

УДК 547.853 + 543.421/.424

DOI 10.17072/2223-1838-2021-2-139-153

Е.С. Драчева³, Т.В. Шаврина¹, Е.В. Шкляева¹, Г. Г. Абашев^{1,2}¹Пермский государственный национальный исследовательский университет», Пермь, Россия²«Институт технической химии УрО РАН» – филиал ФГБУН ПФИЦ УрО РАН, Пермь, Россия³Пермская Лаборатория судебной экспертизы Минюста России, Пермь, Россия

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ 4-ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРИМИДИНОВ- ХРОМОФОРОВ D-A ТИПА

Синтезирован ряд 4-арил(гетарил)пиримидинов, в которых арил/гетарил – это сильный электронодонорный заместитель; исследованы оптические свойства полученных пиримидинов, определены значения оптической ширины запрещенной зоны. Показано, что наиболее низким значением ширины запрещенной зоны (1.8 эВ) обладает 4-ферроценилпиримидин, а самым длинноволновым максимумом испускания (577 нм) – 4-замещенный пиримидин, в котором N-гексилкарбазолилный фрагмент и пиримидиновый цикл связаны тиофеновым линкером.

Ключевые слова: пиримидин; арилметилкетон; гетарилметилкетон; трехкомпонентная реакция; хромофор; ширина запрещенной зоны.

Поступила в редакцию 29.09.2020; после доработки 28.05.2021; принята к публикации 1.06.2021

E.S. Drachjova³, T.V. Shavrina¹, E.V. Shklyeva¹, G. G. Abashev^{1,2}¹Perm State University, Perm, Russia²Institute of Technical Chemistry, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Perm, Russia³Laboratory of Forensic Medical Expertise, Ministry of Justice of the RF, Perm, Russia.

SYNTHESIS AND OPTICAL PROPERTIES OF NEW 4-SUBSTITUTED PYRIMIDINES -D-A TYPE CHROMOPHORES

The set of 4-aryl(hetaryl)pyrimidines, where aryl/hetaryl is a highly electron donating substituent was synthesized. Optical and electrochemical properties of the synthesized compounds were studied and the values of a forbidden bandgap energy were determined. The narrowest bandgap was found to be inherent to 4-ferrocenylpyrimidine forbidden bandgap energy (1.8 eV) and the most long-wavelength emission maximum - to para-substituted pyrimidine which structure embeds a thiophene moiety between N-hexylcarbazolyl fragment and the pyrimidine core (577 nm).

Keywords: pyrimidine, arylmethylketone, hetarylmethylketone, three-component synthesis, chromophore, forbidden band gap.

Received 29.09.2020; revised 28.05.2021; accepted 1.06.2021

© Драчева Е.С., Шаврина Т.В., Шкляева Е.В., Абашев Г.Г., 2021



Данная статья распространяется на условиях лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная.

Пиримидиновый (1,3-диазиновый) фрагмент встречается в структуре множества различных веществ – от природных соединений до электро- и фотопроводящих материалов. 1,3-Диазиновый цикл, как гидрированный, так и полностью ароматический (пиримидин), присутствует в составе большого числа лекарственных препаратов и биологически активных соединений [1]. В опубликованном в 2014 году обзоре [2] был выполнен расширенный анализ лекарственных препаратов, в структуру которых входят азотсодержащие гетероциклы. Авторами было показано, что пиримидиновый фрагмент занимает десятое место по распространенности в структурах молекул лекарственных веществ, одобренных FDA, при этом пиримидиновый цикл чаще содержит заместители в положениях C2 (94%) и C4 (81%). С другой стороны, большое число работ посвящено синтезу, изучению и разработке π -сопряженных органических систем, включающих пиримидиновый фрагмент, при этом пиримидин, будучи π -дефицитным ароматическим гетероциклом, обладающим высоким сродством к электрону, чаще всего используется в качестве электроноакцепторного фрагмента π -сопряженных систем различного типа, нашедших применение в устройствах органической электроники [3-5]. Кроме того, способность пиримидина к протонированию, к образованию водородных связей и хелатных комплексов также имеет важное значение, так как такие соединения могут быть использованы в качестве материалов для создания различных сенсоров. Способность пиримидина к образованию координационных связей находит применение при формировании фотосенсибилизирующих пленок, например, пленок на оксид-

ной матрице электродов для солнечных батарей [6]. 4-Замещенные арил(гетарил)-пиримидины используются как исходные соединения для получения π -сопряженных систем, применяемых как материалы в устройствах органической электроники, так как по своей сути эти соединения относятся к хромофорам D-A типа, к биполярным флуоресцентным материалам [7]. Для синтеза арил(гетарил)пиримидинов, как и для синтеза любых других замещенных гетероциклических систем, можно использовать два основных подхода, а именно: модифицирование готового пиримидинового цикла и формирование замещенного пиримидинового фрагмента в ходе реакции. Для модифицирования готового пиримидинового цикла чаще всего применяют реакции нуклеофильного ароматического замещения атомов галогенов (S_NAr) и атомов водорода (S_NH), также реакции кросс-сочетания [8]. Несмотря на возможность получения этими методами целевых 4-арил- и 4-гетарилпиримидинов, такой подход имеет определенные недостатки: ограниченную область использования в случае применения реакций нуклеофильного ароматического замещения водорода, использование дорогостоящих катализаторов и труднодоступных исходных реагентов, а также достаточно жесткие условия. Эти недостатки могут быть частично устранены в рамках другого подхода к синтезу арил(гетарил)пиримидинов, а именно: формирование замещенного пиримидинового ядра в ходе реакции.

Целью представленной работы являлся синтез 4-арил(гетарил)пиримидинов, содержащих в качестве заместителей такие сильные доноры электронов как тиофен, ферроцен и

карбазол, что делает эти соединения потенциальными хромофорами D-A типа, в которых должен происходить сильный внутримолекулярный перенос заряда.

Для получения интересующих нас 4-арил(гетарил)пиримидинов была выбрана трехкомпонентная реакция достаточно легко получаемых арил(гетарил)метилкетонов, триэтилортоформиата и ацетата аммония в среде толуола, катализируемая хлоридом цинка [9]. Для синтеза исходных арил(гетарил)кетонов-2-ацетилтиофена **I**, 5-бромацетилтиофена **II**, аце-

тилферроцена **III**, 3-ацетил-9-гексил-9*H*-карбазола **IV**, были использованы разные варианты ацелирования соответствующих аренов и гетаренов по Фриделю–Крафтсу [10–14]. Гетероциклический арилметилкетон, содержащий дополнительный тиофеновый фрагмент, встроенный между карбазольным циклом и ацетильной группой, а именно, 9-гексил-3-(5-ацетилтиофен-2-ил)-9*H*-карбазол **V**, получен циклизацией хлорпропеналя **VI**, синтезированного из 3-ацетилкарбазола **IV** (схема 1) [15].

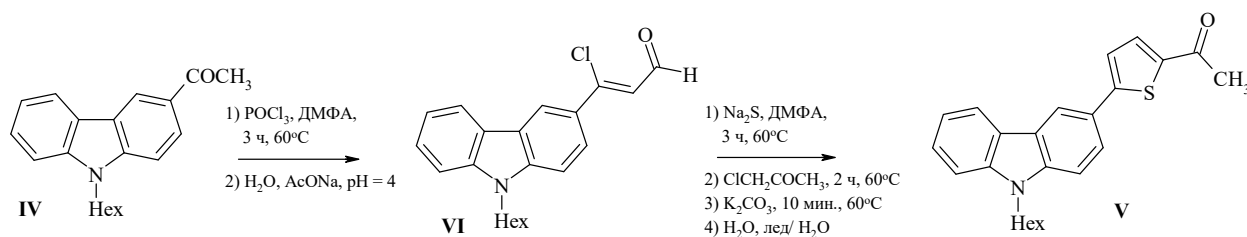


Схема 1

Согласно классификации, предложенной в работе [9], реакция, использованная нами для синтеза целевых продуктов (схема 2), относится к реакциям [3+1+1+1] аннелирования. Выбранный нами метод обладает следующими преимуществами: во-первых, позволяет получать пиримидинсодержащие соеди-

нения в относительно мягких условиях-кипячение в толуоле; во-вторых, он не требует использования металлокатализа; в-третьих, исходные метилкетоны легко доступны. Серьезным недостатком этого метода является существенная продолжительность процесса ~ 72 ч [9].

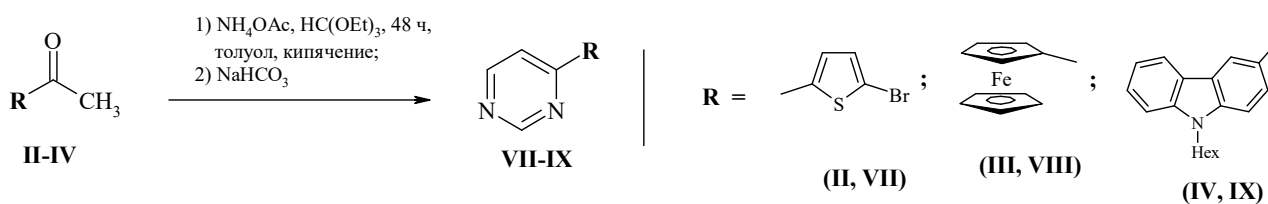


Схема 2

В работе [9] авторами предложен механизм данной реакции (схема 3). Было показано, что характер заместителя, находящегося в *para*-положении бензольного кольца исходного кетона, существенно влияет на выход конечного продукта. Увеличение донорных свойств этого

заместителя приводит к существенному снижению выхода целевого продукта реакции, так как на первой стадии реакции происходит нуклеофильное присоединение аммиака, выделившегося из ацетата аммония (по карбонильной группе кетона) с образованием соответ-

ствуюющего ими́на), чему благоприятствует бо́льший недостаток электронов на атоме углерода карбонильной группы; в результате авторами показано, в реакции незамещенного

ацетофенона выход составил 70%, 4-хлорацетофенона – 61%, 4-метоксиацетофенона – 54% [9].

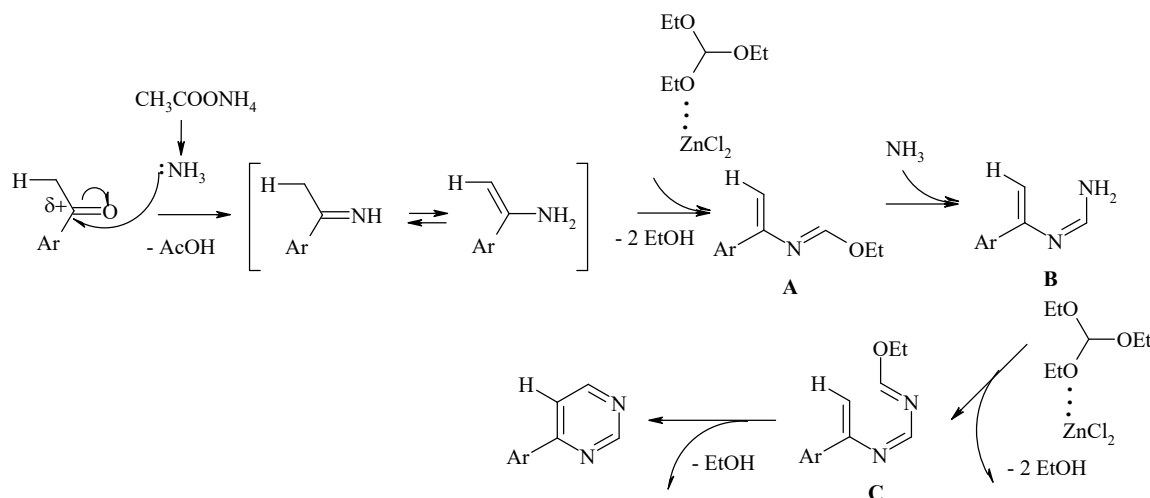


Схема 3

Задача представленной работы состояла во введении в структуру пиримидина на стадии формирования пиримидинового цикла сильных электронодонорных карбо- и гетероциклических фрагментов, таких как ферроцен, тиофен и карбазол; при этом электронодонорные свойства карбазола были дополнительно усилены *n*-гексильным фрагментом при атоме азота карбазольного цикла. Тем не менее, нами был применен вышеописанный метод для введения в пиримидиновый цикл желаемых заместителей (схема 2), так как другие подходы требуют использования более сложно получаемых исходных соединений или дорогостоящих, но не всегда эффективных, катализаторов. В результате были получены целевые соединения VII–IX с выходами от 15 до 23%. В ходе работы выявлено, что увеличение времени нагрева от 48 ч до 72 ч не приводит к значительному увеличению выхода целевых продуктов; поэтому в качестве стандартного времени синтеза был выбран интервал в 48

ч. Также показано, что внесение дополнительного количества ацетата аммония и триэтилортоформиата в реакционную смесь также не приводит к существенному увеличению выхода целевых соединений. В результате для проведения этой реакции нами были выбраны следующие условия: 1 экв. метилкетона RCOCH_3 , 3 экв. HC(OEt)_3 , 2 экв. AcONH_4 , 0.1 экв. ZnCl_2 , толуол, кипячение в течение 48 ч.

Этим методом не удалось ввести в структуру пиримидинового цикла такие электронодонорные гетероциклические фрагменты, как незамещенный тиофен и 9-гексил-3-(тиофен-2-ил)-9*H*-карбазол; получение пиримидинов с такими заместителями было необходимо для выполнения сравнения оптических свойств, синтезируемых в этой работе. Для того чтобы встроить в структуру пиримидина данные заместители, была адаптирована методика, заключающаяся в использовании ацетата формамидиния [16] (схема 4).

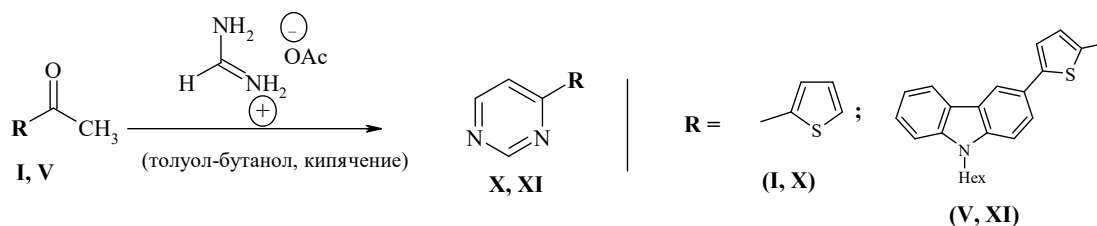


Схема 4

В результате реакции гетарилметилкетонов **I** и **V** с ацетатом формамидиния нами получены 4-(тиофен-2-ил)пиримидин **X** и 4-[5-(9-гексил-9H-карбазол-3-ил)тиофен-2-ил]пиримидин **XI**, выходы которых составили, соответственно, 40% и 32%. Этот одnoreакторный трехкомпонентный процесс также по-

требовал длительного нагревания. Для получения пиримидина **X** с удовлетворительным выходом потребовалось 76 ч; для получения пиримидина **XI** – 96 ч. На схеме 5 показан механизм этой реакции, предложенный авторами публикации [16].

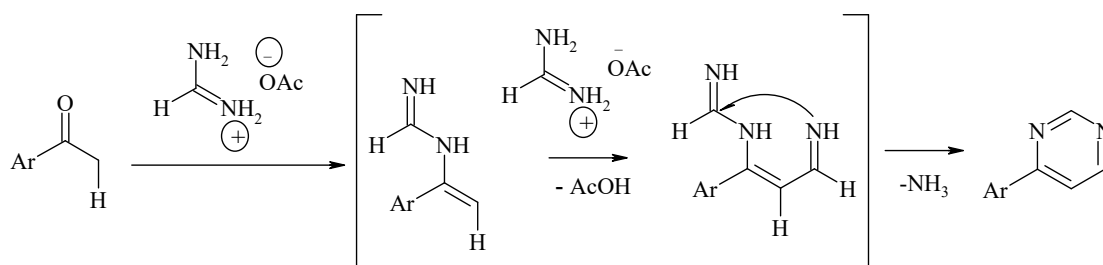


Схема 5

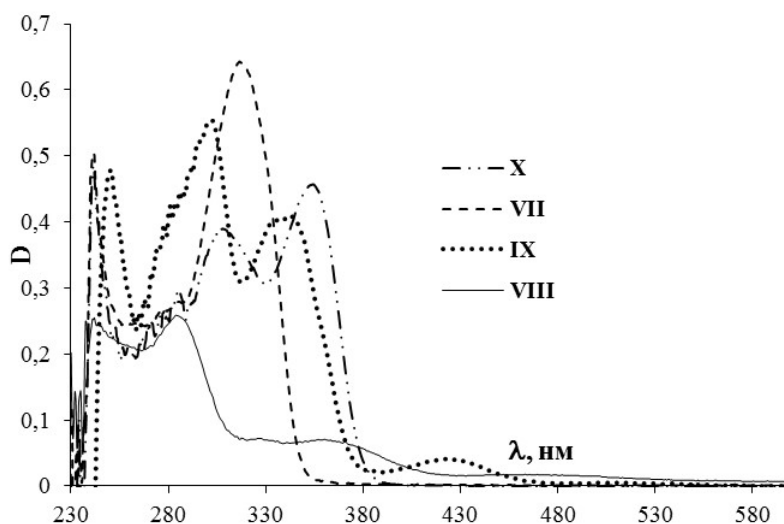
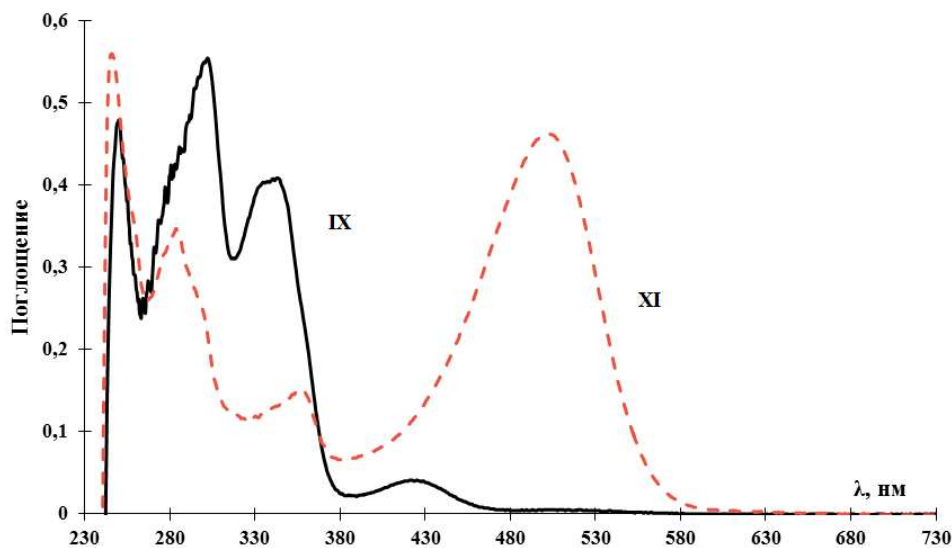
Тиофенсодержащие 4-гетарилзамещенные пиримидины **VII** и **X** описаны ранее [8, 17–21]. Среди методов, использованных авторами для получения 4-(тиофен-2-ил)пиримидина **X**, есть и метод [19], который был применен нами, но в этом случае катализатором служил не ZnCl_2 , а труднодоступная борсерная кислота $\text{B}(\text{OSO}_3\text{H})_3$, выход 4-(2-тиофен-2-ил)пиримидина составил 75%. 4-(5-Бромтиофен-2-ил)пиримидин **VII** был получен в работе [8] комбинацией реакций кросс-сочетания и нуклеофильного ароматического замещения водорода ($\text{S}_\text{N}^\text{H}$). Кроме того, для получения этого пиримидина было использовано прямое бромирование предварительно синтезированного 4-(тиофен-2-ил)пиримидина

в уксусной кислоте [20], а также конденсация 2-ацетил-5-бромтиофена с формамидом (катализатор $-\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, нагревание при 120°C в течение 36–48 ч), в этом случае выход пиримидина **VII** составил 48% [21].

Выполнено исследование оптических свойств синтезированных 4-замещенных пиримидинов **VII–XI**. Для получения УФ-спектров поглощения и спектров флуоресценции использованы растворы соединений в хлороформе. Ширина запрещенной зоны (E_g^{opt}) рассчитывалась по формуле $E_g^{\text{opt}} = 1241/\lambda_{\text{onset}}^{\text{abs}}$. Определены значения сдвигов Стокса ($\Delta\lambda$). Результаты измерений и вычислений показаны в таблице; примеры некоторых спектров поглощения приведены на рис. 1 и 2.

Данные исследования оптических свойств синтезированных 4-арил(гетарил)пиримидинов

№ соединения	λ_{max}^{abs} , нм (ϵ , л/моль·см)	λ_{onset}^{abs} , нм	λ_{max}^{em} , нм	$\Delta \lambda$, нм	E_g^{opt} , эВ
VII	242; 280; 317 (21140)	364	394	78	3,4
VIII	243; 286; 327; 361 (2240)	688	380	94	1,8
IX	251; 302; 343 (16797); 425 (1243)	570	392	49	2,68
X	241; 309; 355 (12557);	380	391	37	3,3
XI	245; 283; 359 (4780); 497 (13840)	570	577	80	2,18

Рис. 1. УФ-спектры поглощения растворов пиримидинов VII-X в CHCl_3 ($C = 3 \cdot 10^{-5}$ моль/л)Рис. 2. УФ-спектры поглощения растворов пиримидинов IX и XI в CHCl_3 ($C = 3 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

Как видно из полученных данных, присутствие атома брома в молекуле тиофенсодержащего пиримидина VII привело к исчезновению длинноволнового максимума поглощения в спектре пиримидина X в области 355 нм, появление которого вызвано внутри-

молекулярным переносом заряда с донорной тиофеновой части на электроноакцепторное пиримидиновое кольцо. Это можно объяснить понижением электронной плотности на тиофеновом фрагменте соединения VII за счет электроноакцепторных свойств атома брома. При

этом 4-(5-бромтиофен-2-ил)пиримидин **VII** обладает наибольшим коэффициентом молярного поглощения среди исследованных соединений: ε (**VII**) = 21140 л/моль·см. Установлено, что 4-ферроценилпиримидин **VIII** обладает наименьшим значением оптической ширины запрещенной зоны ($E_g^{opt} = 1.8$ эВ), кроме того, ему свойственно низкое значение коэффициента молярного поглощения, ε (**VIII**) ~2240 л/моль·см. Как показали ранее выполненные нами исследования [22–23], такое низкое значение ширины запрещенной зоны ($E_g^{opt} < 2$ эВ) свойственно ферроценсодержащим пиримидинам. 4-[5-(9-Гексил-9*H*-карбазол-3-ил)-тиофен-2-ил]пиримидин **XI** также обладает достаточно низким значением оптической запрещенной зоны ($E_g^{opt} \sim 2.18$ эВ), однако, в отличие от соединения **VIII**, характеризуется высоким значением коэффициента молярного поглощения ε (13840 л/моль·см). Введение тиофенового спейсера между электроноакцепторным пиримидиновым кольцом и электронодонорным карбазольным циклом (пиримидин **XI**) привело к красному смещению начала поглощения (λ_{onset}^{abs}) и максимумов поглощения (λ_{max}^{abs}) в длинноволновую область по сравнению с данными УФ-спектра поглощения пиримидина **IX** (таблица, рис. 2), кроме того, произошло резкое увеличение интенсивности длинноволнового пика поглощения. Еще более существенное батохромное смещение наблюдается в спектре флуоресценции соединения **XI**: λ_{max}^{em} (**IX**) = 392 нм, λ_{max}^{em} (**XI**) = 577 нм (таблица). Интересно сравнить данные УФ-спектров, синтезированных 4-замещенных пиримидинов с данными УФ спектров 4-фенилпиримидина. Значения максимумов поглощения 4-

фенилпиримидина, полученные для его растворов в более полярном ацетонитриле, составили 215 нм, 253 нм и 271 нм [24]. Этот факт служит подтверждением существования сильного внутримолекулярного переноса заряда в синтезированных 4-замещенных пиримидинах, что выражается красным смещением области поглощения.

Экспериментальная часть

ИК-спектры исходных соединений зарегистрированы для растворов соединений в CHCl_3 с использованием спектрометра SpectrumTwo FTIR (PerkinElmer). Спектры ЯМР записаны на приборе Bruker Avance III HD (400 MHz) в CDCl_3 и DMSO-d_6 , внутренний стандарт – ГМДС (0.055 м. д. отн. ТМС). Температура плавления соединений измерена на приборе Mettler Toledo MP70. Ход реакций, а также чистоту и индивидуальность синтезированных соединений контролировали методом ТСХ (Sorbfil) в различных элюирующих системах; в качестве проявителей использованы 3,5%-ный раствор 2,4-ДНФГ в этаноле, содержащем конц. H_3PO_4 (соотношение 1:1.5 по объему), 4,5%-ный раствор хлоранила в бензоле, пары йода и УФ-облучение (лампа УФ LH26-FS/BLB/E27, $\lambda = 365$ нм). Очистка целевых продуктов выполнена на хроматографических колонках, заполненных силикагелем (Lancaster, Silicagel 60, 0.060–0.200 мм). УФ-спектры поглощения полученных соединений записаны на спектрофотометре Shimadzu UV-2600, длина кюветы 10 мм, растворитель – абс. CHCl_3 , концентрация образцов $1 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹– $5 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹. Спектры флуоресценции записаны на спектрофлуорометре «Shimadzu RF-5301pc», размер кюветы

10x10мм, растворитель – CHCl_3 , концентрации растворов $2 \cdot 10^{-5}$ или $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

2-Ацетилтиофен (I), 2-ацетил-5-бромтиофен (II), ацетилферроцен (III), 9-гексил-9H-карбазол, 3-ацетил-9-гексил-9H-карбазол (IV) получены по описанным ранее методикам [10–14]. Ацетат формамидиния получен из триэтилортоформиата, аммиака и уксусной кислоты с использованием метода, описанного в [25].

3-Хлор-3-(9-гексил-9H-карбазол-3-ил)-проп-2-еналь (VI) получен по видоизмененной методике [15]. POCl_3 (27.6 г, 16.8 мл, 0.18 моль) постепенно добавляли к диметилформамиду (18.6 г, 19.7 мл, 0.26 моль) при 0°C , после чего смесь перемешивали при этой же температуре в течение 10 мин, затем, не прекращая перемешивания, прикапывали раствор 3-ацетил-9-гексил-9H-карбазола IV (14.7 г, 0.05 моль) в 50 мл ДМФА, полученную реакционную массу нагревали в течение 3 ч при 60°C , охлаждали до комнатной температуры, выливали в 50 мл 10%-ного водного раствора ацетата натрия, добавляли сухой ацетат натрия до достижения pH4. Выделившийся коричневый вязкий осадок 3-хлор-3-(9-гексил-9H-карбазол-3-ил)проп-2-ен-1-оля VI экстрагировали хлористым метилом (ДХМ), растворитель удаляли, остаток очищали на хроматографической колонке (элюент – этилацетат-гексан, 1:10). Желто-оранжевое вязкое вещество, выход 16.1 г (95%). ИК-спектр (CHCl_3 , ν , см^{-1}): 1661 ($\text{C}=\text{O}$). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 0.80–0.99 (м, 3H), 1.20–1.42 (м, 6H), 1.83–2.00 (м, 2H), 4.32 (т, 2H, $J = 7.3$), 6.80 (д, 1H, $J = 6.9$), 7.31 (ддд, 1H, $J = 8.0, 7.0, 1.0$), 7.43 (т, 2H, $J = 8.6$), 7.53 (ддд, 1H, $J = 8.3, 7.1, 1.2$), 7.87 (дд, 1H, $J = 8.8, 2.0$), 8.02 (с, 1H), 8.14 (дт, 1H, $J =$

7.8, 1.0), 8.56 (дд, 1H, $J = 2.0, 0.5$), 10.26 (д, 1H, $J = 6.9$). Совпадает с литературными данными [26].

9-Гексил-3-(5-ацетилтиофен-2-ил)-9H-карбазол (V). К раствору $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (12.0 г, 0.05 моль) в ДМФА (80 мл) добавляли 17 г хлорпропеналя VI (0.05 моль). Полученную реакционную массу перемешивали при 60°C в течение 3 ч, затем при этой же температуре быстро приливали хлорацетон (4.63 г, 4 мл, 0.05 моль) и далее перемешивали при этой же температуре еще 2 ч. По завершении добавляли водный раствор K_2CO_3 (6.9 г, 0.05 моль) в минимальном количестве воды и снова перемешивали 10 мин при 60°C , затем охлаждали до комнатной температуры и выливали в воду. Образовавшийся осадок отфильтровывали и очищали колоночной хроматографией (элюент – ДХМ). Желтое кристаллическое вещество, выход 16.9 г (90%). ИК-спектр (вазелиновое масло), ν , см^{-1} : 1650 ($\text{C}=\text{O}$). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 0.83–0.99 (м, 3H), 1.24–1.49 (м, 6H), 1.79–2.03 (м, 2H), 2.57 (с, 3H), 4.29 (т, 2H, $J = 7.3$), 7.27 (ддд, 1H, $J = 8.0, 7.1, 1.0$), 7.35 (д, 1H, $J = 3.9$), 7.37–7.45 (м, 2H), 7.50 (ддд, 1H, $J = 8.3, 7.1, 1.2$), 7.75 (дд, 1H, $J = 8.5, 1.9$), 7.67 (д, 1H, $J = 3.9$), 8.13 (ддд, 1H, $J = 7.8, 1.2, 0.7$), 8.37 (дд, 1H, $J = 1.9, 0.6$). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 14.1, 22.7, 26.6, 27.1, 29.1, 31.7, 43.4, 109.2, 109.31, 118.5, 119.6, 120.7, 122.77, 122.9, 123.6, 124.4, 124.6, 126.4, 133.8, 141.0, 141.2, 142.0, 154.9, 190.4.

4-Арил(гетарил)пиримидины VII–IX. Общая методика получения [15]. Смесь 0.7 г (0.5 ммоль) б/в ZnCl_2 , 2.5 мл (2.2 г, 15 ммоль) триэтилортоформиата, 0.77 г (10 ммоль) ацетата аммония и соответствующего арилметилкетона (5 ммоль) в 50 мл толуола кипятили с об-

ратным холодильником, используя ТСХ контроль для определения полноты протекания реакции. По окончании реакции (~ 48 ч) к реакционной массе добавляли насыщенный водный раствор NaHCO_3 до прекращения выделения газа, затем экстрагировали ДХМ, объединенные органические слои сушили б/в Na_2SO_4 , растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток очищали колоночной хроматографией (элюент – ДХМ).

4-(5-Бромтиофен-2-ил)пиримидин (VII) получен из 1.03 г метилкетона II. Желтое кристаллическое вещество, выход 0.25 г (~20%), $T_{\text{пл}}=148\text{--}150^\circ\text{C}$ ($T_{\text{пл}}=149\text{--}151^\circ\text{C}$ [27]). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 7.07–7.20 (м, 1H), 7.57 (дд, 2H, $J = 6.5, 4.1$), 8.60–8.86 (м, 1H), 9.12 (д, 1H, $J = 1.2$). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 114.7, 122.3, 130.2, 132.2, 142.2, 153.2, 155.7, 160.2.

4-Ферроценилпиримидин (VIII) получен из 1.14 г метилкетона III. Красно-оранжевое кристаллическое вещество, выход 0.2 г (~15%), $T_{\text{пл}}=100\text{--}102^\circ\text{C}$. ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д., J , Гц): 4.06 (с, 5H), 4.57 (т, 2H, $J = 1.9$ Гц), 5.11 (т, 2H, $J = 2.0$), 7.64 (дд, 1H, $J = 5.4, 1.4$), 8.59 (д, 1H, $J = 5.4$), 8.97 (д, 1H, $J = 1.4$). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д., J , Гц): 67.9, 69.7, 71.1, 79.9, 117, 156.2, 158.3, 167.1.

9-Гексил-3-(пиримидин-4-ил)-9H-карбазол (IX) получен из 1.47 г метилкетона VI. Вязкое вещество желтого цвета, выход 0.53 г (~23%). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 0.84–0.90 (м, 3H), 1.20–1.48 (м, 6H), 1.91 (п, 2H, $J = 7.6$), 4.34 (т, 2H, $J = 7.3$), 7.24–7.34 (м, 2H), 7.44 (дт, 1H, $J = 8.3, 0.9$), 7.48–7.57 (м, 2H), 7.85 (дд, 1H, $J = 5.5, 1.3$), 8.19 (дт, 1H, $J = 7.8, 1.0$), 8.25 (дд, 1H, $J = 8.7, 1.8$), 8.73 (д, 1H, $J = 5.6$), 8.92 (дд, 1H, $J = 1.8, 0.6$), 9.26 (д, 1H, $J =$

1.3). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 14.1, 22.7, 27.1, 29.1, 31.7, 43.6, 109.3, 109.4, 116.5, 120.0, 120.2, 121.0, 123.3, 123.8, 125.2, 126.6, 127.0, 141.3, 142.8, 156.3, 158.5, 165.3.

4-Гетарилпиримидины X, XI. *Общая методика получения* [16]. Смесь ацетата формамидиния (1.05 г, 10 ммоль), триэтилортоформата (1.04 г, 1.2 мл, 11 ммоль) и гетарилметилкетона I или V (5 ммоль) в 50 мл смеси толуол-*n*-бутанол, 1:1 (бутанол необходим для улучшения растворимости ацетата формамидиния) кипятили с обратным холодильником в течение ~ 96 часов, контроль осуществлялся методом ТСХ. После окончания реакции растворитель удаляли, продукт очищали колоночной хроматографией (элюент – гексан:этилацетат, 5:1).

4-(Тиофен-2-ил)пиримидин (X) получен из 0.63 г метилкетона I. Светло-желтое кристаллическое вещество, выход 0.32 г (40%), $T_{\text{пл}}55\text{--}57^\circ\text{C}$ ($56\text{--}58^\circ\text{C}$ [28]). ^1H NMR (400 МГц, CDCl_3 , δ м.д., J , Гц) 7.16 (1H, дд, $J = 5.0, 3.8$), 7.55 (1H, дд, $J = 5.0, 1.2$), 7.57 (1H, дд, $J = 5.5, 1.4$), 7.79 (1H, дд, $J = 3.8, 1.2$), 8.67 (1H, д, $J = 5.4$), 9.12 (1H, д, $J = 1.4$). ^{13}C NMR (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 115.4, 128.2, 128.72, 131.0, 142.0, 156.6, 158.7, 159.4.

9-Гексил-3-(5-(пиримидин-4-ил)тиофен-2-ил)-9H-карбазол (XI) получен из 1.88 г метилкетона V. Красно-оранжевое вязкое вещество, выход 0.66 г (32%). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 0.74–0.97 (м, 3H), 1.22–1.53 (м, 6H), 1.87 (м, 2H), 4.28 (т, 2H, $J = 7.3$), 7.27 (ддд, 1H, $J = 7.9, 7.1, 1.0$), 7.37–7.42 (м, 3H), 7.46–7.50 (м, 1H), 7.52 (дд, 1H, $J = 5.7, 1.4$), 7.72–7.81 (м, 2H), 8.11 (дт, 1H, $J = 7.8, 1.0$), 8.37 (дд, 1H, $J = 1.9, 0.6$), 8.61 (д, 1H, $J = 5.5$), 9.11 (д, 1H, $J = 1.3$). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3 ,

δ , м.д.): 14.06, 2.6, 27.1, 29.1, 31.7, 43.41, 109.19, 109.3, 114.8, 118.2, 119.6, 120.6, 122.9, 123.5, 123.6, 124.2, 124.7, 126.4, 129.9, 138.8, 140.8, 141.2, 152.4, 155.5, 158.1, 159.6.

Заключение

Синтезирован ряд 4-замещенных пиримидинов, в которых заместителями служат ароматические карбо- и гетероциклические фрагменты, обладающие ярко-выраженными электронодонорными свойствами. Все полученные соединения относятся к классу D-A хромофоров с сильным внутримолекулярным переносом заряда. Можно отметить, что наиболее интересными соединениями в синтезированной серии хромофоров оказались 4-ферроценилпиримидин, обладающий наименьшим значением E_g^{opt} (1.8 эВ) и наибольшим значением сдвига Стокса (94 нм), а также пиримидин, в котором N-гексилкарбазолилный фрагмент и пиримидиновый цикл связаны тиофеновым мостиком. Это соединение обладает интенсивной флуоресценцией в области 600 нм.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке правительства Пермского края.

Список литературы

1. *Lagoja I.M.* Pyrimidine as constituent of natural biologically active compounds // *Chemistry and Biodiversity*. 2005. Vol. 2, № 1. P. 1–50.
2. *Vitaku E., Smith D.T., Njardarson J.T.* Analysis of the structural diversity, substitution patterns, and frequency of nitrogen heterocycles among US FDA approved pharmaceuticals // *Journal of Medicinal Chemistry*. 2014. Vol. 57, № 24. P. 10257–10274.
3. *Rahman Md L., Hegde G., Yusoff M.M., et al.* New pyrimidine-based photo-switchable bent-core liquid crystals // *New Journal of Chemistry*. 2013. Vol. 37, № 8. P. 2460–2467.
4. *Aizawa N., Pu Y.-J., Sasabe H., Kido J.* Solution-processable carbazole-based host materials for phosphorescent organic light-emitting devices // *Organic Electronics*. 2012. Vol. 13, № 11. P. 2235–2242.
5. *Achelle S., Baudequin C.* Recent advances in pyrimidine derivatives as luminescent, photovoltaic and non-linear optical materials // *Targets Heterocyclic Systems: Chemistry and Properties* / *Attanasi O.A., Spinelli D., editors.* Società Chimica Italiana, 2013. Vol. 17. P. 1–34.
6. *Onozawa-Komatsuzaki N., Murakami T.N., Funaki T., et al.* Effect of aromatic nitrogen heterocycle treatment on the performance of perovskite solar cells // *Japanese Journal of Applied Physics*. 2018. Vol. 57, № 8S3. P. 08RE08.
7. *Weng J., Mei Q., Fan Q., et al.* Bipolar luminescent materials containing pyrimidine terminals: synthesis, photophysical properties and a theoretical study // *RSC Advances*. 2013. Vol. 3. P. 21877–21887.
8. *Verbitskiy E.V., Cheprakova E.M., Slepukhin P.A., et al.* Combination of the Suzuki-Miyaura cross-coupling and nucleophilic aromatic substitution of hydrogen (S_N^H) reactions as a versatile route to pyrimidines bearing thiophene fragments // *Tetrahedron*. 2012. Vol. 68, № 27–28. P. 5445–5452.
9. *Sasada T., Kobayashi F., Sakai N., Konakahara T.* An unprecedented approach to 4,5-disubstituted pyrimidine derivatives by a $ZnCl_2$ -catalyzed three-component coupling reaction // *Organic Letters*. 2009. Vol. 11, № 10. P. 2161–2164.

10. *The chemistry of heterocyclic compounds, thiophene and its derivatives* Vol. 3. / Ed. H.D. Hartought. New York-London: Interscience, 1952. 533 p.
11. Дорофеенко Г.Н., Жданов Ю.А., Дуленко В.И. Хлорная кислота и ее соединения в органическом синтезе // *Успехи химии*. 1965. Т. 34, № 2. С. 88–104.
12. Гранберг К.И., Кабачник М.М., Сочинова Л.Г., Теренин В.И. Практические работы по органической химии. 2001. URL: <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/granberg/welcome.html> (дата обращения: 10.05.2021).
13. Лопатинский В.П., Сироткина Е.Е. 3-Ацетил-9-метилкарбазол // *Методы получения химических реактивов и препаратов: сборник / под ред. Б.Г. Козлова*. М.: ИРЕА, 1964. Вып. 11. С. 31–34.
14. Решетова М.Д., Борисова Н.Е. Ацетилирование N-изопропилкарбазола и получение хромтрикарбонильных комплексов его 3-ацетилпроизводного // *Вестник Московского Университета*. Сер. 2. Химия. 1999. Т. 40, № 1. С. 43–46.
15. Herbivo C., Comel A., Kirsch G., Raposo M.M.M. Synthesis of 5-aryl-5'-formyl-2, 2'-bithiophenes as new precursors for nonlinear optical (NLO) materials // *Tetrahedron*. 2009. Vol. 65, № 10. P. 2079–2086.
16. Baran P.S., Shenvi R.A., Nguyen S.A. One-step synthesis of 4, 5-disubstituted pyrimidines using commercially available and inexpensive reagents // *Heterocycles*. 2006. Vol. 70, № 1. P. 581–586.
17. Yang G., Jia Q., Chen L., et al. Direct access to pyrimidines through organocatalytic inverse-electron-demand Diels-Alder reaction of ketones with 1,3,5-triazine // *RSC Advances*. 2015. Vol. 5, № 94. P. 76759–76763.
18. Upare A., Sathyanarayana P., Kore R., et al. Catalyst free synthesis of mono- and disubstituted pyrimidines from O-acyl oximes // *Tetrahedron Letters*. 2018. Vol. 59, № 25. P. 2430–2433.
19. Soheilzad M., Adiba M., Sajjadifar S. One-pot and three-component synthesis of substituted pyrimidines catalysed by boron sulfuric acid under solvent-free conditions // *Journal of Chemical Research*. 2014. Vol. 38, № 9. P. 524–527.
20. Gronowitz S. Some substitution reactions of 2- and 3-(4-pyrimidinyl)thiophene // *Arkiv Foer Kemi*. 1967. Vol. 28, № 38. P. 602.
21. Jadhav S.D., Singh A. Oxidative annulations involving DMSO and formamide: K₂S₂O₈ mediated syntheses of quinolines and pyrimidines // *Organic Letters*. 2017. Vol. 19, № 20. P. 5673–5676.
22. Антurfьева А.Д., Дмитриев М.В., Майорова О.А., и др. Новые π-сопряженные ферроценилзамещённые гетероциклические системы, включающие электронодефицитные ароматические азаетероциклы // *Журнал органической химии*. 2018. Т. 54, № 9. С. 1337–1344.
23. Антurfьева А.Д., Ахматзянова Д.Р., Дмитриев М.В., и др. Синтез и структура 2-(1H-индол-1-ил)-6-ферроценил-4-(2-хлоримидазо[1,2-а]-пиридин-3-ил)пиримидина // *Журнал общей химии*. 2018. Т. 88, № 6. С. 922–926.
24. Иванова Е.В., Пузык М.В., Балашев К.П. Циклопалладированные комплексы на основе 4-фенилпиримидина и 4, 6-дифенилпиримидина с этилендиамином //

- Журнал общей химии. 2008. Т. 78, №. 6. С. 1008–1012.
25. Taylor E.C., Ehrhart W.A., Kawanisi M. Formamide acetate // *Organic Syntheses*. 1966, Vol. 46. P. 39. URL: <http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv5p0582> (дата обращения: 10.05.2021).
26. Lokhande P.K.M., Patil D.S., Sekar N. Viscosity sensitive red shifted novel D- π -A carbazole chromophore with chlorine in π -spacer: Synthesis, photophysical properties, NLO study and DFT approach // *Journal of Luminescence*. 2019. Vol. 211, № 7. P. 162–175.
27. Verbitskiy E. V., Cheprakova E. M., Subbotina J. O., et al. Synthesis, spectral and electrochemical properties of pyrimidine-containing dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cells // *Dyes and Pigments*. 2014. Vol. 100, № 1. P. 201–214.
28. Bolduc A., Dufresne S., Hanan G. S., Skene W. G. Synthesis, photophysics, and electrochemistry of thiophene-pyridine and thiophene-pyrimidine dyad comonomers // *Canadian Journal of Chemistry*, 2010. Vol. 88, № 3. P. 236–246.
- (2013), “New pyrimidine-based photo-switchable bent-core liquid crystals”, *New Journal of Chemistry*, vol. 37, no 8, pp. 2460-2467.
4. Aizawa, N., Pu, Y.-J. Sasabe, H. and Kido, J. (2012) “Solution-process able carbazole-based host materials for phosphorescent organic light-emitting devices”, *Organic Electronics*, vol. 13, no 11, pp. 2235-2242.
5. Achelle, S. and Baudequin, C. (2013) Recent advances in pyrimidine derivatives as luminescent, photovoltaic and non-linear optical materials. In: Attanasi, O.A. and Spinelli, D. (eds) *Targets Heterocyclic Systems: Chemistry and Properties*, Soc. Chimica Italiana, vol. 17, pp. 1-34.
6. Onozawa-Komatsuzaki, N., Murakami, T. N., Funaki, T. Kazaoui, S., Chikamatsu, M., Tam-po, H., Wang W.-W. and Sugimoto, M. (2018) “Effect of aromatic nitrogen heterocycle treatment on the performance of perovskite solar cells”, *Japanese Journal of Applied Physics*. 2018. vol. 57, no. 8S3, pp. 08RE08.
7. Weng, J., Mei, Q., Fan, Q., Ling, Q., Tong, B. and Huang, W. (2013) “Bipolar luminescent materials containing pyrimidine terminals: synthesis, photophysical properties and a theoretical study”, *RSC Advances*, 2013, vol. 3, pp. 21877-21887.
8. Verbitskiy, E. V., Cheprakova, E. M., Slepukhin, P. A., Kodess, M. I., Ezhikova, M. A., Pervova, M.G., Rusinov, G. L., Chupakhin, O. N. and Charushin V. N. (2012) “Combination of the Suzuki-Miyaura cross-coupling and nucleophilic aromatic substitution of hydrogen (S_N^H) reactions as a versatile route to pyrimidines bearing thiophene fragments”, *Tetrahedron*, vol. 68, nos. 27-28, pp. 5445-5452.

References

1. Lagoja, I. M. (2005) “Pyrimidine as constituent of natural biologically active compounds”, *Chemistry and Biodiversity*, vol. 2, no. 1, pp. 1-50.
2. Vitaku, E., Smith, D.T. and Njardarson, J.T. (2014) “Analysis of the structural diversity, substitution patterns, and frequency of nitrogen heterocycles among US FDA approved pharmaceuticals”, *Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 57, no. 24, pp. 10257-10274.
3. Rahman, Md L., Hegde, G., Yusoff, M.M., Malek, M.N.F.A., Srinivasa, H.T. and Kumar S.

9. Sasada, T., Kobayashi, F., Sakai, N. and Konakahara, T. (2009) "An unprecedented approach to 4,5-disubstituted pyrimidine derivatives by a ZnCl₂-Catalyzed three-component coupling reaction", *Organic Letter*, vol. 11, no. 10, pp. 2161-2164.
10. Hartought, H.D. (ed.) (1952) *The chemistry of heterocyclic compounds, thiophene and its derivatives*, New York-London: Interscience, vol. 3, 533 p.
11. Dorofeenko, G. N., Krivun, S. V., Dulenko, V. I. and Zhdanov, Yu. A. (1965) "Perchloric acid and its compounds in organic synthesis", *Russian Chemical Reviews*, vol. 34, no. 2, pp. 88-104.
12. Granberg, K. I., Kabachnik, M. M., Sochinova, L. G. and Terenin V. I. (2001) "Prakticheskierabotypoorganicheskoi khimii", Electronic resource: <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/granberg/welcome.html> (10.05.2021) (in Russ.).
13. Lopatinskii, V. P. and Sirotkina, N.E. (1964) 3-Acetyl-9-methylcarbazole, In: Kozlov B.G., (ed.) *Methodopolucheniyakhimicheskikh reaktivov i preparatov. Sbornik*, no. 11 (B.G. Kozlov, ed.), M.: IREA. pp. 31-34 (In Russ.).
14. Reshetova, M.D. and Borisova, N.E. (1999) Acetylation of N-isopropylcarbazole and preparation of chromium tricarbonyl complexes of its 3-acetyl derivative", *Moscow University Chemistry Bulletin*, vol. 40, no. 1, pp. 43-46.
15. Herbivo, C., Comel, A., Kirsch, G. and Raposo M. M. M. (2009) "Synthesis of 5-aryl-5'-formyl-2, 2'-bithiophenes as new precursors for nonlinear optical (NLO) materials", *Tetrahedron*, vol. 65, no. 10, pp. 2079-2086.
16. Baran, P.S., Shenvi, R.A. and Nguyen, S.A. (2006) "One-step synthesis of 4, 5-disubstituted pyrimidines using commercially available and inexpensive reagents", *Heterocycles*, vol. 70, no. 1, pp. 581-586.
17. Yang, G., Jia, Q., Chen, L., Du, Z. and Wang, J. (2015) "Direct access to pyrimidines through organocatalytic inverse-electron-demand diels-alder reaction of ketones with 1,3,5-triazine", *RSC Advances*, vol. 5, no. 94, pp. 76759-76763.
18. Upare, A., Sathyanarayana, P., Kore, R., Sharma, K. and Bathula, S.R. (2018) "Catalyst free synthesis of mono- and disubstituted pyrimidines from O-acyl oximes", *Tetrahedron Letters*, vol. 59, no. 25, pp. 2430-2433.
19. Soheilizad, M, Adiba, M. and Sajjadifar, S. (2014) "One-pot and three-component synthesis of substituted pyrimidines catalyzed by boron sulfuric acid under solvent-free conditions", *Journal of Chemical Research*, vol. 38, no. 9, pp. 524-527.
20. Gronowitz, S. (1967) "Some substitution reactions of 2- and 3-(4-pyrimidinyl)thiophene", *Arkiv Foer Kemi*, vol. 28, no. 38, p. 587.
21. Jadhav, S.D. and Singh, A. (2017) "Oxidative annulations involving DMSO and formamide: K₂S₂O₈ mediated syntheses of quinolines and pyrimidines", *Organic Letters*, vol. 19, no. 20, pp. 5673-5676.
22. Antuf'eva, A.D., Maiorova, O.A., Dmitriev, M.V., Mokrushin, I.G., Galeev, A.R., Shklyayeva, E.V. and Abashev, G.G. (2018) "New π -conjugated ferrocenyl-substituted heterocyclic systems containing electron-deficient aromatic nitrogen heterocycles", *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 54, no. 9, pp. 1350-1357.

23. Antuf'eva, A. D., Akhmatzyanova, D. R., Dmitriev M. V., Shklyayeva, E. V. and Abashev, G. G. (2018) "Synthesis and structure of 2-(1*H*-indol-1-yl)-6-ferrocenyl-4-(2-chloroimidazo[1,2-*a*]pyridin-3-yl)pyrimidine", *Russian Journal of General Chemistry*, vol. 88, no. 6, pp. 1103-1107.
24. Ivanova, E. V., Puzyk, M. V. and Balashev, K. P. (2008) "Cyclopalladated ethylenediamine complexes on the basis of 4-phenylpyrimidine and 4,6-diphenylpyrimidine", *Russian Journal of General Chemistry*, vol. 78, no. 6, pp. 1236-1240.
25. Taylor, E. C., Ehrhart, W. A. and Kawanisi, M. (1976) "Formamide acetate", *Organic Syntheses*. 1966, vol. 46, p. 39. Electronic resource: <http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv5p0582> (10.05.2021).
26. Lokhande, P. K. M., Patil, D. S. and Sekar, N. (2019) "Viscosity sensitive red shifted novel
- D- π -A carbazole chromophore with chlorine in π -spacer: Synthesis, photophysical properties, NLO study and DFT approach", *Journal of Luminescence*, vol. 211, no. 7, pp. 162-175.
27. Verbitskiy, E. V., Cheprakova, E. M., Subbotina, J. O., Schepochkin, A. V., Slepukhin, P. A., Rusinov, G. L., Charushin, V. N., Chupakhin, O. N., Makarova, N. I., Metelitsa, A. V. and Minkin V. I. (2014) "Synthesis, spectral and electrochemical properties of pyrimidine-containing dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cells", *Dyes and Pigments*, vol. 100, no. 1, pp. 201-214.
28. Bolduc, A., Dufresne, S., Hanan, G. S. and Skene, W. G. (2010) "Synthesis, photophysics, and electrochemistry of thiophene-pyridine and thiophene-pyrimidine dyad comonomers", *Canadian Journal of Chemistry*, 2010, vol. 88, no. 3, pp. 236-246.

Об авторах

Елена Сергеевна Драчёва,
стажер-исследователь,
Пермская лаборатория судебной экспертизы Минюста России,
614007, Пермь ул. Рабоче-Крестьянская, 28.
drachova-lenochka@mail.ru

Шаврина Татьяна Владимировна,
старший преподаватель кафедры органической химии
Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
Tvshavrina_53@mail.ru

Шкляева Елена Викторовна,
кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии
Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
EV_Shklyayeva@psu.ru

About authors

Elena S. Drachjova,
research fellow
Federal Budgetary Institution, Perm Laboratory of Forensic Science of the Ministry of Justice of Russia, Raboche-Krestyanskaya Str., 28, 614007, Perm
электронный адрес?

Tatyana V. Shavrina,
senior lecturer of the
Department of Organic Chemistry
614990, Perm State University, 15, Bukireva St., Perm, Russia
электронный адрес?

Elena V. Shklyayeva,
candidate of Chemical Sciences, docent of the
Department of Organic Chemistry
614990, Perm State University, 15, Bukireva St., Perm, Russia
электронный адрес?

Абашев Георгий Георгиевич,
доктор химических наук, профессор кафедры органической химии
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
в.н.с. ИТХ УрО РАН
g.g.abashev@mail.ru

Georgy G. Abashev,
Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Department of Organic Chemistry
614990, Perm State University, 15, Bukireva St.,
Perm, Russia
Leading researcher
электронный адрес?

Информация для цитирования:

Драчева Е.С., Шаврина Т.В., Шкляева Е.В., Абашев Г.Г. Синтез и оптические свойства новых 4-замещенных пиримидинов хромофоров D-A типа // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2021. Т. 11, вып. 2. С. 139–153. DOI: 10.17072/2223-1838-2021-2-139-153.

Dracheva E.S., Shavrina T.V., Shklyeva E.V., Abashev G.G. *Sintez i opticheskie svoystva novykh 4-zameshchennykh pirimidinov khromoforov D-A tipa* [Synthesis and optical properties of new 4-substituted pyrimidines D-A type chromophores] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2021. Vol. 11. Issue 2. P. 139–153 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2021-2-139-153.