

УДК: 547.7 + 547.853.3+544.6+543.42

DOI: 10.17072/2223-1838-2019-2-171-183

Е.Д. Хамбикова¹, Е.А. Комиссарова^{1,2}, Т.В. Шаврина¹, Е.В. Шкляева¹, Г.Г. Абашев^{1,2}

¹ Пермский Государственный Национальный Исследовательский Университет, Пермь, Россия.

² Институт технической химии, Пермь, Россия

π -СОПРЯЖЕННЫЕ 4,6-ДИЗАМЕЩЕННЫЕ ПИРИМИДИНЫ НА ОСНОВЕ 2-АМИНО-4,6-ДИМЕТИЛПИРИМИДИНА: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ОПТИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Синтезирован ряд 4,6-дизамещенных 2-аминопиримидинов, содержащих протяженную цепь сопряжения, исследованы их оптические и электрохимические свойства. Показано, что соединениям свойственен положительный сольватохромизм, ацидохромизм, а также низкие значения потенциалов окисления, 2-амино-4,6-ди(2-гетарилвинил)пиримидины, включающие 1-метил-1H-пиррольный и 10-гексил-10H-фенотиазиновые фрагменты обладают низкой шириной запрещенной зоны: $E_g^{opt} = 1,75$ эВ (ТГФ) и $1,93$ эВ ($CHCl_3$); $E_g^{elc} = 1,11$ и $0,88$ эВ, соответственно

Ключевые слова: пиримидин; электронодонорные гетероциклы; электрохимическое окисление, циклическая вольтамперометрия; УФ-спектры поглощения; ширина запрещенной зоны

E.D. Khambikova¹, E.A. Komissarova^{1,2}, T.V. Shavrina¹, E.V. Shklyueva¹, G.G. Abashev^{1,2}

¹ Perm State University, Perm, Russia.

² Institute of Technical Chemistry Russian Academy of Sciences, Perm, Russia

π -CONJUGATED 4,6-DISUBSTITUTED PYRIMIDINES ON THE BASIS OF 2-AMINO-4,6-DIMETHYLAMINOPYRIMIBDINE: SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF THEIR OPTICAL AND ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS

A new set of 4,6-disubstituted 2-aminopyrimidines possessing extended π -conjugated chain has been synthesized and investigated from the point of view of optical and electrochemical properties. It has been shown that all compounds prepared exhibit positive solvatochromism, acidochromism and low values of the oxidation potentials. 2-Amino-4,6-di(2-hetarylvinyl)pyrimidines, containing 1-methyl-1H-pyrrol-2-yl and 10-hexyl-10H-phenothiazin-3-yl fragments, appear to be low bandgap chromophores: $E_g^{opt} = 1,75$ eV (THF), $1,93$ eV ($CHCl_3$); $E_g^{elc} = 1,9$ u $0,88$ eV, correspondingly

Keywords: pyrimidine; electronodonor heterocycles; electrochemical oxidation; cyclic voltammetry; UV absorption spectroscopy; forbidden bandgap

2-Аминопиримидин, содержащий во четвертом и шестом положениях метильные группы, является одним из ключевых соединений, используемых для получения π -сопряженных систем, обладающих целым рядом важных для органической электроники свойств. В структуре этого соединения присутствуют несколько активных центров, использование которых может приводить к созданию протяженной π -сопряженной системы. Во-первых, это метильные группы, которые могут выступать как метиленовые компоненты в различных реакциях конденсации [1]. Во-вторых, в этом соединении присутствует амино-группа, которая хотя и участвует в амино-имино таутомерии, но все-таки проявляет и основные свойства: вступает в реакции конденсации с алифатическими альдегидами, может быть продиазотирована [2], проалкилирована или проацилирована [3–4].

Нами накоплен большой опыт синтеза пиримидинов, замещенных во 2, 4 и 6-м положениях, при этом чаще всего во втором положении находились незамещенные и замещенные гидрокси- и меркапто-группы. Среди синтезированных соединений получены, например, полимерные 2-замещенные пиримидины [5], пиримидины, содержащие тетрагидрофульваленовые [6] или карбазольные фрагменты [7], а также несимметричные 2,4,6-тризамещенные пиримидины [8] и др. В настоящее время активно развивается направление, связанное с получением 2-амино-4,6-ди(2-арил/гетарил-винил)пиримидинов, изучением их дальнейших превращений и исследованием оптических и электрохимических свойств.

Исходный 2-амино-4,6-диметилпиримидин **1** получали конденсацией сернокислого гуанидина с ацетилацетоном, выполненной по известной методике, описанной в работе Т. А. Olugbade *et al.* [9] (схема 1).

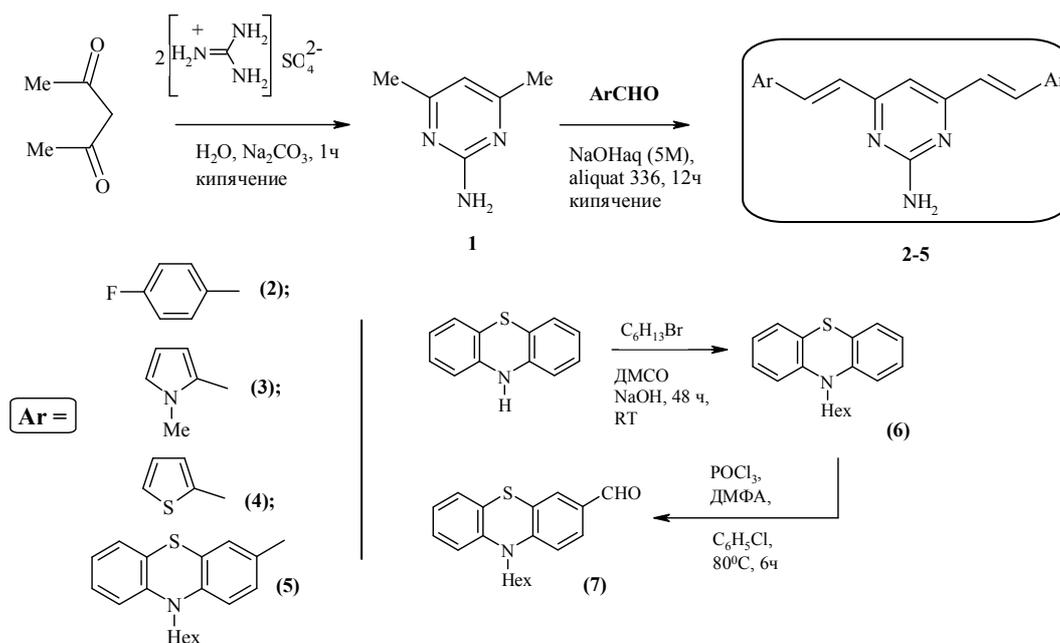


Схема 1

Конденсацией пиримидина **1** с соответствующими альдегидами в щелочной среде в присутствии катализатора межфазного переноса (Aliquat 336) [10] синтезированы 2-амино-4,6-ди[2-арил/гетарилвинил]пиримидины **2-5** (схема 1). Формилированием 10-гексил-10*H*-фенотиазина **6** предварительно был получен 10-гексил-10*H*-фенотиазин-3-карбальдегид **7**, необходимый для синтеза пиримидина **5** (схема 1) [11–12]. Целевые соединения **2-5** очищены колоночной хроматографией на силикагеле, элюент – хлористый метилен:этанол (10:0,4, v:v). Полученные пиримидины **2-5** представляют

собой твердые аморфные вещества преимущественно оранжевого и желтого цвета. Этим соединениям свойственна сильная флуоресценция как в твердом состоянии, так и в растворе, резко усиливающаяся под действием УФ-облучения. Подробно изучена растворимость одного из соединений – 2-амино-4,6-ди[2-(*N*-метилпиррол-2-ил)винил]-пиримидина **3**. Цвета полученных растворов показаны в табл. 1. Кроме того, это соединение проявляет ацидохромные свойства, характер которых приведен также в табл. 1. Подкисление выполнялось добавлением трихлоруксусной кислоты.

Таблица 1

Сольватохромизм и ацидохромизм

2-амино-4,6-ди[2-(1-метил-1*H*-пиррол-2-ил)винил]пиримидина **3***

	H ₂ O	EtOH	CH ₂ Cl ₂	Me ₂ CO	CHCl ₃	MeCN	ДМФА	C ₆ H ₅ Me	AcOEt	C ₆ H ₅ Cl
цвет раствора	1	6	7	4	7	4	3	9	3	4
цвет раствора под УФ	1	5	5+3	5+4	4	4	8	10	10	4+5
цвет раствора после H ⁺	2	7	4	4	2	2	4	7	4	7
цвет раствора после и УФ	7	4	4+5	4	4	4	4+5	4	44	4

***1** – бесцветный, **2** – красный, **3** – желтый, **4** – оранжевый, **5** – зеленый, **6** – лимонно-желтый, **7** – красно-оранжевый, **8** – ярко-зеленый, **9** – светло-оранжевый, **10** – сине-зеленый

Аналогично ведут себя соединения **2**, **4** и **5**. Следует отметить, что все полученные соединения практически нерастворимы в воде, однако растворимы в водных растворах кислот за счет образования соответствующих солей.

Исследованы оптические свойства всех полученных в работе соединений. На рис. 1–3 показаны примеры спектров поглощения соединений **2-5**, в табл. 1 суммированы данные спектров, полученных для растворов синтезированных соединений в хлороформе и

тетрагидрофуране. Наиболее длинноволновый максимум поглощения, который является результатом эффективного внутри-молекулярного переноса заряда, принадлежит 2-аминопиримидину **5**, включающему фенотиазинный фрагмент, причем эта закономерность сохраняется в спектрах, полученных для растворов этого соединения в обоих растворителях: $\lambda_{max}^{abs} = 535$ нм (CHCl₃) и 422 нм (ТГФ).

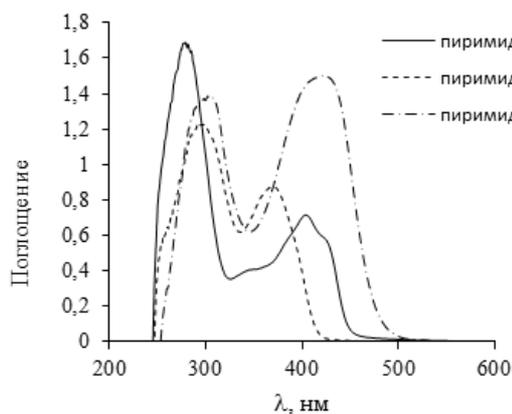


Рис. 1. УФ-спектры соединений **2, 3, 5**
(растворы в ТГФ)

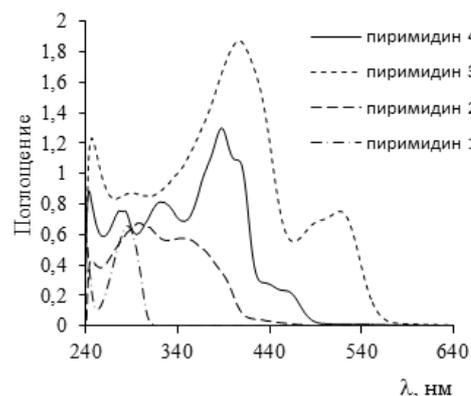


Рис. 2. УФ-спектры соединений **1–4**
(растворы в CHCl_3)

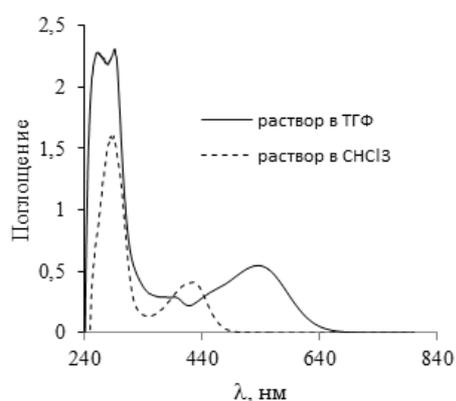


Рис. 3. УФ-спектры соединения **5**
(растворы в ТГФ и CHCl_3)

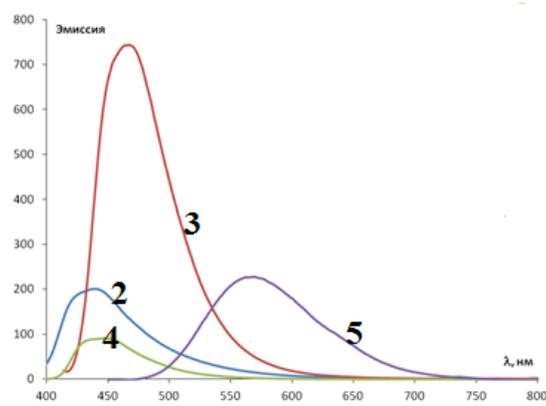


Рис. 4. Спектры флуоресценции растворов
соединений **2–5** в хлороформе

Таблица 1

Данные УФ-спектров поглощения для соединений 2-5

№	Ar	λ_{max}^{abs} , нм		λ_{onset} , нм		E_g^{opt} , эВ	
		ТГФ	CHCl_3	ТГФ	CHCl_3	ТГФ	CHCl_3
2		280, 363	292, 368	408	408	3.03	3.03
3		241, 303, 497, 517	279, 404	675	443	1.75	2.8
4		244, 287, 320, 388, 407, 437, 461	277, 320, 388, 408	485	425	2.56	2.92
5		260, 295, 395, 535	292, 422	473	647	2.62	1.92

Из табл. 1 видно, что максимумы поглощения (λ_{max}^{abs}) всех целевых продуктов, а также положение начала собственного поглощения (λ_{onset}) соединений **3** и **4** претерпевают красный сдвиг при переходе от хлороформа к тетрагидрофурану. Таким образом, в тетрагидрофуране молекулы соединений **3–5** в возбужденном состоянии являются более полярными, чем в основном состоянии. Из табл. 2, видно, что значения

параметра π^* у этих растворителей одинаковы, а вот значения относительной диэлектрической проницаемости (ϵ_r) и постоянного дипольного момента (μ) у тетрагидрофурана выше, чем соответствующие значения, найденные для хлороформа, то есть этот растворитель является более полярным, а соединения проявляют **3–5** положительный сольватохромизм.

Таблица 2

Значения параметров Камлета–Тафта для хлороформа и тетрагидрофурана [13]*

	β^a	α^b	π^{*c}	$\mu^d, 10^{30}$ Кл м	ϵ_r^e
CHCl ₃	0.00	(0.44)	0.58	4.81	3.8
ТГФ	0.00	0.00	0.58	7.58	5.8

**a-c*) константы Камлета–Тафта: β – эмпирический параметр основности растворителя как акцептора водородных связей; α – эмпирический параметр кислотности растворителя как донора водородных связей; π^* – эмпирический параметр полярности и поляризуемости растворителя (характеризует способность растворителя стабилизировать соседний заряд или диполь за счет неспецифических диэлектрических взаимодействий, отражает влияние растворителя на электронный переход π - π^*); *d*) μ – постоянный диполь молекулы в кулон-метрах; *e*) ϵ_r – относительная диэлектрическая проницаемость (диэлектрическая постоянная) чистой жидкости при 25⁰С

Для растворов соединений в хлороформе получены спектры флуоресценции, сравнение этих спектров приведено на рис. 4. Видно, что наиболее длинноволновым максимумом излучения обладает фенотиазин-содержащий пиримидин, для которого $\lambda_{max}^{abs} = 422$ нм, $\lambda_{max}^{em} = 563$ нм, а сдвиг Стокса (\square) составил 141 нм.

Электрохимические свойства всех полученных соединений **2–5** исследовались методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Измерения выполнены с использованием разных фоновых электролитов – тетраэтиламмоний перхлората (C₂H₅)₄NClO₄

и перхлората лития LiClO₄ среде ацетонитрила CH₃CN. В качестве рабочих электродов (WE) использовались стеклоуглеродный электрод и ГТО-электрод (стеклянная пластинка, покрытая слоем прозрачного проводящего слоя смешанного индий-олово оксида). Электродом сравнения (RE) служил хлорсеребряный электрод (ЭВЛ-1М4), вспомогательным электродом (SE) – платиновый электрод (ЭРЛ-02).

На рис. 5 показаны изменения характера цикловольтамперометрических кривых, наблюдаемые при смене электролита в случае

электрохимического окисления 2-амино-4,6-ди[2-(N-метилпиррол-2-ил)винил]-пиримидина **3**. Результаты проведенных измерений показали, что при замене фонового электролита на перхлорат лития не происходят

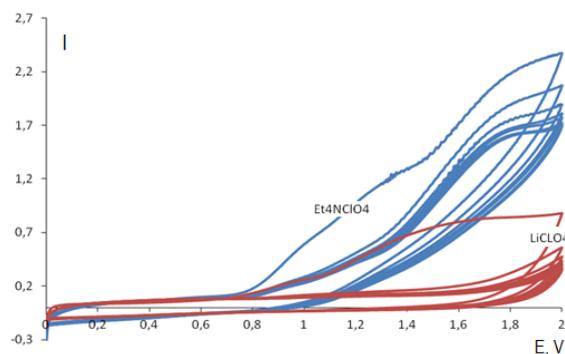


Рис. 5 Сравнение ЦВА-соединения **3**, полученных при использовании разных фоновых электролитов (Et_4NClO_4 и LiClO_4): CH_3CN , $V_{\text{scan}} 100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$, WE: стеклоуглерод, SE: Pt, RE: Ag|AgCl.

Из данных проведенных электрохимических измерений следует, что наиболее легко окисляется соединение **5**, включающее фенотиазиновый фрагмент. При его окислении с использованием ИТО электрода как рабочего электрода на его поверхности образуется достаточно плотная окрашенная в светло-зеленый цвет пленка. Обычно для электрохимического окисления фенотиазин-содержащих соединений характерно наличие двух обратимых пиков окисления [14], первый из которых соответствует образованию катион-радикала, последующий – образованию дикатиона димера, который может формироваться как за счет образования связи углерод-углерод (C3-C3'), так и за счет образования связи углерод-азот (амино-группы). В нашем случае первый цикл ЦВА пиримидина **5** показывает два обратимых пика

изменение величин потенциалов окисления, при использовании тетраэтиламмоний перхлората интенсивность тока выше, и легче протекают процессы полимеризации.

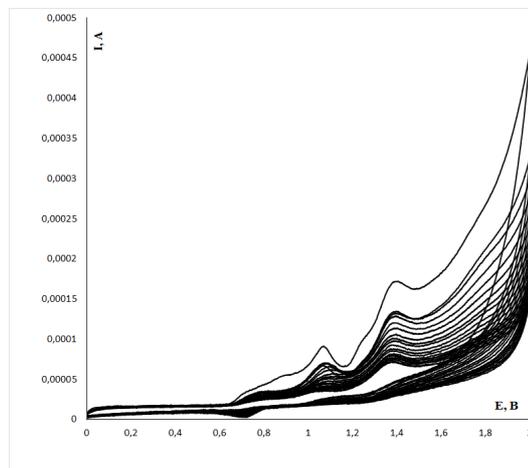


Рис. 6. ЦВА-соединения **5**. WE: ИТО, SE: Pt, RE: Ag|AgCl, Et_4NClO_4 , 20с, $V_{\text{scan}} 100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$, CH_3CN

окисления: первый потенциал окисления E_1^{ox} , соответствующий образованию катион-радикала, составляет 1.06 В, при этом соответствующий потенциал восстановления (E_1^{red}) равен 0.98 В, дикатион возникает при потенциале окисления (E_2^{ox}) около 1.40 В, соответствующий ему пик восстановления (E_2^{red}) характеризует потенциал, при котором происходит образование дикатиона – 1.28 В. Интересно, что на втором цикле на соответствующей ему кривой ЦВА появляется третий пик окисления, для которого $E_3^{ox} = 0.75$ В, $E_3^{red} = 0.72$ В. Скорее всего, появление таких максимумов соответствует дальнейшему окислению полученного димера, которые, как указывают в литературе [15], образует катион-радикал при более низких значениях потенциала, чем исходные мономеры. Началу

процесса окисления (E_{onset}^{ox}) соответствует потенциал, равный 0.67 В. Для оценки НОМО и LUMO энергетических уровней и расчета электрохимической ширины запрещенной зоны (E_g^{el}), характеризующей переход электронов из валентной зоны в зону проводимости, была снята вольтамперограмма в области (-2В + 2В) соединений 2–5. Для определения значений этих величин были использованы формулы [16]: $E_{НОМО, CV} = -(E_{onset}^{ox} vs Ag/AgCl - E_{Fc} vs AgCl + 4.8) eV$; $E_{Fc} vs AgCl = +0.41 V$; $E_{LUMO, CV} = -(E_{onset}^{red} vs Ag/AgCl - E_{Fc} vs AgCl + 4.8) eV$; $E_g^{el} = E_{НОМО, CV} - E_{LUMO, CV}$. Для соединения 5 найдено, что $E_{onset}^{ox} = 0.67$ В, а $E_{onset}^{red} = -0.21$ В, таким образом, $E_{НОМО} = -5.06$ В, $E_{LUMO} = -4.18$ В, получается, что электрохимическая величина запрещенной зоны составляет всего 0,88 эВ.

Экспериментальная часть

Спектры 1H , ^{13}C ЯМР зарегистрированы на спектрометре Bruker AvanceNeo III HD (400 МГц) с использованием ТМС в качестве внутреннего стандарта. ИК-спектры зарегистрированы на спектрометре SpectrumTwo FTIR (PerkinElmer). Спектры флуоресценции записаны на спектрофлуорофотометре «Shimadzu RF-5301рс». Размер кюветы – 10x10 мм, концентрация растворов – 10^{-6} – 10^{-5} моль/л. УФ-спектры сняты на приборе «UV- 2600 UV-VIS спектрофотометр Shimadzu», концентрация растворов – 10^{-5} моль/л. Данные полученных спектров обрабатывались в программах UV Probe 2.42 и Panorama 3.1 Fluorescence, построение кривых выполнялось с использованием Microsoft Excel (2007, 2013).

Ход реакций и чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Sorbfil, разделение смесей, очистку целевых продуктов проводили на колонке, заполненной силикагелем (Lancaster, Silica gel 60, 0.060-0.2 mm) с применением подобранных с помощью ТСХ элюентов. Электрохимические исследования выполнены на потенциостате «Potentiostat/Galvanostat/ZRA Interface 1000» в стандартной трехэлектродной ячейке с использованием ИТО-электрода или хлорсеребряного электрода в качестве рабочих электродов, вспомогательный электрод – платиновая проволока (ЭРЛ-02), электрод сравнения – хлорсеребряный электрод (ЭВЛ-1М4), температура измерений – комнатная. ИТО электрод – стеклянные пластинки, покрытые с одной стороны проводящим индий-олово оксидным слоем (ИТО) с $R_s = 8$ – 12 Ом, фирмы Aldrich. Растворитель – CH_3CN ; соли $(C_2H_5)_4N^+ClO_4^-$ и $LiClO_4$ использовались как фоновые электролиты; $C_{фон} = 0.1$ моль/л, $C_{в-ва} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, скорость изменения потенциала (V_{scan}) = 100 мВ/с. Данные циклических вольтамперограмм обработаны в программе «Gammy Instruments Framework Date Acquisition Version 6.25», построение кривых выполнено с использованием Microsoft Excel (2007, 2013). Купленные альдегиды (тиофен-2-карбальдегид, 4-фторбензальдегид, N-метилпиррол-2-карбальдегид) использовались без дополнительной очистки.

2-Амино-4, 6-диметилпиримидин (1) [9].

К раствору сульфата гуанидина (8 г, 0.074 моль) и карбоната натрия (16.8 г, 0.16 моль) в 50 мл воды добавляли 15 мл ацетилацетона (11.62 г, 0.12 моль), полученную реакционную

массу перемешивали при кипячении в течение 1 ч, после чего охлаждали и выливали в воду со льдом, выпавший осадок отфильтровывали, при необходимости очищали перекристаллизацией из минимального количества метанола. Было получено вещество кристаллическое белого цвета. Выход: 42,4 %. $T_{пл}=162-164^{\circ}\text{C}$. ИК-спектр (вм; ν , см^{-1}): 3139, 3309, 3402 (NH_2). ^1H ЯМР (CDCl_3 ; δ , м.д.): 2.33 с (6H, 2 CH_3); 5.43 уш.с (2H, NH_2); 6.40 с (1H, пиримидин). УФ (CHCl_3 ; \square_{max} , нм): 241, 285. Соответствует литературным данным [9].

Общая методика синтеза 2-амино-4,6-ди[2-(R)винил]пиримидинов (2-5). Смесь 2-амино-4,6-диметилпиримидина **1** (1.23 г, 0.01 моль), соответствующего альдегида (0.022 моль) и катализатора Aliquat 336 (0.4 г, 0.45 мл, 0.001 моль) в 50 мл 5М р-ра NaOH кипятили с обратным холодильником в течение 12 ч, после чего охлаждали, выливали в лед и многократно экстрагировали хлористым метиленом, растворитель отгоняли, остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле, элюент – смесь хлористого метилена и этанола (10:0.4, v/v).

Амино-4,6-ди[2-(4-фторфенил)винил]-пиримидин (2). Кристаллическое вещество желтого цвета. Выход: 76.1 %. $T_{пл}=156-165^{\circ}\text{C}$. ИК-спектр (ваз. масло; ν , см^{-1}): 3312 (NH_2), 3502 (NH_2). ^1H ЯМР (CDCl_3 ; δ , м.д.; J , Гц): 5.04, 5.15 с (2H, NH_2); 6.71 с (1H, Pyrim); 6.83 д.д (2H, 2 $\text{HC}=\text{C}$, $J_1=15.9$, $J_2 = 3.3$); 7.08 т (4H, 2 Ph, $J_1=8.4$); 7.56 д.т (4H, 2Ph, $J_1=9.0$, $J_2=3.9$); 7.77 д.д (2H, 2 $\text{HC}=\text{C}$, $J_1=15.9$, $J_2 = 3.3$). УФ (CHCl_3 ; \square_{max} , нм; ϵ , $\text{M}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$): 280 (38533), 363 (14660). УФ (ТГФ; \square_{max} , нм; ϵ , $\text{M}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$): 292 (19420), 368 (12702). Флуоресценция (ТГФ; λ_{max} , нм): 440.

2-Амино-4,6-ди[2-(N-метилпиррол-2-ил)винил]пиримидин (3). Твердое вещество оранжевого цвета. Выход: 63 %. $T_{пл} = 190-195^{\circ}\text{C}$. ИК-спектр (ваз. масло; ν , см^{-1}): 3176, 3331, 3442 (NH_2). ^1H ЯМР (DMSO-d_6 ; δ , м.д.; J , Гц): 3.71 с (3H, CH_3); 6.08 т (2H, 2Pyr, $J=4.1$); 6,57 д.д (2H, Pyr, $J_1 = 4.3$ $J_2 = 0.9$); 6.63 и 6.68 д (2H, 2 $\text{HC}=\text{C}$, $J = 15.6$); 6.75 с (1H, Pyrim); 6.88 д.д (2H, Pyr, $J_1 = 4.3$ $J_2 = 0.9$); 7.62 и 7.67 д (2H, $\text{CH}=\text{C}$, $J = 15.6$). УФ (CHCl_3 ; \square_{max} , нм; ϵ , $\text{M}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$): 241 (7571), 303 (4503), 497 (13426), 517 (13313), 645 (591), УФ (ТГФ; \square_{max} , нм; ϵ , $\text{M}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$): 404 (14068), 279 (26455). Флуоресценция (ТГФ; λ_{max} , нм): 466.

2-Амино-4,6-ди[2-(тиофен-2-ил)винил]-пиримидин (4). Твердое вещество желтого цвета. Выход: 80 % $T_{пл} = 226-229^{\circ}\text{C}$. ИК-спектр (ваз. масло; ν , см^{-1}): 3177, 3308, 3481 (NH_2). ^1H ЯМР (CDCl_3 ; δ , м.д.; J , Гц): 4.95с (2H, NH_2); 6.62 с (1H, Pyrim); 6.71 и 6.76 д (2H, 2 $\text{HC}=\text{C}$, $J = 15.6$); 7.04 т.д (2H, 2Th, $J_1 = 4.2$, $J = 1.5$); 7.20 д (2H, 2Th, $J = 3.6$); 7.29 уш.д (2H, Th, $J = 4.5$); 7.86 и 6.92 д (2H, 2 $\text{HC}=\text{C}$, $J = 15.9$). УФ (CHCl_3 ; λ_{max} , нм; ϵ , $\text{M}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$): 244 (17397), 287 (19586), 320 (24964), 388 (44290), 407 (38874), 437 (21255), 461 (21255). УФ (ТГФ; \square_{max} , нм; ϵ , $\text{M}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$): 277 (27367), 320 (17313), 388 (19500), 408 (15248). Флуоресценция (ТГФ; λ_{max} , нм): 442.

2-Амино-4,6-ди[2-(N-гексилфенотиазин-8-ил)винил]пиримидин (5). Твердое вещество оранжевого цвета. Выход: 74 %. ИК-спектр (ваз. масло; ν , см^{-1}): 3169, 3318, 3480 (NH_2), ^1H ЯМР (CDCl_3 ; δ , м.д.; J , Гц): 0.89 т (6H, 2 CH_3 , $J = 5.53$); 1.33-1.27 м (8H, 4 CH_2 , -N- CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3), 1.46 м (4H, 2 CH_2 , -N- CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3); 1.82 м (4H, 2 CH_2 , -N-

CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃); 3.88 м (4Н, 2СН₂, -N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃); 6.23 уш.с (2Н, NH₂); 6.45-6.86 м (6Н, PhTz + 1Н Pyrim); 7.12 д (4Н, 2PhTz, $J = 9.3$); 7.37 м (2Н, 2PhTz); 7.54 м (2Н, 2HC=); 7.71 м (2Н, 2HC=); 7.9 уш.с (2Н, 2PhTz). УФ (СНCl₃; \square_{\max} , нм; ϵ , М⁻¹·см⁻¹): 260 (78942), 295 (77391), 395 (13855), 535 (26720). УФ (ТГФ; \square_{\max} , нм; ϵ , М⁻¹·см⁻¹): 292 (46290), 422 (37898). Флуоресценция (ТГФ; λ_{\max} , нм): 563.

10-Гексил-10Н-фенотиазин (6) [11]. К раствору фенотиазина (3.9 г, 0.02 моль) в 50 мл ДМСО добавляли NaOH (8 г, 0.20 моль), приливали н-гексилбромид (6.6 г, 5.7 мл, 0.04 моль), перемешивали в течение 12 ч, после чего реакционную массу выливали в воду. Органическую фазу экстрагировали СH₂Cl₂, растворитель отгоняли. Остаток хроматографировали, элюент ацетон – гексан (1:1), продукт – светлая густая жидкость. 10-Гексил-10Н-фенотиазин: ¹Н ЯМР (CDCl₃, δ , м.д., J, Гц): 0.82 т (3Н, СН₃, $J = 7.2$), 1.23 м (6Н, СН₂), 1.72 м (2Н, СН₂), 3.72 т (2Н, NCH₂, $J = 6,9$), 6.78 м (4Н, Ar), 7.06 м (4Н, Ar). Соответствует литературным данным [11].

10-Гексил-10Н-фенотиазин-3-карб-альдегид (7) [12]. К раствору N-гексилфенотиазина **6** (5.6 г, 0.02 моль) и ДМФА (1.9 г, 2 мл, 0.026 моль) в дихлорэтано (40мл) при перемешивании прикапывали POCl₃ (6.13 г, 3.73 мл, 0.04 моль).

Реакционную массу кипятили в течение 5 ч. Затем охлажденную до комнатной температуры смесь выливали в 200 мл воды и экстрагировали продукт СH₂Cl₂. Органические слои объединяли и промывали водой, растворитель упаривали, остаток очищали колоночной хроматографией. Выход: 58 %, продукт – твердое аморфное вещество желтого цвета. ¹Н ЯМР (CDCl₃; δ , м.д.; J, Гц): 0.86 т (3Н, СН₃, $J = 7.2$), 1.31 м (6Н, СН₂), 1.79 м (2Н, СН₂), 3.86 м (2Н, NCH₂), 7.16-7.5 м (2Н, Ar), 7.96д.д (2Н, Ar, $J = 7.2$), 8.1 с (2Н, Ar), 8.55 с (1Н, Ar), 10.05 с (1Н, CHO). Соответствует литературным данным [12, 17].

Выводы

В результате нами синтезирован ряд 2-амино-4,6-ди(2-арилвинил)пиримидинов, содержащих протяженную цепь сопряжения, исследованы их оптические и электрохимические свойства. Показано, что соединениям свойственен положительный сольватохромизм, ацидохромизм, а также низкие значения потенциалов окисления. 2-амино-4,6-ди(2-гетарилвинил)пиримидины, включающие 1-метил-1Н-пиррольный (**3**) и 10-гексил-10Н-фенотипзиновые (**5**) фрагменты обладают низкой шириной запрещенной зоны, **3**: $E_g^{opt} = 1,75$ эВ (ТГФ), $E_g^{elc} = 1,11$; **5**: $E_g^{opt} = 1,92$ эВ (СНCl₃); $E_g^{elc} = 0,88$ эВ, соответственно.

Библиографический список

1. *Hadad C., Achelle S., García-Martínez J.C., Rodríguez-Lopez J.* 4-Arylvinyl-2,6-di(pyridin-2-yl)pyrimidines: Synthesis and Optical Properties // *Journal of Organic Chemistry*. 2011. Vol. 76. P. 3837–3845.
2. *Vulpeş D., Chiriac A.* Synthesis and Spectroscopic Properties of New Pyrimidinic Azo-Dyes // *Annals of West University of Timisoara. Series of Chemistry*. 2009. Vol. 18. P. 53–60.
3. *Mamtimin X., Aikebaierjiang A., Alifujiang M., et al.* Synthesis, characterization and acidochromism of Poly (2-N,N-dimethylamino-4,6-Bis (2-thienyl)-pyrimidine) // *Journal of Polymer Research*. 2011. Vol. 1, P. 105–109.
4. *Theodorou V., Gogou M., Giannousi A., Skobridis K.* Insights into the N,N-diacylation reaction of 2-aminopyrimidines and deactivated anilines: an alternative N-monoacylation reaction // *Arkivoc*. 2014. P. 11–23.
5. *Е.А. Комиссарова, И.В. Лунегов, О.А. Майорова, и др.* Синтез и исследование новых поли(ариленивиниленов), включающих 2-замещенные пиримидиновые фрагменты // *Изв. АН, Серия хим.*, 2016, 65(9), 2291–2298
6. *Комиссарова Е.А., Лунегов И.В., Майорова О.А., и др.* Синтез 2-алкокси-4,6-ди(2-фенилвинил) пиримидинов, содержащих терминальные ТТФ-фрагменты // *Бутлееровские сообщения*. 2015. Вып. 42, № 4. С. 55–60.
7. *Komissarova E.A., Lunegov I.V., Shklyayeva E.V., Abashev G.G.* Synthesis of novel pyrimidine derivatives of D-[π]-D type containing heterocycles and TTF moieties // 3rd International Fall School “Organic Electronics” (IFSOE-2016), 17–23 Sept. 2016, M. P. 82.
8. *E.A. Komissarova, E.A. Sosnin, E.V. Shklyayeva, et al.* Synthesis of novel Y-shaped asymmetrical conjugated 2,4,6-trisubstituted pyrimidines and investigation of their optical and electrochemical properties // *Arkivoc*. 2017. P. 105–120.
9. *Olugbade T.A., Usifoh C.O., Oluwadiya J.O., Reisch J.* The reaction of amines with isoflavones. 2. Formation of phenolic sulfoamidopyrimidines // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. 1990. Vol. 2, № 6. P. 1727–1728.
10. *Liu B., Hu X.L., Liu J., et al.* Synthesis and photophysical properties of novel pyrimidine-based two-photon absorption chromophores. // *Tetrahedron*. 2007. Vol. 48. P. 5958–596.
11. *Cho N.S., Park J.H., Lee S.K., et al.* Saturated and Efficient Red Light-Emitting Fluorene-Based Alternating Polymers Containing Phenothiazine Derivatives // *Macromolecules*. 2006. Vol. 39, № 1. P. 177–183.
12. *Zou Y., Wu W., Sang G., et al.* Polythiophene Derivative with Phenothiazine–Vinylene Conjugated Side Chain: Synthesis and Its Application in Field-Effect Transistors // *Macromolecules*. 2007. Vol. 40. № 20. P. 7231–7237.
13. *Райхардт К.* Растворители и эффекты среды в органической химии, М.: Мир, 1991, С. 763.
14. *Šulcová N., Nêmec I., Waisser K., Kies H.L.* Study of the Electrochemical Oxidation of Phenothiazine Derivatives in Acetonitrile Medium: The Effect of the Structure on the

Voltammetric Behavior // *Microchemical Journal*. 1980. Vol. 25, №. 4. P. 551–566.

15. Pluczyk S., Zassowski P., Quinton C., et al. The influence of the linker on electrochemical and spectroelectrochemical properties of donor-acceptor-donor triphenylamine-s-tetrazine derivatives // *Electrochimica Acta*. 2016. Vol. 216, №. P. 160–170.
16. He Y., Qi Z., Yu J., et al. Synthesis, characterization, and optical properties of a novel alternating 3-dodecyloxythiophene-copolyridine copolymer // *Polymer Bulletin*. 2009. Vol. 62. P. 139–149.
17. Li K.-C., Hsu Y.-C., Lin J.-T., et al. Novel Narrow-Band-Gap Conjugated Copolymers Containing Phenothiazine-Arylcyanovinyl Units for Organic Photovoltaic Cell Applications // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. 2008. Vol. 46, №. 13. P. 4285–4301.

References

1. Hadad C., Achelle S., García-Martínez J.C., Rodríguez-Lopez J. (2011), “4-Arylvinyl-2,6-di(pyridin-2-yl)pyrimidines: Synthesis and Optical Properties”, *Journal of Organic Chemistry*. Vol. 76, no. pp.3837-3845.
2. Vulpeş D., Chiriac A. (2009), “Synthesis and Spectroscopic Properties of New Pyrimidinic Azo-Dyes”, *Annals of West University of Timisoara. Series of Chemistry*. Vol.18, no. 1. pp. 53-60.
3. Mamtimin X., Aikebaierjiang A., Alifujiang M., Tuerxun T., Kurban Z., Sun W. F., Nurulla I. (2011), Synthesis, characterization and acidochromism of Poly (2-N,N-dimethylamino-4,6-Bis (2-thienyl)-pyrimidine), *Journal of Polymer Research*. Vol. 1, no. 1. pp. 105-109.
4. Theodorou V., Gogou M., Giannousi A., Skobridis K. (2014), “Insights into the N,N-diacylation reaction of 2-aminopyrimidines and deactivated anilines: an alternative N-monoacylation reaction”, *Arkivoc*. no. iv. pp. 11-23.
5. Komissarova E.A., Lunegov I.V., Mayorova O.A., Shklyayeva E.V., Abashev G.G. (2016), “Synthesis and investigation of poly(arylenevinylene)s, containing 2-substituted pyrimidine fragments”, *Russian Chemical Bulletin*. Vol. 65, no. 9. 2291-2298.
6. Komissarova E.A., Lunegov I.V., Mayorova O.A., Shklyayeva E.V., Abashev G.G. (2015), “Synthesis of 2-alkoxy-4,6-di(2-phenylvinyl)pyrimidines, containing terminal TTF-fragments”, *Butlerov Communications*. Vol. 42, no 4. pp. 55-60 (In Rus.).
7. Komissarova E.A., Lunegov I.V., Shklyayeva E.V., Abashev G.G. (2016), “Synthesis of novel pyrimidine derivatives of D-[π]-D type containing heterocycles and TTF moieties”, *Proceedings of the 3rd International Fall School “Organic Electronics” (IFSOE-2016)*, 17-23 Sept. 2016, Moscow. p. 82.
8. Komissarova E.A., Sosnin E.A., Shklyayeva E.V., Osorgina I.V., Abashev G.G. (2017), “Synthesis of novel Y-shaped asymmetrical conjugated 2,4,6-trisubstituted pyrimidines and investigation of their optical and electrochemical properties”, *Arkivoc*. no. iii. pp. 105-120.
9. Olugbade T.A., Usifoh C.O., Oluwadiya J.O., Reisch J. (1990), “The reaction of amines with isoflavones. 2. Formation of phenolic

- sulfoamidopyrimidines”, *Journal of Heterocyclic Chemistry*. Vol.2, no 6. pp. 1727-1728.
- 10.Liu B., Hu X.L., Liu J., Zhao Y.D., Huang Z.L. (2007), “Synthesis and photophysical properties of novel pyrimidine-based two-photon absorption chromophores”, *Tetrahedron*. Vol.48. pp. 5958–5962.
- 11.Cho N.S., Park J.H., Lee S.K., Lee J., Shim H.K. (2006), “Saturated and Efficient Red Light-Emitting Fluorene-Based Alternating Polymers Containing Phenothiazine Derivatives”, *Macromolecules*. Vol. 39, no 1. pp.177-183.
- 12.Zou Y., Wu W., Sang G., Yang Y., Liu Y., Li Y. (2007), “Polythiophene Derivative with Phenothiazine–Vinylene Conjugated Side Chain: Synthesis and Its Application in Field-Effect Transistors”, *Macromolecules*. Vol. 40. No 20. pp. 7231-7237.
- 13.Reichardt C., T. Welton (1991), “Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry”, VCH, 2nd Ed. P.763.
- 14.Šulcová N., Nêmec I., Waisser K., Kies H.L. (1980), “Study of the Electrochemical Oxidation of Phenothiazine Derivatives in Acetonitrile Medium: The Effect of the Structure on the Voltammetric Behavior”, *Microchemical Journal*. Vol. 25, no. 4. pp. 551–566.
- 15.Pluczyk S., Zassowski P., Quinton C., Audebert P., Alain Rizzo V., Lapkowski M. (2016), “The influence of the linker on electrochemical and spectroelectrochemical properties of donor-acceptor-donor triphenylamine-s-tetrazine derivatives”, *Electrochimica Acta*. Vol. 216, no. pp. 160–170.
- 16.He Y., Qi Z., Yu J., Wang X., Wie B., Sun Y. (2009), “Synthesis, characterization, and optical properties of a novel alternating 3-dodecyloxythiophene-co-pyridine copolymer”, *Polymer Bulletin*. Vol. 62. pp. 139-149.
- 17.Li K.-C., Hsu Y.-C., Lin J.-T., Yang C.-C., Wei K.-H., Lin H.-C. (2008), “Novel Narrow-Band-Gap Conjugated Copolymers Containing Phenothiazine-Arylcyanovinyl Units for Organic Photovoltaic Cell Applications”, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. 2008. Vol.46, no. 13. pp. 4285-4301

Об авторах

Хамбикова Евгения Денисовна,
бакалавр
кафедра органической химии
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Комиссарова Екатерина Андреевна,
инженер
кафедра радиоэлектроники физики
и защиты информации
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

About authors

Khambikova Evgeniya Denisovna,
Bachelor
Department of Organic Chemistry
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990

Komissarova Ekaterina Andreevna,
engineer
Department of Radioelectronics
and Protection of Information
Perm State University,
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990

Институт технической химии
Уральского отделения
Российской академии наук
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3
Ekaterina.komva@gmail.com

Postgraduate
Institute of Technical Chemistry
Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
3, Academic Korolev st., Perm, Russia
Ekaterina.komva@gmail.com

Шаврина Татьяна Владимировна,
старший преподаватель
кафедра органической химии
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Shavrina Tatyana Vladimirovna,
Senior lecture
Department of Organic Chemistry
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990

Шкляева Елена Викторовна,
кандидат химических наук, доцент,
зав. лабораторией ОПП
кафедра органической химии
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
EV_Shklyaeva@psu.ru

Shklyaeva Elena Victorovna,
Candidate of Chemistry
Associate professor, Head of a Lab
Department of Organic Chemistry
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
EV_Shklyaeva@psu.ru

Абашев Георгий Георгиевич,
доктор химических наук, профессор
кафедра органической химии
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Abashev Georgii Georgievich,
Doctor of Chemistry, Professor
Department of Organic Chemistry
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990

ведущий научный сотрудник
Институт технической химии Уральского
отделения Российской академии наук
614013, Пермь, ул. Академика Королева, 3
gabashev@psu.ru

Leading research fellow
Institute of Technical Chemistry Ural Branch of
the Russian Academy of Sciences,
3, Academic Korolev st., Perm, Russia
gabashev@psu.ru

Информация для цитирования

Е.Д. Хамбикова, Е.А. Комиссарова, Т.В. Шаврина, Е.В. Шкляева, Г.Г. Абашев. π -сопряженные 4,6-дизамещенные пиримидины на основе 2-амино-4,6-диметилпиримидина: синтез и исследование их оптических и электрохимических характеристик // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, вып. 2. С. 171–183. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-2-171-183.

E.D. Khambikova, E.A. Komissarova, T.V. Shavrina, E.V. Shklyaeva, G.G. Abashev. π -sopriazhennyye 4,6-dizameshchennyye pirimidiny na osnove 2-amino-4,6-dimetilpirimidina: sintez i issledovanie ikh opticheskikh i elektrokhimicheskikh kharakteristik [π -conjugated 4,6-disubstituted pyrimidines on the basis of 2-amino-4,6-dimethylaminopyrimidine: synthesis and investigation of their optical and electrochemical characteristics] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2019. Vol. 9. Issue 2. P. 171–183 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2019-2-171-183.