

На правах рукописи



АНТУФЬЕВА АЛЕКСАНДРА ДМИТРИЕВНА

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ СОПРЯЖЕННЫХ
ФЕРРОЦЕНСОДЕРЖАЩИХ СТРУКТУР D-A-D' И D-A(D'')-D' ТИПА**

02.00.03 – органическая химия

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Иваново – 2020

Диссертационная работа выполнена в лаборатории синтеза активных реагентов «Института технической химии Уральского отделения Российской академии наук» – филиала ФГБУН ПФИЦ УрО РАН

Научный
руководитель: **Абашев Георгий Георгиевич**
доктор химических наук, профессор

Официальные
оппоненты: **Сиваев Игорь Борисович**
доктор химических наук, ФГБУН Институт
элементарноорганических соединений имени А. Н. Несмеянова
РАН, ведущий научный сотрудник

Юнникова Лидия Петровна
доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Пермский
государственный аграрно-технологический университет имени
академика Д. Н. Прянишникова»

Ведущая
организация: ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

Защита состоится « 20 » апреля 2020 г. в ____ часов на заседании диссертационного совета Д 212.063.07 при федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7.

Тел.: (4932) 32-54-33. Факс: (4932) 32-54-33. E-mail: dissovet@isuct.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке при ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 10. и на сайте по ссылке https://www.isuct.ru/sites/default/files/department/ighu/dissertacionnye-sovety/files/antufeva_aleksandra_dmitrievna-20012020/dissertaciya_antufeva_ad.pdf

Автореферат разослан « ____ » 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.063.07



Данилова Елена Адольфовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности. Свойства ферроцена и его производных являются объектом неослабевающего интереса исследователей, работающих во многих областях органической и металлоорганической химии. Широкий диапазон исследований прикладных свойств ферроцена обусловлен особенностями его физических и химических свойств: необычайно высокой для металлоорганических соединений термической стабильностью, устойчивостью редокс-потенциала, высоким давлением пара, низкой токсичностью, хорошей растворимостью в органических растворителях и богатством химических превращений. Легкость и стабильность одноэлектронного окисления ферроцена используется при создании материалов молекулярной электроники, в частности, для создания хемо- и биосенсоров, переключателей на основе электро- и фотохромных соединений ферроцена, для конструирования магнитной оперативной памяти, а также для создания соединений обладающих жидкокристаллическими свойствами. В химии материалов нашли применение олигомерные и полимерные соединения, в структуре которых содержится ферроценовый фрагмент, активно используется химическое модифицирование поверхностей ферроценосодержащими соединениями. С другой стороны, в настоящее время ферроцензамещенные пиридины, пиримидины и триазины, относящиеся к малым молекулам, часто входят в состав материалов, используемых в фотонике и нелинейной оптике, применяются как лиганды при создании хемосенсоров, исследуются как молекулярные пинцеты, роторы, челноки, тормоза, турникеты и т.д. Разнообразие свойств ферроценосодержащих азидов является, в частности, следствием взаимного влияния ферроценовых и электронодефицитных азотсодержащих гетероциклов, что особенно ярко проявляется при наличии общей π -сопряженной системы. Кроме того, на свойства получаемых ферроценосодержащих систем оказывают влияние и другие заместители, находящиеся в азиновом кольце. Анализ накопленного материала позволяет целенаправленно вводить в структуру синтезируемого соединения вполне определенные ароматические карбо- и гетероциклические фрагменты, оставляя постоянным присутствие в синтезируемом соединении ферроценового фрагмента. В связи с этим получение и изучение сопряженных систем, содержащих одновременно электронодонорные ферроценовые и электронодефицитные пиримидиновые или пиридиновые фрагменты, представляет несомненный интерес.

Цель работы – синтез новых 2,4,6-тризамещенных ферроценосодержащих пиримидинов, включающих электронодонорные и электроноакцепторные ароматические карбо- и гетероциклические фрагменты, без применения металлокатализа, а также исследование взаимосвязи структуры полученных соединений с проявляемыми ими оптическими и электрохимическими свойствами, для оценки их использования как компонентов материалов органической электроники.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**: 1) синтез карбонилсодержащих соединений, необходимых для получения ферроценосодержащих халконов; 2) подбор препаративных методов для синтеза ферроценосодержащих халконов – исходных соединений в синтезе целевых 2-амино-6-(гет)арил-4-ферроценилпиримидинов, и их синтез; 3) подбор препаративных методов циклизации халконов с образованием новых 2-амино-6-(гет)арил-4-ферроценилпиримидинов и их синтез; 4) модификация амино-группы полученных 2-амино-6-(гет)арил-4-ферроценилпиримидинов, ведущая к образованию новых 6-(гет)арил-2-гетарил-4-ферроценилпиримидинов; 5) исследование оптических и электрохимических свойств синтезированных соединений, а также их термической устойчивости и жидкокристаллических свойств; 6) исследование электрохимического окисления синтезированных соединений и определение характера изменения величины редокс-

потенциала ферроцена в зависимости от природы заместителей, входящих в структур халконов или пиримидинов.

Научная новизна работы. Синтезирован ряд новых ферроценилзамещенных халконов, включающих разные по природе электронодонорные и электроноакцепторные ароматические карбо- и гетероциклы. Циклизацией халконов получен ряд новых 2-амино-6-(гет)арил-4-ферроценилзамещенных пиримидинов, ранее не описанных в литературе. Реакцией Клауссона-Кааса синтезирован ряд 4-ферроценилзамещенных 2-пиррол-2-ил-пиримидинов, а также 2-индолилзамещенный пиримидин. Методом циклической вольтамперометрии исследовано электрохимическое поведение полученных соединений, а их оптические свойства изучены с помощью УФ абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии. На основании оптических данных рассчитана оптическая ширина запрещенной зоны. Изучена термическая устойчивость полученных халконов и пиримидинов с применением дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии, что позволило точно определить температуры плавления/разложения соединений.

Теоретическая и практическая значимость работы. Изучено влияние введения различных электронодонорных и электроноакцепторных фрагментов (2-тиенил, 3-тиенил, 2-пирролил, 3,4-этилендиокситиенил, 1*H*-пиррол-1-ил, 4-гидроксифенил, 4-алкоксифенил, 4-аминофенил, 4-фторфенил-, 4-толил-, 2-метил-6-ферроценилпиридин-4-ил, имидазопиридинил и др.) в структуру ферроценилсодержащих халконов и пиримидинов на проявляемые ими оптические и электрохимические свойства, определена электрохимическая устойчивость синтезированных соединений при изменении потенциала о/в системы, что позволяет оценить перспективность использования таких структур для создания электроактивных материалов. Подтверждена склонность ферроцена к тушению флуоресценции в присутствии электроноакцепторных фрагментов. Показано, что одновременное присутствие в структуре халкона ферроценового фрагмента и длинного алифатического заместителя приводит к возникновению в соединении жидкокристаллических свойств, которые исчезают в продукте циклизации этого халкона – пиримидине.

Положения, выносимые на защиту: 1) синтез ферроценилсодержащих халконов и исходных карбонильных соединений для их получения; 2) циклизация синтезированных халконов с целью получения 2-амино-6-(гет)арил-4-ферроценилпиримидинов; 3) функционализация 2-амино-6-(гет)арил-4-ферроценилпиримидинов по NH_2 -группе пиримидинового цикла с образованием циклического заместителя при C^2 атоме; 4) результаты исследования термической устойчивости полученных соединений; 5) результаты исследования жидкокристаллических свойств 1-ферроценил-3-(4-гексадецилоксифенил)пропена и продукта его циклизации; 6) результаты исследования оптических свойств полученных соединений, определение оптической ширины запрещенной зоны; 7) результаты исследования электрохимического окисления синтезированных соединений, их электрохимической устойчивости и зависимости значения редокс-потенциала ферроценового фрагмента от природы заместителя.

Достоверность полученных результатов. Строение и чистота полученных соединений были доказаны - ^1H , ^{13}C ЯМР и ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, а также результатами элементного и рентгеноструктурного анализа. Все эксперименты проводились в «ИТХ УрО РАН», а также в Пермском государственном национальном исследовательском университете.

Методология и методы исследования. В работе использованы традиционные методы органического синтеза, направленные на формирование искомым ароматических гетероциклов (замещенных пиримидинов, пирролов, индола), исключаящие

применение металлокомплексного катализа. Синтезированные соединения охарактеризованы физико-химическими и спектральными методами анализа, включая РСА. Изучение фотофизических свойств соединений выполнено методами УФ абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии. Электрохимические свойства соединений исследованы методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Термическая устойчивость синтезированных соединений определена методами ТГМ и ДСК. Исследованы жидкокристаллические свойства ряда соединений, содержащих длинный алифатический фрагмент.

Личный вклад автора. Автором выполнена вся экспериментальная часть работы, включающая синтез π -сопряженных структур и исходных соединений для них, очистку получаемых соединений, запись спектров поглощения и испускания, проведение электрохимического окисления синтезированных соединений, интерпретацию полученных результатов, обработку данных выполненных измерений. Автор принимал непосредственное участие в написании научных статей, тезисов докладов научных конференций. Соискателем самостоятельно выполнен анализ и обобщение найденных им материалов (статей, обзоров, монографий) по теме проводимого исследования.

Апробация работы. Полученные результаты представлены диссертантом на конференциях регионального, всероссийского и международного уровня, в том числе на VIII Всероссийской конференции с международным участием молодых ученых по химии «Менделеев 2014» (г. Санкт-Петербург 2014); IV и V Международной конференции «Техническая химия. От теории к практике» (г. Пермь 2014, 2016); международном научном форуме «Бутлеровское наследие – 2015» (г. Казань 2015); I Всероссийской молодежной-школе конференции «Успехи синтеза и комплексообразования» (г. Москва 2016); кластере конференций Международная конференция «Modern Trends in Organic Chemistry» (г. Домбай, 2016); 13^{ой} Международной конференции по органической электронике ICOE-2017 (г. Санкт-Петербург 2017). **Работа выполнена** в соответствии с планами грантов РФФИ № 14-03-00341а и 14-03-96003р_урал_а.

Публикации. Основное содержание исследования опубликовано в 15 научных работах, в том числе 5 статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований, 4 из которых опубликованы в журналах, входящих в библиографическую базы данных Scopus и Web of Science; 2 статьях в сборниках, а также в 8 тезисах докладов на научных конференциях.

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, выводов, списка литературы. Библиография насчитывает 228 наименований работ отечественных и зарубежных авторов. Работа изложена на 174 страницах текста, иллюстрирована 21 таблицами, 101 рисунками и 92 схемами.

Автор выражает искреннюю благодарность и признательность своему научному руководителю д.х.н. профессору Г. Г. Абашеву за помощь и советы в проведении экспериментов; к.х.н. Е. В. Шкляевой (ПГНИУ, Пермь) за поддержку, консультации и ценные советы при выполнении данной работы; сотрудникам «ИТХ УрО РАН» (г. Пермь) и сотрудникам ПГНИУ (г. Пермь) за выполнение спектральных исследований, исследование термической устойчивости и рентгеноструктурного анализа; к.ф.-м.н В.Г. Гилеву (ПГНИУ, г. Пермь) за исследование жидкокристаллических свойств.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

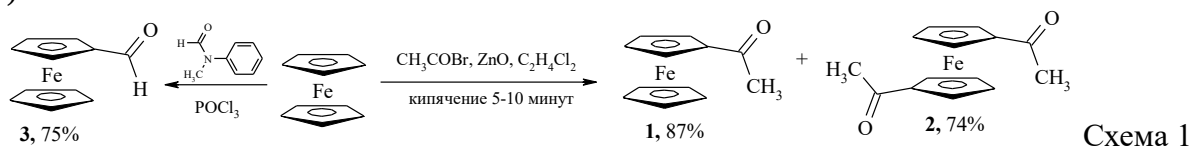
Во **введении** сформулированы актуальность выполненного исследования, цели и задачи, научная новизна и практическая значимость работы. В **первой главе**

диссертации представлен обзор литературы, касающийся синтеза, свойств и применения ферроценосодержащих полимеров, жидкокристаллических соединений, а также шестичленных азотсодержащих гетероциклов. Во **второй главе** обсуждается синтез исходных карбонильных соединений, халконов и 2,4,6-тризамещенных пиридинов, их электрохимические и оптические свойства. **Третья глава** содержит описание экспериментальных методик, физические и спектральные характеристики всех синтезированных соединений.

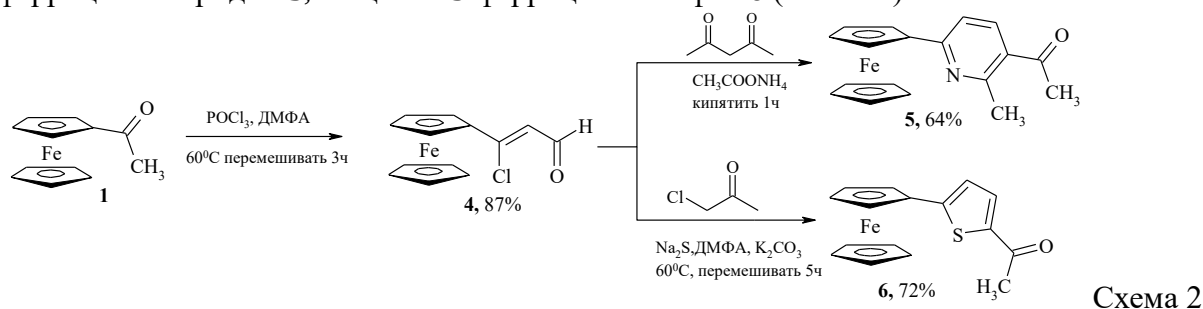
Глава 2. Результаты и обсуждения

2.1. Синтез исходных карбонилсодержащих соединений

В качестве исходных соединений были получены карбонилсодержащие ферроцены – ацетилферроцен **1**, диацетилферроцен **2**, ферроценкарбальдегид **3** (Схема 1).



С целью расширения цепи сопряжения будущих халконов был синтезирован хлорпропеналь **4**, циклизацией которого получены 3-ацетил-2-метил-6-ферроценилпиридин **5**, 2-ацетил-5-ферроценилтиофен **6** (Схема 2).



Структура полученных метилкетонов **5-6** дополнительно подтверждена данными рентгеноструктурного анализа (Рисунок 1а-б). Получены УФ спектры поглощения растворов метилкетонов **5** и **6** в CHCl_3 , а также исследовано электрохимическое окисление этих соединений методом ЦВА. Значения длинноволнового максимума поглощения ($\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$), красной границы собственного поглощения ($\lambda_{\text{onset}}^{\text{abs}}$), а также значения оптической ширины запрещенной зоны (E_g^{opt}), рассчитанные на ее основе, приведены в Таблице 1. В ней же приведены значения потенциалов, характеризующих электрохимическое поведение этих кетонов

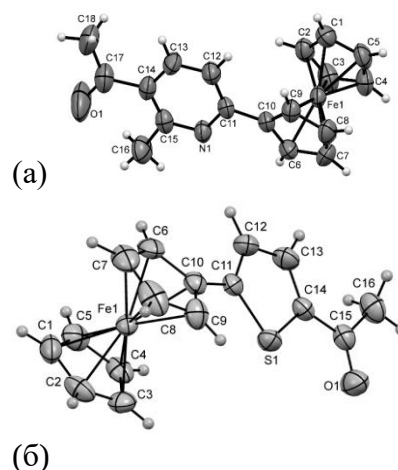


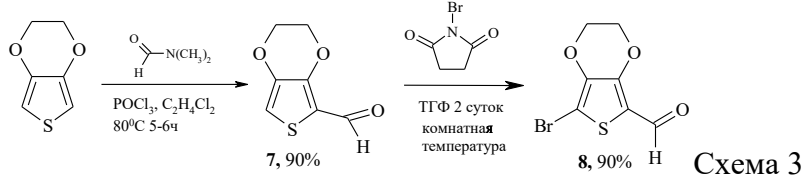
Рисунок 1 – Молекулярная структура кетонов **5** (а) и **6** (б).

Таблица 1 - Спектральные и электрохимические характеристики соединений **5-6**

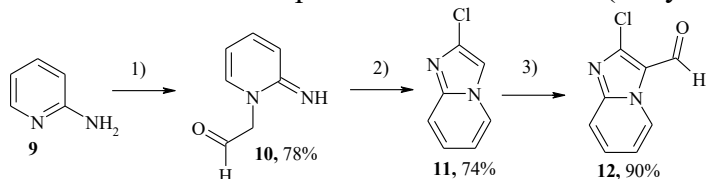
	$E_{\text{ox}}^{\text{Fc}}$, мВ	E_{ox}^2 , мВ	$E_{\text{red}}^{\text{Fc}}$, мВ	ΔE , мВ	$E_{1/2}$, мВ	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$, нм	$\lambda_{\text{onset}}^{\text{abs}}$, нм	E_g^{opt} , эВ
5	614	-	510	70	545	480	710	1.75
6	690	1310	580	110	635	475	705	1.76

$$\Delta E = E_{\text{ox}}^{\text{Fc}} - E_{\text{red}}^{\text{Fc}}; E_{1/2} = (E_{\text{ox}}^{\text{Fc}} + E_{\text{red}}^{\text{Fc}})/2$$

Формилированием 3,4-этилендиокситиофена (ЕДОТ) в условиях реакции Вильсмейера-Хаака получен альдегид **7**, последующее бромирование которого приводило к образованию карбальдегида **8** (Схема 3).



Трех стадийным синтезом получен альдегид **12** (Схема 4), структура которого дополнительно подтверждена данными РСА (Рисунок 2).



1) ClCH_2COOH , Et_3N , H_2O , 90°C , 5 ч; 2) POCl_3 , толуол, 115°C , 16 ч; 3) POCl_3 , ДМФА, PhCl, 70°C , 5 ч

Схема 4

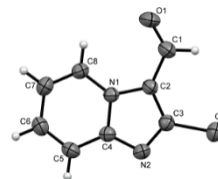
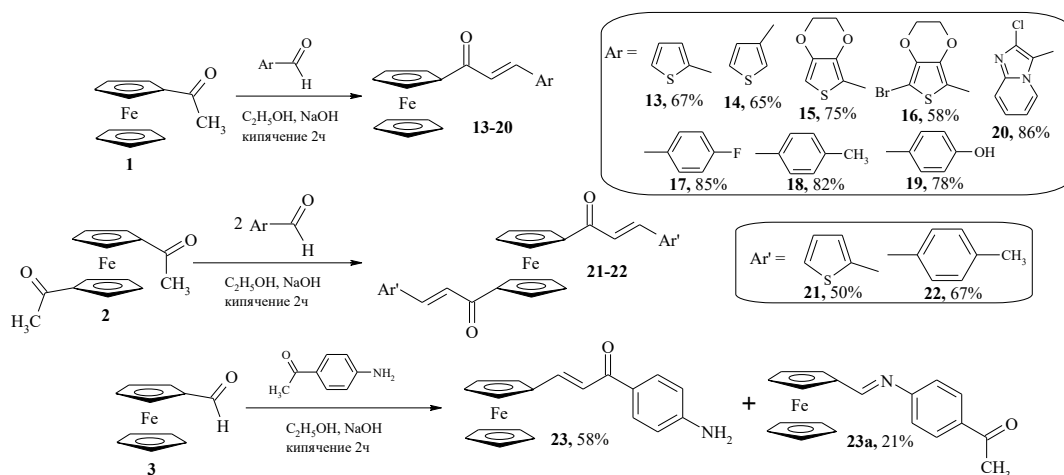


Рисунок 2 - Молекулярная структура 12

Полученные карбонилсодержащие соединения **1-3**, **5-8**, **12** далее нами использованы для синтеза целевых соединений.

2.2. Синтез ферроценосодержащих халконов

Конденсацией Кляйзена-Шмидта из кетонов и альдегидов **1-3**, **5-8**, **12** получены ферроценосодержащие халконы **13-22**. Для синтеза халконов **13-16**, **20-23** потребовалось кипячение ацетилферроцена **1** с соответствующими альдегидами, тогда как для получения халконов **17-19** нагревания не потребовалось; в этом случае реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 12 ч. Конденсация ферроценкарбальдегида **3** с 4-аминоацетофеноном приводила к образованию двух продуктов – целевого халкона **23** (58%) и основания Шиффа **23a** (21%) (Схема 5).



Результатом конденсации кетонов **5-6** с 4-фторбензальдегидом и тиофен-3-карбальдегидом получили халконы **26-28** (Схема 6).

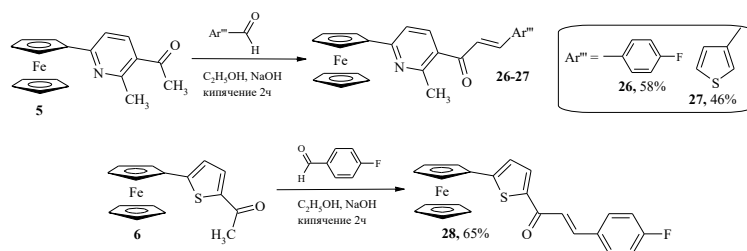


Схема 6

Алкилирование гидроксильной группы халкона **19** привело к получению халкона **24**, хорошо растворимого в обычных органических растворителях (Схема 7).

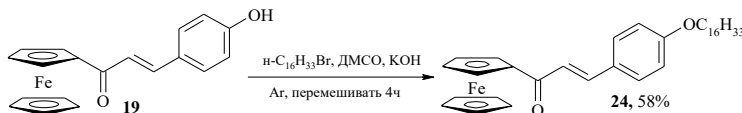


Схема 7

Взаимодействием халкона **23** с 2,5-диметокситетрагидрофураном в присутствии минимального количества уксусной кислоты получен халкон **25** (Схема 8).

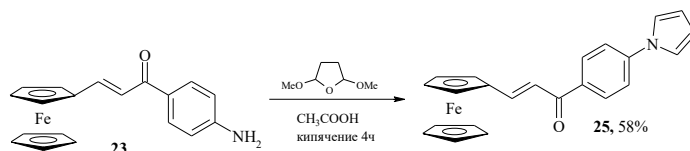


Схема 8

Структура халконов **15** и **19** была подтверждена данными РСА. Найдено, что в кристалле молекулы халкона **19** образуются гексамерные ассоциаты за счет межмолекулярных водородных связей (Рисунок 3-4).

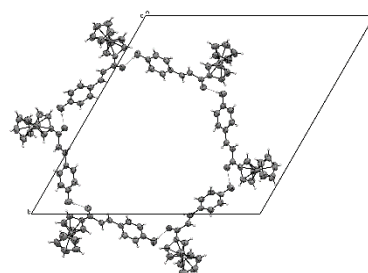
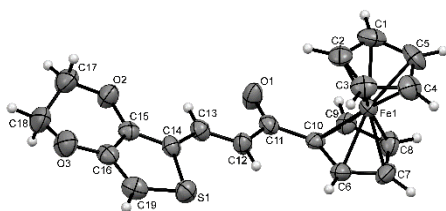


Рисунок 3 - Молекулярная структура халкона **15** Рисунок 4 – Гексамерный ассоциат халкона **19**

2.2.2. Исследование электрохимического поведения халконов

Электрохимическое поведение всех синтезированных ферроценосодержащих халконов исследовано с использованием метода ЦВА; во всех случаях первоначально происходит обратимое окисление ферроценового фрагмента халкона (Таблица 2). Определены потенциалы окисления и восстановления ферроценовой части молекул халконов (E_{ox}^{Fc} и E_{red}^{Fc}). Для халконов **13-16**, **21**, **23**, **25**, **27**, **28**, содержащих пятичленный электронодонорный гетероцикл (тиофен, ЕДОТ, пиррол), наблюдается второй необратимый пик окисления (E_{ox}^2), который относится к процессам, происходящим в гетероциклическом фрагменте халкона. Аномальными свойствами отличается халкон **17**, который хотя не содержит пятичленный гетероциклический фрагмент, но, тем не менее, на кривой ЦВА виден явный необратимый второй пик окисления равный 1300 мВ, что, скорее всего, связано с присутствием атома фтора в этом соединении, который отщепляется либо с образованием HF, либо фторирует органическое соединение или растворитель. При переходе от соединения **13** ($Ar = Th$) к халкону **15** ($Ar = EDO$) не наблюдается ожидаемого уменьшения значения E_{ox}^{Fc} , при этом возрастает значение E_{red}^{Fc} ; потенциалы окисления, соответствующие образованию димера (E_{ox}^2) и его

последующему окислению (E_{ox}^3), соответственно равны 1720 (15) и 1820 (16) мВ. После превращения аминогруппы халкона 23 в пиррольный фрагмент (халкон 25) происходит значительное увеличение потенциалов окисления - $E_{ox}^{Fc} = 570$ (23), 607 мВ (25); в свою очередь потенциал восстановления в халконе 25 увеличивается: $E_{red}^{Fc} = 516$ (23) и 569 мВ (25). Проанализирована зависимость потенциалов полуволны ферроцениларилпропенонов 17-19, 23 и 24, полученных в работе, от величины константы Гаммета заместителей, находящихся в *n*-положении фенильного заместителя – халконы 17 (F), 18 (CH₃), 19 (OH), 23 (NH₂), 24 (OC₁₆H₃₃) (Таблица 2). Наблюдается практически прямая зависимость, исключение составил халкон 19, содержащий свободную гидроксильную группу (Рисунок 5). Такое сильное отклонение можно объяснить образованием хиноидной структуры этого соединения в процессе взаимодействия карбонильной группы халкона с катионом железа в структуре ферроцена. Данные электрохимического окисления халконов приведены в общей Таблице 4 в разделе 2.5.

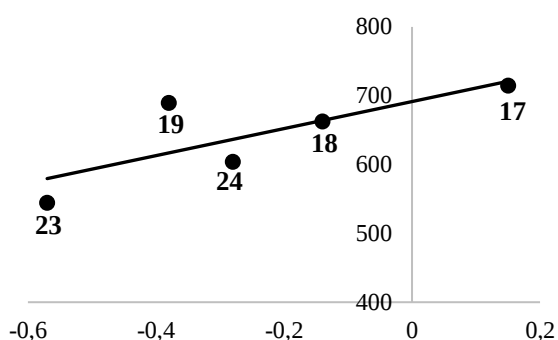


Рисунок 5 – Зависимость значений $E_{1/2}$ халконов 17-19, 23-24 от величины константы Гаммета

№	R	$E_{1/2}$, В	σ
23	NH ₂	545	-0.57
19	OH	690	-0.38
24	OAlk	605	-0.28
18	Me	663	-0.14
17	F	715	0.15

Таблица 2 - Значения $E_{1/2}$ халконов 17-19, 23-24 и величины константы Гаммета (σ)

2.2.3. Оптические свойства халконов

Для всех синтезированных в работе халконов получены УФ спектры поглощения. Исходя из полученных значений E_g^{opt} , можно сказать, что большая часть исследованных синтезированных халконов можно отнести к так называемым узкозонным органическим полупроводникам, для которых ширина запрещенной зоны составляет менее или около 2 эВ.

Таблица 3 - Оптические характеристики халконов $FcC(O)CH=CHAr$, $Fc[C(O)CH=CHAr]_2$ и $Fc-R-C(O)CH=CHAr$ (15-30), полученные на основе данных УФ спектров поглощения

№ (Ar)	λ_{max}^{abs} , нм	λ_{onset}^{abs} нм	E_g^{opt} , эВ*	№ (Ar; R)	λ_{max}^{abs} , нм	λ_{onset}^{abs} нм	E_g^{opt} , эВ*
13 (Th-2)	298, 399 (п), 503	590	2.10	22 (diTol-4)	252, 283, 318, 491	570	2.18
14 (Th-3)	269, 315, 391, 494	578	2.15	23 (PhNH ₂ -4)	242, 331, 504	664	1.87
15 (EDOT)	243, 282 (п), 360, 499	602	2.06	23a (=N-PhAc-4)	258, 307, 370 (п), 499	601	2.06
16 (Br-EDOT)	243, 359, 505	578	2.15	24(PhOC ₁₆ H ₃₃)	267, 289, 335, 497	592	2.09
17 (PhF-4)	266, 286	405	3.06	25 (PhPyrrol)	334, 394 (п), 514	604	2.05
18 (Tol-4)	326, 404 (п), 490	612	1.96	26 (PhF-4; 2-MePyrid)	248, 263, 318, 362, 515	723	1.71

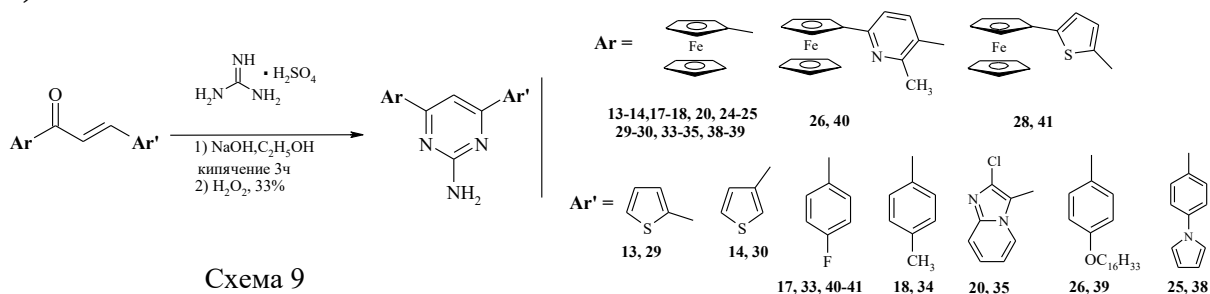
19 (Ph-OH-4)	287, 330	415	2.98	27 (Ph-; 2-MePyrid)	246, 311	526	2.36
20 (Pyr-imid-Cl)	295, 377, 506	596	2.08	28 (Th-2; PhF-4)	290, 364, 507	616	2.01
21 (diTh-2)	244, 342, 488	573	2.16				

2.2.4 Термогравиметрический анализ халконов

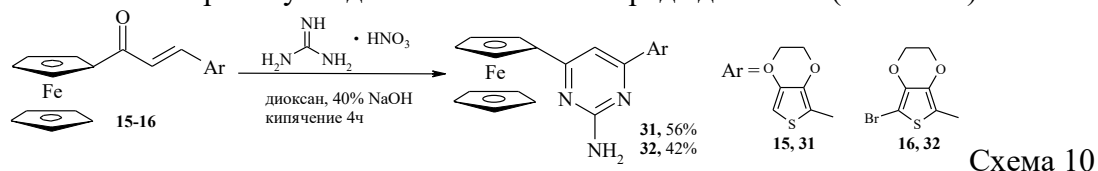
Практически все синтезированные халконы являются высокоплавкими веществами с $T_{пл} > 130^{\circ}\text{C}$, исключение составили два халкона - **13** и **24**, температуры плавления которых равны $75-76^{\circ}\text{C}$ (**15**) и $98-99^{\circ}\text{C}$ (**24**). Халкон **26** при определении температуры плавления показал два процесса плавления: первоначально происходило образование мутного расплава при 80.4°C , дальнейшее повышение температуры превращало этот расплав в прозрачную жидкость при 86.6°C . Было предположено, что этот халкон можно отнести к термотропным жидким кристаллам. Проведенными исследованиями доказано, что халкон **24** действительно проявляет жидкокристаллические свойства, температурный интервал существования жидкокристаллической фазы для этого соединения составил 23°C ; показано, что исследуемый халкон может быть отнесен к смектической фазе с полигональной фокально-конической структурой; кроме того, выявлено, что для исследуемого ЖК оказалось свойственным проявление параморфоза.

2.3 Синтез 2-амино-4-ферроценил-6-(гет)арилпиримидинов

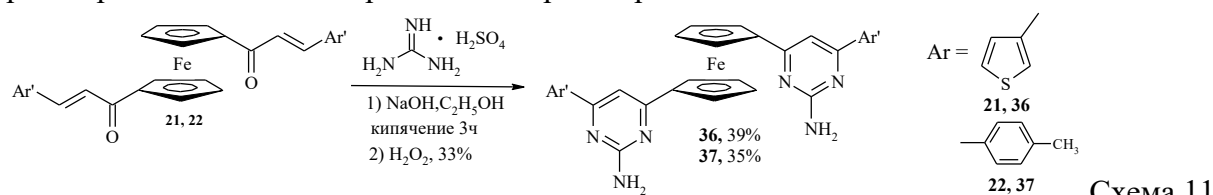
2-Амино-4,6-диарилпиримидины **29-30**, **33-35**, **39-41** получены конденсацией халконов с сульфатом гуанидина. Циклизация халконов **13-14**, **17-18**, **20**, **24-28** успешно завершалась в спиртово-щелочной среде с образованием промежуточных 2-амино-4,6-диарилдигидропиримидинов, окисление которых 33%-ной перекисью водорода, выполненное *in situ* приводило к образованию 2-амино-4,6-диарилпиримидинов (Схема 9).



Циклизация халконов **15-16** в 2-аминопиримидины **31-32** выполнена при использовании нитрата гуанидина кипячением в среде диоксана (Схема 10).



Циклизация дихалконов **21-22** приводила к образованию аминопиримидинов **36-37** (Схема 11). Полученные соединения представляют собой тугоплавкие кристаллические вещества красных или бордовых оттенков, в основном, трудно растворимые в обычных органических растворителях.



2.4 Синтез 2-(1H-пиррол-1-ил)пиримидинов

2-Аминопиримидины являются удобными соединениями для проведения дальнейшей модификации за счет использования их amino-группы, в частности, для введения в структуру пиримидина ещё одного ароматического фрагмента, например, пиррола, свободные α -положения которого позволяют, например, выполнить электрохимическую или химическую полимеризацию такого соединения. Для этой цели нами было использовано взаимодействие полученных 2-аминопиримидинов **29-34** и **38-41** с 2,5-диметокситетрагидрофураном кипячением в минимальном количестве CH_3COOH (Схема 12). В результате были успешно получены, а затем выделены, очищены и идентифицированы 2-(1H-пиррол-2-ил)-4,6-диарилпиримидины **42**, **45-48** и **51**, все остальные пиримидины были получены в следовых количествах. Изменение условий реакции - длительности процесса, температурного режима, замены катализатора на трифторметансульфокислоту, не привело к ощутимым изменениям.

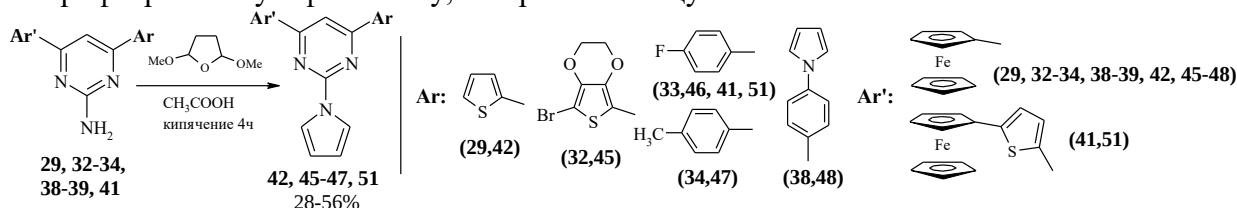


Схема 12

2-(1H-Пиррол-1-ил)-4,6-диарилпиримидины **42**, **45-48**, **51** - это тугоплавкие кристаллические окрашенные в ярко красные оттенки вещества. Структура полученных соединений подтверждена методами ИК, ЯМР спектроскопии и элементным анализом. Только в одном случае, когда вторым ароматическим заместителем в 2-аминопиримидине **35** являлся сильный электроноакцепторный хлорзамещенный азаиндолилный фрагмент, нами был выделен в качестве единственного продукта реакции с выходом 48% 2-(1H-индол-1-ил)пиримидин **52** (Схема 13). Во всех других случаях выделены и идентифицированы были только 2-(1H-пиррол-1-ил)пиримидины.

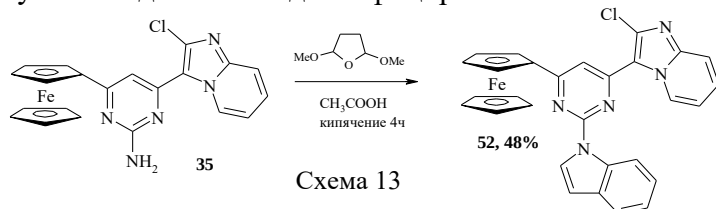


Схема 13

Структура полученного пиримидина **52** дополнительно подтверждена данными РСА (Рисунок 6). Наиболее существенной особенностью кристаллической структуры соединения **52** является упаковка молекул в стопки, в которых ароматические фрагменты соседних молекул сближены до расстояний, позволяющих говорить о наличии слабых π - π взаимодействий между ними: расстояния между центроидами бензольного фрагмента и имидазольного цикла, пиримидинового и пиррольного цикла лежат в пределах 3.5–3.7 Å.

2.5 Электрохимическое поведение 2-амино- и 2-(1H-пиррол-1-ил)пиримидинов

Исследовано поведение синтезированных 2-аминопиримидинов **29-41** и 2-(1H-пиррол-1-ил)пиримидинов **42-51** в условиях электрохимического окисления, определены значения редокс-потенциалов E_{ox}^{Fc} и E_{red}^{Fc} . При этом значение величины редокс-потенциала ферроценового фрагмента очень чувствительно к изменению и

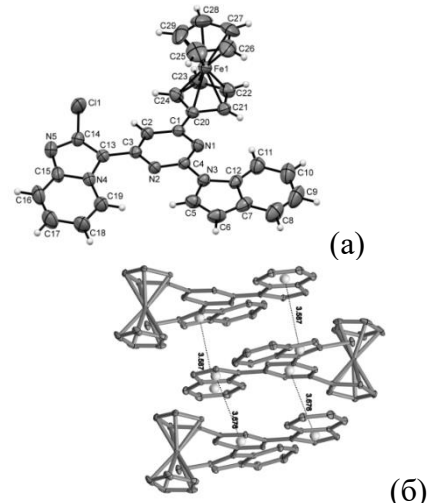
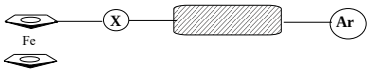
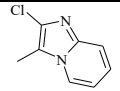
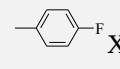
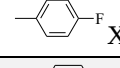
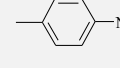


Рисунок 6 – Общий вид молекулы (а) и упаковка молекул (б) пиримидина **52**

распределению электронной плотности в молекуле содержащего его соединения. Измерения показали, что E_{ox}^{Fc} и E_{red}^{Fc} для соединений **36** (1000/895 мВ) и **37** (980/870 мВ), полученных на основе диацетилферроцена, сильно сдвинуты в анодную область. Так, для соединений **18**, **34**, **47** содержащих *n*-толильный фрагмент значение E_{ox}^{Fc}/E_{red}^{Fc} составили 730/600 мВ (**18**), 640/570 мВ (**34**), 750/645 мВ (**47**). Та же закономерность прослеживается для содержащей 2-тиенильный фрагмент пары халкон / 2-аминопиримидин **13**, **29**, **42**: 678/658 мВ (**13**), 605/529 мВ (**29**), 634/572 мВ (**42**). Для халконов **17** и **18**, содержащих в *n*-положении бензольного цикла атом фтора (**17**) или метильную группу (**18**), определены очень высокие значения E_{ox}^{Fc}/E_{red}^{Fc} - 782/652 мВ (**19**) и 730/600 мВ (**20**), значения которых резко падает после превращения халконов в соответствующие 2-аминопиримидины **33** и **34** до 650/580 мВ (**35**) и 650/560 мВ (**36**). Закономерность уменьшения значения E_{ox}^{Fc}/E_{red}^{Fc} наблюдается практически для всех пар – «халкон - 2-аминопиримидин». После превращения 2-аминопиримидинов в соответствующие 2-(1*H*-пиррол-1-ил)пиримидины наблюдается увеличение значений E_{ox}^{Fc} и E_{red}^{Fc} , что связано с тем, что атом азота amino-группы становится атомом азота пиррольного цикла, то есть его бывшая свободная электронная пара, обеспечивающая некоторое ослабление электроноакцепторных свойств пиримидинового цикла за счет своего положительного мезомерного эффекта, оказывается втянутой в ароматическую систему пиррольного цикла.

Таблица 4 - Редокс-потенциалы ферроценового фрагмента халконов, полученных на их основе 2-аминотирипимидинов и 2-(1*H*-пиррол-1-ил)пиримидинов (среда - $CH_3CN:CH_2Cl_2$, 4:1, WE: стеклогуглеродный, RE – Ag/AgCl, CE – Pt, Et_4NClO_4 , V_{scan} - 50 мВ/с)

									
Строение заместителя Ar, значение X									
				E_{ox}^{Fc}/E_{red}^{Fc} мВ	ΔE_p мВ	E_p %, мВ	E_{ox}^{Fc}/E_{red}^{Fc} мВ	ΔE_p мВ	E_p %, мВ
 X=0	678 / 658	20	671	605 / 529	76	567	634/572	62	603
	13			29			42		
 X=0	720 / 610	110	665	725 / 615	110	670			
	14			30					
 X=0	675 / 668	51	655	610 / 530	80	570			
	15			31					
 X=0	780 / 650	130	715	750/635	110	695	630/580	50	605
	16			32			45		
 X=0	782 / 652	130	717	650/580	70	615	650/560	90	605
	17			33			46		
 X=0	730 / 600	130	665	640/570	70	605	750/645	105	697
	18			34			47		
 X=0	630 / 580	50	605	690/590	100	640			
	24			39					
	740 / 630	110	685	720/610	110	665	710/	130*	645*

 X=0							580		
	20			35			52		
 X =	630 / 520	110	575	630/510	120	570	620/ 525	95	572
	28			41			51		
	 X =	720 / 630	90	675	794/693	101	742		
26			38						
 X=0	610 /580	30	595	608	53	555	660/ 595	130	645
	25			38			48		

2.6 Исследование УФ спектров поглощения

2-аминопиримидинов и 2-(1H-пиррол-1-ил)пиримидинов

Практически для всех синтезированных в работе соединений получены УФ спектры поглощения их растворов в хлороформе, определены λ_{onset}^{abs} , E_g^{opt} . Исходя из полученных значений E_g^{opt} , можно сказать, что исследованные в работе соединения относятся к т.н. узкозонным органическим полупроводникам. Появление тиофенового и пиридинового мостиков между ферроценом и пиримидиновым циклом в случае халконов и 2-аминопиримидинов приводит к батохромному смещению λ_{onset}^{abs} по сравнению с аналогичными структурами, не содержащими этих мостиков. Так, для халконов **17**, **26** и **28** значения λ_{onset}^{abs} составили 405, 625 и 616 нм. Для 2-аминопиримидинов **33**, **40**, **41** значения λ_{onset}^{abs} равны 550, 647 и 570 нм. Однако замена аминогруппы на пиррольный фрагмент привела в соединения **46** $\lambda_{onset}^{abs} = 698$ нм, в случае пиримидина **51** $\lambda_{onset}^{abs} = 593$ нм. Для соединения **28** экспериментально определен молярный коэффициент экстинкции ϵ при длинах волн 261 и 510 нм: $lg\epsilon(261 \text{ нм}) = 4.19$, $lg\epsilon(510 \text{ нм}) = 3.46$.

2.5.3. Исследование спектров флуоресценции полученных соединений

Известно, что производные ферроцена являются классическими тушителями возбужденных состояний соединений, которые часто используются как фотосенсибилизаторы. Межмолекулярное тушение ферроценом синглетных состояний остается малоизученным явлением, хотя этот фотофизический процесс все шире используется при исследовании процессов переноса электронов в различных системах. Для синтезированных в работе соединений были получены спектры флуоресценции. Как и ожидалось, интенсивность этих спектров часто не очень высока, что, скорее всего, можно объяснить фотоиндуцированным переходом электрона с ферроценового фрагмента на основной уровень пиримидиновой системы. Это приводит к его безызлучательной релаксации, что в итоге препятствует флуоресценции. Для того чтобы добиться интенсивной флуоресценции системы, содержащей сильный электронодонорный фрагмент, можно перевести систему в окисленное состояние, уменьшив тем самым её электронодонорные свойства и воспрепятствовав переходу электронов с донорной части молекулы (в нашем случае – ферроцена или пиррола) на остальную часть молекулы. В связи с этим нами из соединений **45-47** взаимодействием с йодом в хлористом метиле при комнатной температуре были получены их соли с йодом **45a – 47a**, представляющие собой кристаллические вещества черного цвета. На Рисунке 7а-в показано сравнение спектров испускания неокисленных пирроллилпиримидинов и их солей с йодом. В спектре флуоресценции соли **46a** наблюдается гипсохромный сдвиг по сравнению с исходным пиримидином **46** (Рисунок 7а). Интенсивность флуоресценции возрастает практически в 2 раза, максимум флуоресценции окисленного йодом 2-(1H-пиррол-1-ил)пиримидина **46a** претерпевает батохромное смещение: $\lambda_{max}^{em}(\mathbf{46}) = 437 \text{ нм}$ ($I=14$) и $\lambda_{max}^{em}(\mathbf{46a}) = 466 \text{ нм}$ ($I=26$) (Рисунок

7а). Такое же небольшое bathochromное смещение претерпевают максимумы испускания соли соединения **45** (**45a**): $\lambda_{max}^{em}(\mathbf{45}) = 452$ нм ($I=7$) и $\lambda_{max}^{em}(\mathbf{45a}) = 463$ нм ($I=28$) (Рисунок 7б-в). Сравнивая значения максимумов поглощения УФ спектров продуктов окисления йодом (**45a-49a**) со значениями максимумов поглощения УФ спектров исходных соединений (**45-47**), приведенных в Таблице 5, видно, что окисление этих соединений йодом приводит к сдвигу максимумов поглощения в длинноволновую область спектров на величину 10-17 нм. Значение редокс-потенциалов ферроценового фрагмента увеличиваются в среднем на 100 мВ.

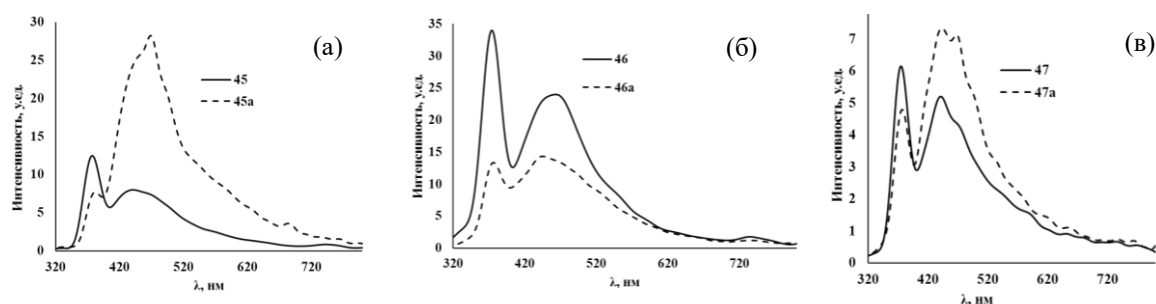


Рисунок 7 – Спектры флуоресценции соединений (а) **45-45a**, (б) **46-46a**, (в) **47-47a**

Таблица 5 - Данные электрохимического окисления и УФ спектров поглощения солей 2-(1*H*-пиррол-1-ил)пиримидинов **45-47** с йодом **45a-47a**

№	E_{ox}^{Fc} , мВ	E_{red}^{Fc} , мВ	E_{ox}^2 , мВ	λ_{max}^{abs} , нм	λ_{onset}^{abs} , нм	E_g^{opt} , эВ Соль (соед).
45a	635	593	1165	241, 285, 348, 498	730	1.70 (2.07)
46a	740	560		246, 268, 294, 572 (п), 499	710	1.75 (1.78)
47a	621	590	1067	242, 269, 310, 374, 495	735	1.68 (1.82)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- 1) Разработаны препаративные методы получения новых ферроценсодержащих халконов, в которых ферроценовый фрагмент либо непосредственно соединен с центральной пропеноновой системой, либо через электрононасыщенный или электронодефицитный фрагмент, и которые содержат в качестве второго заместителя карбо- и гетероциклические фрагменты донорного и акцепторного характера.
- 2) На основе синтезированных халконов разработаны препаративные методы получения 2-амино-4-ферроценил-6-(гет)арилпиримидинов и подобраны условия их дальнейшего превращения в 2-(1*H*-пиррол-1-ил)пиримидины. Подтверждено, что в условиях реакции Клауссона-Кааса возможно формирование индольного фрагмента за счет участия аминогруппы 2-амино-4-ферроценил-6-(гет)арилпиримидина.
- 3) Исследованы оптические свойства всех синтезированных в работе соединений; на основе данных спектров поглощения определены значения оптической ширины запрещенной зоны; показано, что все синтезированные соединения обладают шириной запрещенной зоны 1.69-2.37 эВ, то есть относятся к узкозонным полупроводникам. Показано, что интенсивность спектров флуоресценции синтезированных ферроценсодержащих соединений ожидаемо низка, ее увеличение происходит за счет перевода ферроцена в окисленное состояние.
- 4) Исследована зависимость величины редокс-потенциала (Fc/Fc^+) ферроценового фрагмента от природы второго ароматического заместителя в получаемых

хромофорных системах, от природы центрального электроноакцепторного ядра (пропенон, 2-R-замещенный пиримидин) и от характера заместителя R в центральном 2-R-замещенном пиримидине (амино-группа или 1*H*-пиррольный фрагмент). Показано, что наличие незамещенного пиррольного фрагмента позволяет проводить электрохимическую полимеризацию с формированием устойчивой пленки на поверхности электрода.

- 5) Впервые составлен ряд, включающий значения редокс-потенциалов (Fc/Fc^+) соединений, полученных последовательным превращением халкон $\rightarrow$ 2-аминопиримидин $\rightarrow$ 2-(1*H*-пиррол-1-ил)пиримидин. Показано, что введение гетероциклического фрагмента между ферроценом и центральным электроноакцепторным ядром приводит к уменьшению значений редокс-потенциалов ферроценового фрагмента, как для электронодонорного, так и для электроноакцепторного гетероцикла.
- 6) Исследована термическая устойчивость синтезированных соединений, показано, что все синтезированные соединения устойчивы при термообработке. Выявлено, что халкон, содержащий в своем составе О-гексадецильный фрагмент обладает жидкокристаллическими свойствами, в отличие продуктов его дальнейшего превращения. Исследованы жидкокристаллические свойства и доказано, что этот халкон может быть отнесен к смектической фазе с полигональной фокально-конической структурой; кроме того, выявлено, что для исследуемого ЖК оказалось свойственным проявление параморфоза.

Перспективы дальнейшей разработки темы диссертационного исследования заключается в целенаправленном синтезе 2,4,6-тризамещенных ферроценсодержащих пиримидинов с заданным набором термических, оптических и электрохимических свойств.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

Статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ

1. Абашев, Г. Г. Ферроцены, сопряженные с тиофеновыми, карбазольными и пиримидиновыми фрагментами: синтез и свойства / Г. Г. Абашев, А. Д. Антуфьева, А. Ю. Бушуева, Е. В. Шкляева, П. Г. Кудрявцев, И. В. Осоргина, Р. В. Сюткин // ЖПХ. – 2010. – Т. 83. – № 8. – С.1330–1334.
2. Антуфьева, А. Д. Синтез ферроценсодержащих 4,6-дизамещенных 2-(1*H*-пиррол-1-ил)пиримидинов / А. Д. Антуфьева, Т. В. Шаврина, Шкляева Е. В., Г. Г. Абашев // Бутлеровские сообщения. – 2015. – Т. 42. – № 4. – С.61–65.
3. Антуфьева, А. Д. Новые азотсодержащие гетероциклы, включающие ферроценовый фрагмент: исследование оптических и физико-химических свойств / А. Д. Антуфьева, В. Е. Жуланов, М. В. Дмитриев, И. Г. Мокрушин, Е. В. Шкляева, Г. Г. Абашев // ЖОХ. – 2017. – Т. 87. – № 3. – С. 465–473.
4. Антуфьева, А. Д. Новые π -сопряженные ферроценилзамещенные гетероциклические системы, включающие электронодефицитные ароматические азагетероциклы / А. Д. Антуфьева, М. В. Дмитриев, О. А. Майорова, И. Г. Мокрушин, А. Р. Галеев, Е. В. Шкляева, Г. Г. Абашев // ЖОРХ. – 2018. – Т. 54. – № 9. – С. 1337–1344.
5. Антуфьева, А. Д. Синтез и структура 2-(1*H*-индол-1-ил)-6-ферроценил-4-(2-хлоримидазо[1,2-*a*]-пиридин-3-ил)пиримидина / А. Д. Антуфьева, Д. Р. Ахматзянова, М. В. Дмитриев, Е. В. Шкляева, Г. Г. Абашев // ЖОХ. – 2018. – Т. 88. – № 6. – С. 922–926.

Тезисы докладов и другие публикации

6. Кабелицкая, Ю. М. Ферроценсодержащие сопряженные соединения и их использование в органической электронике / Ю. М. Кабелицкая, А. Д. Антуфьева, Е.

- В. Шкляева, Г. Г. Абашев // Вестник ПГУ. Химия. – 2013. – Вып. 12. – № 4. – С. 59–82.
7. Антуфьева, А. Д. Жидкокристаллические свойства 3-(4-гексадецилоксифенил)-1-ферроценилпропенона / А. Д. Антуфьева, В. Г. Гилев, Е. В. Шкляева, Г. Г. Абашев // Вестник Пермского Университета. Химия. – 2019. – Вып. 9. – № 3. – С. 279–288.
 8. Антуфьева, А. Д. Получение и исследование ферроценосодержащих пиримидинов / А. Д. Антуфьева, Е. В. Шкляева, Г. Г. Абашев // Сборник тезисов докладов VIII Всероссийской конференции с международным участием молодых ученых по химии «Менделеев 2014», г. Санкт-Петербург, 1-4 апреля 2014. – С. 20.
 9. Антуфьева, А. Д. Ферроценосодержащие соединения для органической электроники / А. Д. Антуфьева, Е. В. Шкляева, Г. Г. Абашев // Сборник тезисов докладов IV Международной конференции «Техническая химия. От теории к практике», г. Пермь, 21-23 октября 2014. – С. 89.
 10. Антуфьева, А. Д. Синтез ферроценосодержащих 4,6-дизамещенных 2-(1*H*-пиррол-1-ил) пиримидинов / А. Д. Антуфьева, Т. В. Шаврина, Е. В. Шкляева, Г. Г. Абашев // Международный научный форум «Бутлеровское наследие – 2015», г. Казань, 18-24 май 2015. – С. 61–65.
 11. Антуфьева, А. Д. Синтез и исследование соединений ферроцена для целей молекулярной электроники / А. Д. Антуфьева, Ю. М. Кабелицкая, Г. Г. Абашев, Е. В. Шкляева // Сборник тезисов докладов I Всероссийской молодежной-школе конференции «Успехи синтеза и комплексообразования», г. Москва, 25-28 апреля 2016. – С. 27.
 12. Antufieva, A. D. 2,4,6-Trisubstituted pyrimidines: synthesis, transformation, optical and electrochemical properties / A. D. Antufieva, E. V. Shklyayeva, A. Yu. Bushueva, A. N. Vasyanin, E. A. Komissarova, D. G. Selivanova, S. N. Shurov, E. A. Sosnin, G. G. Abashev // Dombay organic conference cluster DOCC-2016, Dombay, 29 May – 04 June 2016. – P. 103.
 13. Антуфьева, А. Д. Новые азотсодержащие гетероциклы, включающие ферроценовый фрагмент / А. Д. Антуфьева, Г. Г. Абашев, Е. А. Комиссарова, Д. Р. Ахматзянова, О. А. Майорова, Т. В. Шаврина, Е. В. Шкляева // Сборник тезисов докладов V Международной конференции «Техническая химия. От теории к практике», г. Пермь, 19-23 сентября 2016. – С. 65.
 14. Antufjeva, A. D. Some new containing heterocyclic systems, including ferrocene moiety / A. D. Antufjeva, D. R. Ahkmatzynova, E. V. Shklyayeva, G. G. Abashev // 13 International Conference on Organic Electonics – 2017 (ICOE-2017), Saint Petersburg, 4-8 June 2017. – P. 162.
 15. Антуфьева, А. Д. Азотсодержащие гетероциклы, включающие ферроценовый фрагмент / А. Д. Антуфьева, Д. Р. Ахматзянова, В. Г. Гилев, Е. В. Шкляева, Г. Г. Абашев // Сборник тезисов докладов V Всероссийской конференции с международным участием по органической химии “ROCC-V” Владикавказ, 10-14 сентября 2018. – С. 159.