.201102326.
4. *Chaurasia S., Li C.-T., Desta M. B., Ni J.-S., Lin J. T.* Benzimidazole/Pyridoimidazole-Based Organic Sensitizers for High-Performance Dye-Sensitized Solar Cells // *Chem. Asian J.* – 2017. – Vol. 12. – P. 996–1004. DOI: 10.1002/asia.201700039.

5. Wu J.-S., Cheng S.-W., Cheng Y.-J., Hsu C.-S. Donor-acceptor conjugated polymers based on multifused ladder-type arenes for organic solar cells // *Chem. Soc. Rev.* – 2015. – Vol. 44. – P. 1113–1154. DOI: 10.1039/C4CS00250D.
6. Chaskar A., Chen H.-F., Wong K.-T. Bipolar Host Materials: a Chemical Approach for Highly Efficient Electrophosphorescent Devices // *Adv. Mater.* – 2011. – Vol. 23. – P. 3876–3895. DOI: 10.1002/adma.201101848.
7. Zhang Q., Sun S., Lv X., Liu W., Zeng H., Guo R., Ye S., Leng P., Xiang S., Wang L. Manipulating the positions of CH \cdots N in acceptors of pyrimidine-pyridine hybrids for highly efficient sky-blue thermally activated delayed fluorescent OLEDs // *Mater. Chem. Front.* – 2018. – Vol. 2. – P. 2054–2062. DOI: 10.1039/C8QM00382C.
8. Ye J., Chen Z., Wang K., An F., Yuan Y., Chen W., Yang Q., Zhang X., Lee C. S. A Bipolar Transporter as an Efficient Green Fluorescent Emitter and Host for Red Phosphors in Multi- and Single-Layer Organic Light-Emitting Diodes // *Chem. Eur. J.* – 2014. – Vol. 20. – P. 13762–13769. DOI: 10.1002/chem.201402925.
9. Dalton L.R., Sullivan P.A., Bale D.H. Electric Field Poled Organic Electro-Optic Materials: State of the Art and Future Prospects // *Chem. Rev.* – 2010. – Vol. 110. – P. 25–55. DOI: 10.1021/cr9000429.
10. Wang C., Zang Y., Qin Y., Zhang Q., Sun Y., Di C., Xu W., Zhu D. Thieno[3,2-b]thiophene-Diketopyrrolopyrrole-Based Quinoidal Small Molecules: Synthesis, Characterization, Redox Behavior, and n-Channel Organic Field-Effect Transistors // *Chem. Eur. J.* – 2014. – Vol. 20. – P. 13755–13761. DOI: 10.1002/chem.201403037.
11. Cai Z., Guo Y., Yang S., Peng Q., Luo H., Liu Z., Zhang G., Liu Y., Zhang D. New Donor-Acceptor-Donor Molecules with Pechmann Dye as the Core Moiety for Solution-Processed Good-Performance Organic Field-Effect Transistors // *Chem. Mater.* – 2013. – Vol. 25. – P. 471–478. DOI: 10.1021/cm303793g.
12. Guliyev R., Coskun A., Akkaya E. U. Design Strategies for Ratiometric Chemosensors: Modulation of Excitation Energy Transfer at the Energy Donor Site // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – Vol. 131. – P. 9007–9013. DOI: 10.1021/ja902584a.
13. Liu R.-L., Lu H.-Y., Li M., Hu S.-Z., Chen C.-F. Simple, Efficient and Selective Colorimetric Sensors for Naked Eye Detection of Hg $^{2+}$, Cu $^{2+}$ and Fe $^{3+}$ // *RSC Adv.* – 2012. – Vol. 2. – P. 4415–4420. DOI: 10.1039/C2RA20385E.
14. Hansch C., Leo A., Taft R.W. A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters // *Chem. Rev.* – 1991. – Vol. 91. – P. 165–195. DOI: 10.1021/cr00002a004.
15. Wong K.T., Hsu C.C. Control of the arrangement of dipolar orientation of pyrimidine inside the conjugated backbone // *Org. Lett.* – 2001. – Vol. 3. – P. 173–175. DOI: 10.1021/ol006877k.
16. Gompper R., Mair H.J., Polborn K. Synthesis of oligo (diazaphenyls). Tailor-made fluorescent heteroaromatics and pathways to nanostructures // *Synthesis.* – 1997. – Vol. 1997. – P. 696–718. DOI: 10.1055/s-1997-1405.
17. Su S.J., Cai C., Kido J. RGB phosphorescent organic light-emitting diodes by using host materials with heterocyclic cores: effect of nitrogen atom orientations // *Chem. Mater.* – 2011. – Vol. 23. – P. 274–284. DOI: 10.1021/cm102975d.
18. Nakao K., Sasabe H., Komatsu R., Hayasaka Y., Ohsawa T., Kido, J. Significant enhancement of blue OLED performances through molecular engineering of pyrimidine-based emitter // *Adv. Opt. Mater.* – 2017. – Vol. 5. – P. 1600843. DOI: 10.1002/adom.201600843.
19. Skardziute L., Dodonova J., Voitechovicus A., Jovaisaite J., Komskis R., Voitechovicute A., Bucevicius J., Kazlauskas K., Jursenas S., Tumkevicius S. Synthesis and optical properties of the isomeric pyrimidine and carbazole derivatives: effects of polar substituents and linking topology // *Dyes Pigm.* – 2015. – Vol. 118. – P. 118–128. DOI: 10.1016/j.dyepig.2015.03.008.
20. Itami K., Yamazaki D., Yoshida J. Pyrimidine-core extended π -systems: general synthesis and interesting fluorescent properties // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 126. – P. 15396–15397. DOI: 10.1021/ja044923w.
21. Тутце Л.Ф., Айхер Т. Препаративная органическая химия: реакции и синтезы в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории: пер. с нем. – М.: Мир, 2004. – 704 с.
22. Varga L., Nagy T., Kövesdi I., Benet-Buchholz J., Dormán G., Úrge L., Darvas F. Solution-phase parallel synthesis of 4, 6-diaryl-pyrimidine-2-ylamines and 2-amino-5, 5-disubstituted-3, 5-dihydroimidazol-4-ones via a rearrangement // *Tetrahedron.* – 2003. – Vol. 59. – P. 655–662. DOI: 10.1016/S0040-4020(02)01560-0.
23. Nakazaki J., Chung I., Matsushita M. M., Sugawara T., Watanabe R., Izuoka A., Kawada Y. Design and preparation of pyrrole-based spin-polarized donors // *J. Mater. Chem.* – 2003. – Vol. 13. – P. 1011–1022. DOI: 10.1039/B211986B.

24. Ding Y., Ma R., Hider R. C., Ma Y. Acid-Catalyzed Pseudo Five-Component Annulation for a General One-Pot Synthesis of 2, 4, 6-Triaryl Pyrimidines // *Asian J. Org. Chem.* – 2020. – Vol. 9. – P. 242–246. DOI: 10.1002/ajoc.201900700.
25. Bushueva A.Yu., Abashev G.G., Shklyayeva E.V. New Pyrimidines Incorporating Thiophene and Pyrrole Moieties: Synthesis and Electrochemical Polymerization // *Mendeleev Commun.* – 2009. – Vol. 19. – P. 329–331. DOI: 10.1016/j.mencom.2009.11.012.
26. Josey A.D., Jenner E.L.J. N-Functionally Substituted Pyrroles // *Org. Chem.* – 1962. – Vol. 27. – P. 2466–2470. DOI: 10.1021/jo01054a042.
27. Audebert P., Kamada K., Matsunaga K., Ohta K. The third-order NLO properties of D- π -A molecules with changing a primary amino group into pyrrole // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – Vol. 367. – P. 62–71. DOI: 10.1016/S0009-2614(02)01575-0.
28. Yoon K.R., Byun N.M., Lee H.S. Synthesis and characterization of carbazole-based nonlinear optical polymers possessing chromophores in the main or side chains // *Synth. Met.* – 2007. – Vol. 157. – P. 603–610. DOI: 10.1016/j.synthmet.2007.04.017.
29. Palayangoda S.S., Cao X., Adhikari R.M., Neckers D.C. Carbazole-based donor-acceptor compounds: highly fluorescent organic nanoparticles // *Org. Lett.* – 2008. – Vol. 10. – P. 282–284. DOI: 10.1021/ol702666g.
30. Cho I., Kim S.H., Kim J.H., Park S., Park S.Y. Highly efficient and stable deep-blue emitting anthracene-derived molecular glass for versatile types of non-doped OLED applications // *J. Mater. Chem.* – 2012. – Vol. 22. – P. 123–129. DOI: 10.1039/C1JM14482K.
31. Slobodinyuk D.G., Slobodinyuk A.I., Shklyayeva E.V., Abashev, G.G. Synthesis and Investigation of Thermal, Optical and Electrochemical Properties of 2, 4, 6-Trisubstituted Pyrimidines // *ChemistrySelect.* – 2021. – Vol. 6. – P. 13327–13330. DOI: 10.1002/slct.202103319.
32. Borisevich N.A., Zelinsky V.V., Neporent B.S. Reports of USSR Academy of Sciences. – 1954. – Vol. XCIV. – P. 37–39.
33. Slobodinyuk D.G., Shklyayeva E.V., Abashev G.G. Electrochemical oxidation of asymmetric chalcones containing two terminal electroactive moieties // *J. Appl. Electrochem.* – 2020. – Vol. 50. – P. 757–766. DOI: 10.1007/s10800-020-01434-z.

**SYNTHESIS OF NEW D-A-D TYPE FLUOROPHERS BASED ON
ARYL(HETARYL)SUBSTITUTED PYRIMIDINES**

D.G. Slobodinyuk¹, T.E. Oshchepkova¹, G.V. Chernova¹, E.V. Shklyayeva², G.G. Abashev^{1,2}

¹*Institute of Technical Chemistry UB RAS*

²*Perm State National Research University*

For citation:

Slobodinyuk D.G., Oshchepkova T.E., Chernova G.V., Shklyayeva E.V., Abashev G.G. Synthesis of new D-A-D type fluorophers based on aryl(hetaryl)substituted pyrimidines // *Perm Federal Research Center Journal.* – 2022. – № 3. – P. 25–34. <https://doi.org/10.7242/2658-705X/2022.3.3>

New aryl(hetaryl)substituted pyrimidines were synthesized from 1,3-disubstituted chalcone obtained by aldol-crotonic condensation of 4-N,N-dimethylaminoacetophenone and 4-(dimethylamino)benzaldehyde in an alcoholic-alkaline medium at room temperature. The use of two different nucleophiles in the reaction with chalcone made it possible to obtain two new 2,4,6-trisubstituted pyrimidines containing either a 4-(9H-carbazol-9-yl)phenyl substituent or a pyrrole fragment in the second carbon position of the diazine ring. The structures of the compounds were confirmed by NMR and IR spectroscopy and elemental analysis. The thermal, optical and electrochemical properties of the synthesized pyrimidines were studied in this work. It has been proven that the compounds are characterized by a high glass transition temperature, as well as blue fluorescence. In addition, the presented structures have a narrow band gap and a deep level of the highest occupied molecular orbital.

Keywords: pyrimidine, D-A-D chromophores, fluorescence spectroscopy, cyclic voltammetry, HOMO/LUMO.

Сведения об авторах

Слободинюк Дарья Геннадьевна, кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт технической химии УрО РАН – филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН («ИТХ УрО РАН»), 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева 3; e-mail: selivanovadg@gmail.com

Ощепкова Тамара Евгеньевна, инженер, «ИТХ УрО РАН»; e-mail: osherkovatanev@mail.ru

Чернова Галина Викторовна, кандидат технических наук, ученый секретарь, «ИТХ УрО РАН»; e-mail: gali_dali@inbox.ru

Шкляева Елена Викторовна, кандидат химических наук, доцент, Пермский государственный национальный исследовательский университет (ПГНИУ), 614990, Пермь, ул. Букирева, 15; e-mail: shkelvik@gmail.com

Абашев Георгий Георгиевич, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, «ИТХ УрО РАН», ПГНИУ; e-mail: g.g.abashev@mail.ru

Материал поступил в редакцию 30.06.2022 г.