

Синтез и исследование 2-алкокси(2-алкилсульфанил)-4,6-дистирилпиримидинов, содержащих терминальный карбазольный фрагмент

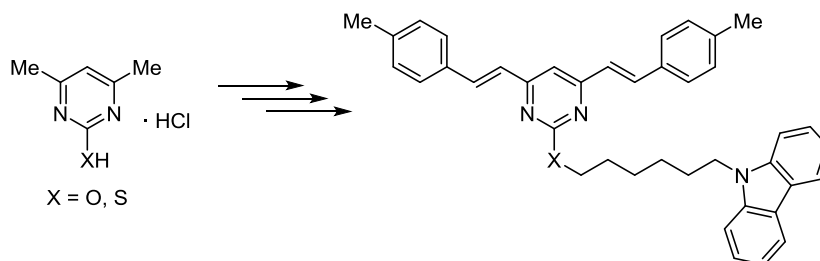
Екатерина А. Комиссарова^{1,2}, Игорь В. Лунегов², Елена В. Шкляева³, Георгий Г. Абашев^{1,2*}

¹ Институт технической химии УрО РАН,
ул. Академика Королева, 3, Пермь 614013, Россия; e-mail: gabashev@psu.ru

² Пермский государственный национальный исследовательский университет,
ул. Букирева, 15, Пермь 614990, Россия; e-mail: lunegov@psu.ru

³ Естественнонаучный институт
Пермского государственного национального исследовательского университета,
ул. Генделя, 4, Пермь 614990, Россия; e-mail: gabashev@psu.ru

Поступило 4.03.2016
Принято 18.04.2016



Синтезированы новые 4,6-дистирилпиримидины, содержащие незамещенный карбазольный цикл, связанный с пиримидиновым фрагментом гибким алифатическим семичленным мостиком $-O(CH_2)_6-$ или $-S(CH_2)_6-$. Исследованы электрохимические и спектральные свойства синтезированных соединений; по краю собственного поглощения определены значения ширины запрещенной зоны, равные 2.55 и 2.54 эВ соответственно. На основе производного с серосодержащим мостиком ($-S(CH_2)_6-$) получена тонкая пленка на проводящей поверхности; показано, что пленка обладает однородной поверхностью и дырочной проводимостью.

Ключевые слова: карбазол, пиримидин, стирилпиримидины, сольватохромный эффект, тонкие пленки.

Последние 20 лет в качестве материалов для создания устройств органической электроники широко используются сопряженные малые молекулы, олигомеры и полимеры, содержащие в цепи сопряжения разнообразные донорные и акцепторные гетероциклы. Такие структуры являются основой для создания органических светоизлучающих диодов (OLED), полевых транзисторов (OFET), солнечных батарей, люминесцентных сенсоров, а также устройств нелинейной оптики.^{1–5} Одним из важных акцепторных строительных блоков для синтеза сопряженных структур служит замещенный пиримидин. Например, галогензамещенные пиримидины используют как исходные соединения в реакциях кросс-сочетания,^{6–8} для получения замещенных винилпиримидинов применяют конденсации ароматических и гетероароматических альдегидов с моно- и диметилпиримидинами.^{9–12} Вместе с тем одним из наиболее важных электронодонорных гетероциклов, используемых как структурные фрагменты

смешанных донорно-акцепторных систем, является карбазол. Производные карбазола, а также ди- и поликарбазолы, обладают дырочной проводимостью с высокой подвижностью зарядов, что позволяет использовать эти соединения в качестве дырочных транспортных слоев в устройствах органической электроники. Производные карбазола обладают высокой термической и фотохимической стабильностью, а также устойчивым голубым свечением. Молекула карбазола легко модифицируется по положениям 3, 6 и 9, что позволяет в широких пределах влиять на электрофизические и оптические свойства получаемых соединений.^{13,14}

Ранее нами были синтезированы и описаны производные пиримидина, содержащие карбазольные, тиофеновые, *N*-фенилкарбазольные и ферроценовые фрагменты (рис. 1).^{15–18} Было показано, что пиримидины, включающие карбазольные фрагменты со свободными положениями 3 и 6, электрохимически полимеризуются с образованием полимерной пленки на поверхности электродов.

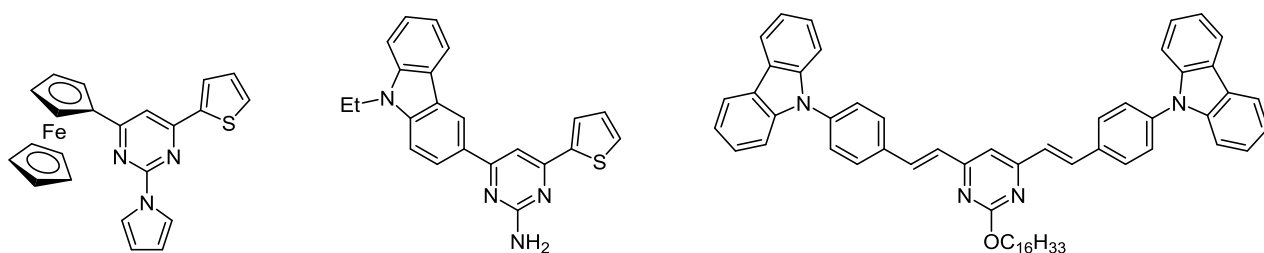
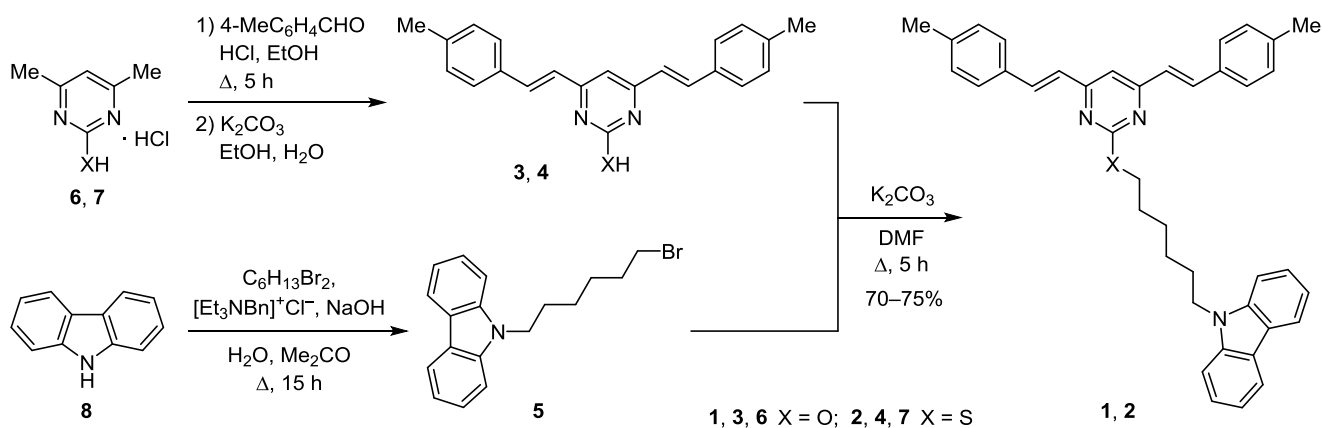


Рисунок 1. Примеры синтезированных Y-образных пиримидинов.

Схема 1



Нами синтезированы новые замещенные пиримидины, в которых незамещенный карбазольный цикл соединен с 4,6-дистирилпиримидином с помощью гибких алифатических мостиков $-(\text{CH}_2)_6-$ (соединение **1**) или $-\text{S}(\text{CH}_2)_6-$ (соединение **2**, схема 1). Первоначально конденсацией гидрохлоридов 2-гидрокси(меркапто)-4,6-диметилпиримидинов **6**, **7** с двукратным избытком *para*-толуилового альдегида в этаноле в присутствии конц. HCl и последующей обработкой водно-спиртовым раствором поташа были получены π -сопряженные пиримидины **3**, **4**. Необходимый для синтеза 9-(6-бромгексил)-9*H*-карбазол (**5**) получен *N*-алкилированием карбазола действием избытка 1,6-дибромгексана с использованием межфазного катализатора.¹⁹ Далее, взаимодействием 9-(бромгексил)карбазола **5** с 2-гидрокси(меркапто)-4,6-дизамещенными пиримидинами **3**, **4** в ДМФА в присутствии поташа были синтезированы целевые продукты – *N*-замещенные карбазолы **1**, **2**, выделенные и очищенные колоночной хроматографией на силикагеле (элюент CH_2Cl_2). Полученные гетероциклы **1**, **2** представляют собой светло-желтые порошки, растворимые в хлороформе, метилхлориде, ацетоне, толуоле, ДМФА, этилацетате, но нерастворимые в гексане, этаноле и ацетонитриле. Эти соединения являются исходными мономерами как для проведения химической полимеризации под действием безводного хлорного железа,²⁰ так и для электрохимической полимеризации.

Электронные спектры поглощения соединений **1**, **2** (рис. 2*a,b*) имеют сложный характер, что связано с особенностями строения этих соединений, так как в этом случае из-за наличия в их структурах длинного и гибкого алифатического шестичленного мостика воз-

можно существование как внутри-, так и межмолекулярного взаимодействия терминального донорного карбазольного фрагмента и акцепторного пиримидинового цикла. Наличие такого взаимодействия сказывается на характере сопряжения, в результате чего внутри молекулы происходит перераспределение электронной плотности, что проявляется в оптических спектрах этих соединений. По спектрам поглощения пиримидина **1** видно, что при переходе от менее полярного растворителя (CHCl_3) к более полярному (EtOAc или ДМФА) максимумы полос поглощения претерпевают гипсохромное смещение (рис. 2*a*, табл. 1), то есть проявляется так называемый отрицательный сольватохромизм.^{21,22}

Исходя из значений длины волны красной границы поглощения ($\lambda_{\text{onset}}^{\text{abs}}$) для соединений **1**, **2** были рассчитаны значения ширины запрещенной зоны (E_g), которые составили соответственно 2.55 и 2.54 эВ. Эти значения близки к значениям E_g таких известных органических полупроводников, как поли(фениленвинилен) (PPV) и поли(*para*-фенилен) (PPP), – 2.4 и 3.0 эВ соответственно.²³ В спектрах флуоресценции также наблюдается смещение полос испускания в зависимости от полярности растворителя (рис. 3*a,b*).

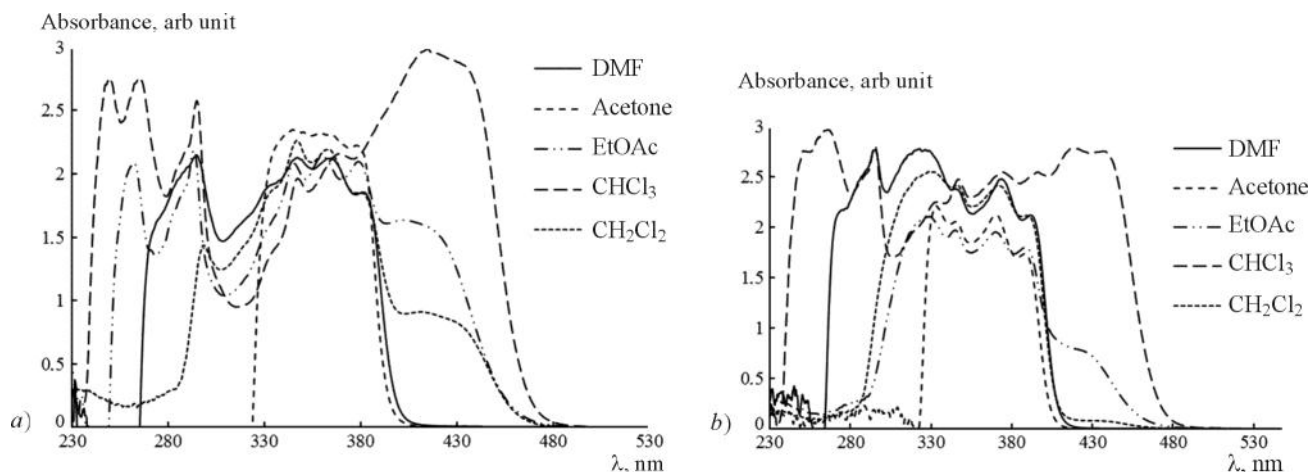
Циклическая вольтамперометрия (ЦВА) показала, что в процессе первого цикла развертки потенциала при 1.5 В происходит образование катион-радикала за счет окисления карбазольных фрагментов молекул соединений **1**, **2** (рис. 4*a,b*). Далее, как следует из предложенных механизмов полимеризации,^{24,25} скорее всего, происходит димеризация по положениям 3 или 6 карбазольного цикла. При последующих циклах наблюдаются спад тока и сглаживание пиков окисле-

Таблица 1. Оптические характеристики соединений **1**, **2** в растворах

Соединение	Растворитель	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$, нм	$\lambda_{\text{onset}}^{\text{abs}}$, нм	$\lambda_{\max}^{\text{em}}$, нм	$\Delta\nu^*$, cm^{-1} (нм)
1	ДМФА	295, 347, 364, 381 **	408	440	3520 (59)
	Ацетон	344, 361, 378	403	418	2532 (40)
	EtOAc	263, 293, 345, 360, 378, 403	475	495	4611 (92)
	CHCl_3	249, 265, 295, 347, 368, 415	485	485	3478 (70)
	CH_2Cl_2	298, 346, 363, 379, 413	476	430	958 (17)
2	ДМФА	295, 323, 373, 392	415	440	2783 (48)
	Ацетон	333, 345, 370, 388	412	430	2518 (42)
	EtOAc	328, 345, 369, 388	480	482	5027 (94)
	CHCl_3	266, 295, 346, 375, 396, 420, 436	487	493	2652 (57)
	CH_2Cl_2	330, 346, 371, 390	460	435	2653 (45)

* Сдвиг Стокса.

** Полужирным шрифтом отмечены максимумы полос поглощения, использованные для расчета сдвига Стокса.

Рисунок 2. Электронные спектры поглощения соединений **1** (a) и **2** (b) в разных растворителях.

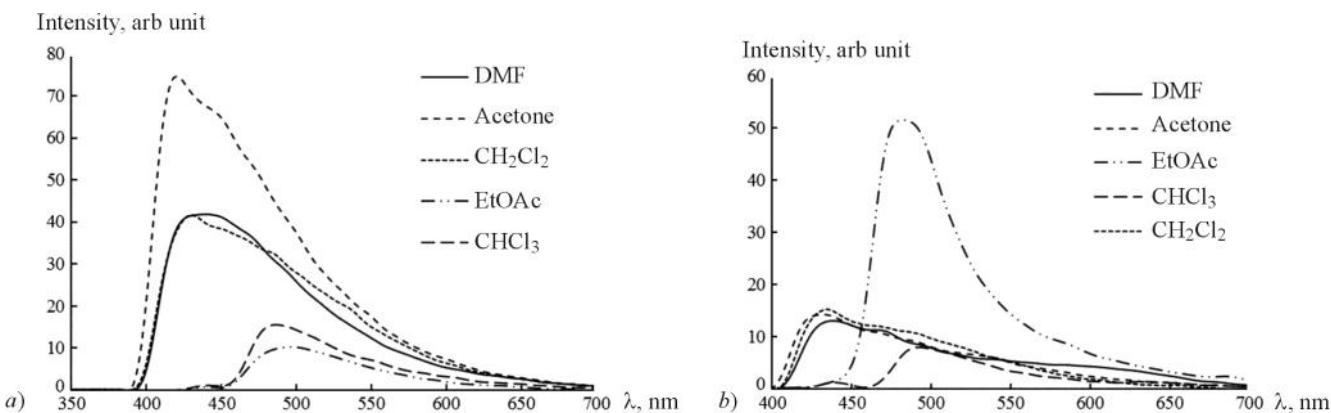
ния, что свидетельствует об отсутствии дальнейших полимеризационных процессов.

На основе соединения **2** центрифугированием (spin-coating) получена проводящая тонкая пленка, структура которой изучена с помощью сканирующей туннельной микроскопии (СТМ).

Анализ полученных изображений пленки (рис. 5) показывает, что молекулы стремятся к формированию макрообразований, размер которых в среднем составляет 200 нм. На рис. 6 показана вольт-амперная характеристика

полученной пленки. Из нее следует, что данная пленка обладает дырочной проводимостью, значения которой выше при обратном ходе изменения напряжения.

Таким образом, нами синтезированы 2-алкокси-(2-алкилсульфанил)-4,6-дистирилпиримидины, содержащие терминальный карбазольный фрагмент. Исследование их оптических свойств показало, что синтезированные соединения проявляют отрицательный сольватохромный эффект. Экспериментально определены значения ширины запрещенной зоны. Пока-

Рисунок 3. Спектры флуоресценции соединений **1** (a) и **2** (b) в разных растворителях.

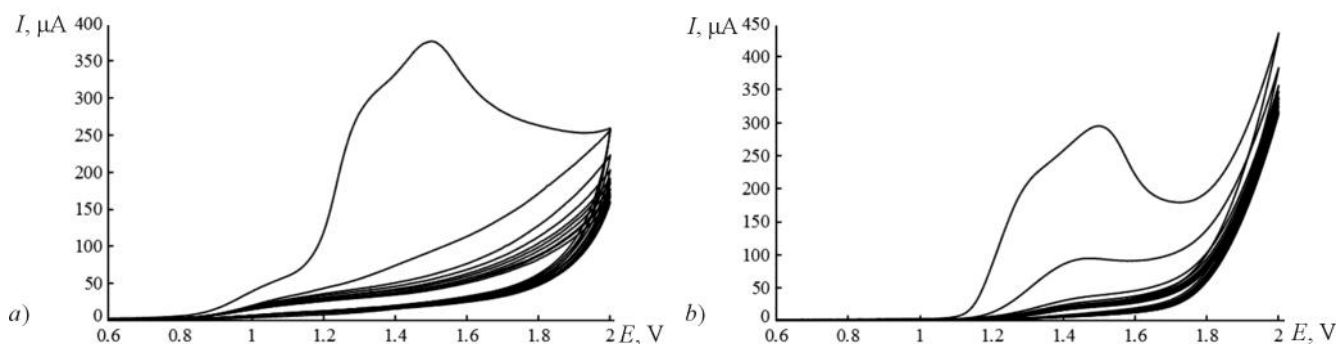


Рисунок 4. ЦВА кривые (10 циклов) соединений 1 (a) и 2 (b) (электрод ИТО, $\text{Et}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$, V_{scan} 50 мВ/с).

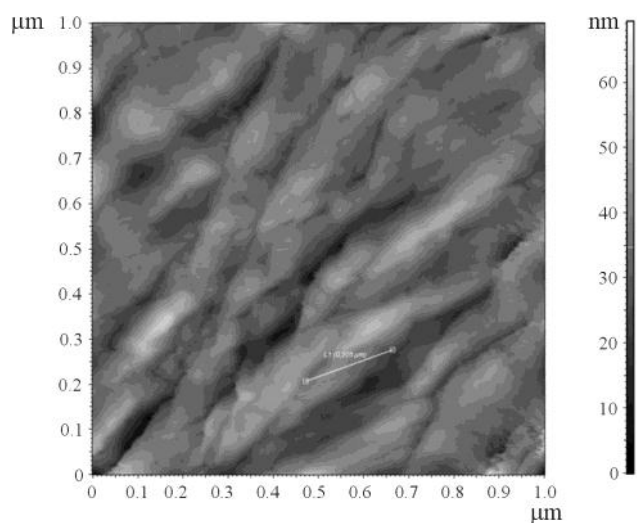


Рисунок 5. 2D СТМ-изображение ($1 \times 1 \mu\text{m}$) тонкой пленки соединения 2.

зано, что в условиях циклической вольтамперометрии происходит димеризация карбазольного фрагмента без его дальнейшей полимеризации, в связи с чем на поверхности электрода ИТО не наблюдается образования полимерной пленки. Установлено, что синтезированные соединения обладают хорошими пленкообразующими свойствами. Получена тонкая пленка 2-[6-(9*H*-карбазол-9-ил)гексилсульфанил]-4,6-ди[2-(4-метилфенил)этилен]пиримидина, изучение структуры которой позволило установить, что для нее характерна однородность поверхности и дырочная проводимость.

Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на спектрофотометре Specord 751R в таблетках КВг. УФ спектры зарегистрированы на приборе UV-2600 UV-VIS спектрофотометр Shimadzu, концентрация растворов 10^{-4} моль/л. Спектры флуоресценции зарегистрированы на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301рс (длина волны источника возбуждения 220 нм, размер кюветы 10×10 мм, концентрация растворов 10^{-3} моль/л). Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометре Varian Mercury plus 300 (300 и 75 МГц соответственно) в CDCl_3 (соединения 1, 2) или $\text{DMSO}-d_6$ (соединение 4), внутренний стандарт ГМДС (0.04 м. д.). Элементный анализ

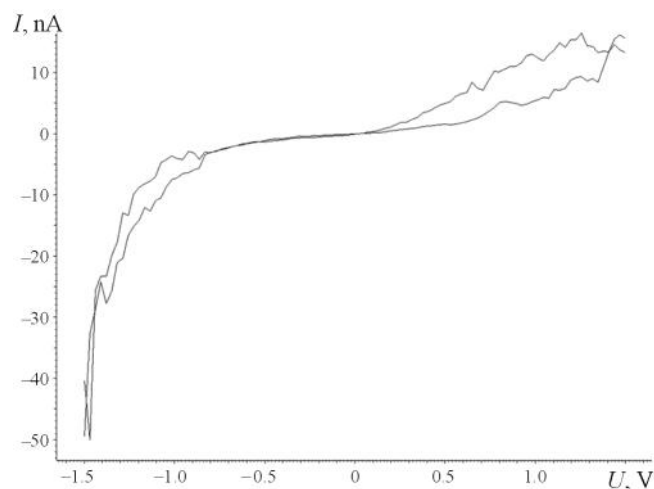


Рисунок 6. Вольт-амперная характеристика тонкой пленки соединения 2.

выполнен на анализаторе CHNS-932 LECO Corporation. Контроль за ходом реакций, а также чистотой полученных соединений осуществлен методом ТСХ на пластинках Sorbfil (ПТСХ-АФ-А). Очистка целевых продуктов проведена на колонке, заполненной силикагелем (Lancaster, Silicagel 60, 0.060–0.200 мм). В работе использованы коммерчески доступные *para*-толуиловый альдегид, 1,6-дибромгексан и растворители (AlfaAesar). Соединения 3^{26} , 6^{26} и 5^{19} получены и описаны нами ранее.

Электрохимические измерения выполнены в растворе MeCN, фоновый электролит $\text{Et}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$, скорость развертки потенциала 50 мВ/с. Для проведения измерений использован потенциостат Potentiostat/Galvanostat/ZRA Gamry Interface 1000, оснащенный трехэлектродной ячейкой: электрод сравнения – хлорсеребряный (ЭВЛ-1М4), вспомогательный электрод – платиновая проволока, рабочий электрод – пластинка, покрытая слоем ИТО (R_s 8–12 Aldrich).

Нанесение пленки проведено в заполненном аргоном перчаточном герметичном боксе Nitrogen Glove Box PlasLabs, спин-кутер SPIN 12000. Исследования структуры поверхности пленки выполнены на зондовом микроскопе NTEGRA Prima в режиме сканирующей туннельной микроскопии. Полученные данные обработаны в программе NOVA 1.0.26.1780.

2-Меркапто-4,6-ди[2-(4-метилфенил)винил]пиримидин (4).²⁶ К смеси 6.02 г (37.5 ммоль) гидрохлорида 2-меркапто-4,6-диметилпиримидина (7) и 8.84 мл (75.0 ммоль) *para*-толуилового альдегида в 100 мл EtOH приливают 7.5 мл конц. HCl. Реакционную смесь кипятят в течение 5 ч, охлаждают, выпавший ярко-красный осадок гидрохлорида соединения 4 отфильтровывают и промывают ацетоном. Для перевода соли в свободное основание полученный ярко-красный осадок обрабатывают 10% водно-спиртовым раствором K₂CO₃, образовавшийся осадок желтого цвета отфильтровывают и сушат на воздухе. Выход 10.90 г (85%), желтый порошок, т. пл. >250 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3455, 3148, 3020, 1628, 1590, 1453, 1212. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J, Гц): 3.42 (6H, с, 2CH₃); 4.27 (1H, с, SH); 7.00 (2H, д, J = 15.6) и 7.46 (2H, д, J = 15.6, 2CH=CH-Ar); 7.15 (4H, д, J = 8.1, H Ar); 7.30 (1H, с, H-5); 7.49 (4H, д, J = 8.1, H Ar). Найдено, %: C 76.60; H 5.79; N 8.02; S 9.16. C₂₂H₂₀N₂S. Вычислено, %: C 76.71; H 5.85; N 8.13; S 9.31.

Синтез пиримидинов 1, 2 (общая методика). К раствору 7 ммоль 2-гидрокси- (3) или 2-меркапто-4,6-ди[2-(4-метилфенил)винил]пиримидина (4) в 100 мл ДМФА добавляют 11.0 г (7 ммоль) 9-(6-бромгексил)-9H-карбазола (5) и 9.6 г (70 ммоль) K₂CO₃. Реакционную смесь кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 6 ч, затем охлаждают до комнатной температуры, выливают на колотый лед, образовавшийся осадок отфильтровывают, сушат на воздухе и очищают колоночной хроматографией (элюент CH₂Cl₂).

2-[6-(9H-Карбазол-9-ил)гексилокси]-4,6-ди[2-(4-метилфенил)этенил]пиримидин (1). Выход 2.8 г (70%), светло-желтый порошок, т. пл. 84–85 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J, Гц): 1.24–1.43 (2H, м, CH₂CH₂CH₂N); 1.49–1.65 (2H, м, OCH₂CH₂CH₂); 1.90–1.97 (2H, м, CH₂CH₂N); 2.10–2.16 (2H, м, OCH₂CH₂); 2.37 (6H, с, 2CH₃); 4.21 (2H, т, J = 6.9, CH₂N); 4.45 (2H, т, J = 7.2, OCH₂); 6.96 (2H, д, J = 15.9) и 7.47 (2H, д, J = 15.3, 2CH=CH); 6.99 (1H, с, H-5); 7.18–7.21 (6H, м, H-3,6 карбазол, H-3,3',5,5' Ar); 7.26–7.29 (4H, м, H-2,2',6,6' Ar); 7.49–7.53 (2H, м, H-2,7 карбазол); 7.83–7.88 (2H, м, H-1,8 карбазол); 8.09 (2H, д, J = 7.8, H-4,5 карбазол). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 21.3; 23.7; 25.8; 26.8; 29.6; 38.7; 42.7; 66.7; 108.7; 110.9; 118.7; 120.3; 122.8; 124.8; 125.6; 127.6; 129.5; 133.0; 136.7; 139.4; 140.4; 165.1. Найдено, %: C 83.04; H 6.74; N 7.16. C₄₀H₃₉N₃O. Вычислено, %: C 83.15; H 6.80; N 7.27.

2-[6-(9H-Карбазол-9-ил)гексилсульфанил]-4,6-ди[2-(4-метилфенил)этенил]пиримидин (2). Выход 3.1 г (75%), светло-желтый порошок, т. пл. 150–151 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J, Гц): 1.24–1.32 (2H, м, CH₂CH₂CH₂N); 1.53–1.59 (2H, м, SCH₂CH₂CH₂); 1.88–1.97 (2H, м, CH₂CH₂N); 2.07–2.16 (2H, м, SCH₂CH₂); 2.37 (6H, с, 2CH₃); 3.29 (2H, т, J = 6.9, SCH₂); 4.38 (2H, т, J = 7.2, J = 6.9, CH₂N); 6.95 (2H, д, J = 15.6) и 7.85 (2H, д, J = 15.9, 2CH=CH); 6.98 (1H, с, H-5); 7.17–7.23 (6H, м, H-3,6 карбазол, H-3,3',5,5' Ar); 7.40–7.41 (4H, м, H-2,2',6,6' Ar); 7.44–7.53 (4H, м, H-1,2,7,8 карбазол); 8.09 (2H, д, J = 8.1, H-4,5 карбазол). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 21.3; 23.8; 27.1; 28.1; 30.4; 35.5; 42.5; 108.5; 111.8; 118.7; 120.2; 122.7; 124.6; 125.6; 127.5; 129.5;

132.9; 136.8; 139.4; 140.2; 162.8; 171.1. Найдено, %: C 80.79; H 6.56; N 6.97; S 5.25. C₄₀H₃₉N₃S. Вычислено, %: C 80.90; H 6.62; N 7.08; S 5.40.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (грант 012011461916) и РФФИ (проекты 14-03-00341а, 14-03-96003р урал а). Инструментальные исследования выполнены на приборах, приобретенных за счет средств программы развития национальных исследовательских университетов.

Список литературы

1. Grimsdale, A. C.; Chan, K. L.; Martin, R. E.; Jokisz, P. G.; Holmes, A. B. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 897.
2. Li, C.; Liu, M.; Pschirer, N. G.; Baumgarten, M.; Müllen, K. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6817.
3. Achelle, S.; Barsella, A.; Baudequin, C.; Caro, B.; Robin-le Guen, F. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 4087.
4. Lei, T. Ph. D. Thesis; Peking University: Beijing, 2014.
5. *Organic Electronics Materials and Devices*; Ogawa, S., Ed.; Springer, 2015.
6. Brown, D. M.; Kon, G. A. R. *J. Chem. Soc.* **1948**, 2147.
7. Littke, A. F.; Fu, G. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 4176.
8. Kato, S.-i.; Yamada, Y.; Hiyoshi, H.; Umezumi, K.; Nakamura, Y. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 9076.
9. Vanden Eynde, J.-J.; Pascal, L.; Van Haverbeke, Y.; Dubois, P. *Synth. Commun.* **2001**, *31*, 1367.
10. Pascal, L.; Vanden Eynde, J.-J.; Van Haverbeke, Y.; Dubois, P. *Lett. Org. Chem.* **2004**, *1*, 112.
11. Achelle, S.; Barsella, A.; Caro, B.; Robin-le Guen, F. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 39218.
12. Kaur, M.; Ahn, Y.-H.; Choi, K.; Cho, M. J.; Choi, D. H. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 7149.
13. Palayangoda, S. S.; Cai, X.; Adhikari, R. M.; Neckers, D. C. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 281.
14. Prachumrak, N.; Pojanasopa, S.; Namuangruk, S.; Kaewin, T.; Jungsuttivong, S.; Sudyoasuk, T.; Promarak, V. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 8694.
15. Shklyayeva, E. V.; Bushueva, A. Yu.; Romanova, V. A.; Abashev, G. G. *Russ. J. Org. Chem.* **2010**, *46*, 938. [*Журн. орган. химии* **2010**, *46*, 937.]
16. Abashev, G. G.; Antuf'eva, A. D.; Bushueva, A. Yu.; Kudryavtsev, P. G.; Osorgina, I. V.; Syutkin, R. V.; Shklyayeva, E. V. *Russ. J. Appl. Chem.* **2010**, *83*, 1435. [*Журн. прикл. химии* **2010**, *83*, 1330.]
17. Syutkin, R. V.; Abashev, G. G.; Shklyayeva, E. V.; Kudryavtsev, P. G. *Russ. J. Org. Chem.* **2011**, *47*, 530. [*Журн. орган. химии* **2011**, *47*, 532.]
18. Abashev, G.; Sosnin, E.; Shklyayeva, E.; Ustalova, T.; Osorgina, I.; Romanova, V. *Phys. Status Solidi C* **2012**, *9*, 1127.
19. Abashev, G. G.; Shklyayeva, E. V.; Syutkin, R. V.; Lebedev, K. Yu.; Osorgina, I. V.; Romanova, V. A.; Bushueva, A. Yu. *Solid State Sci.* **2008**, *10*, 1710.
20. Siove, A.; Adès, D. *Polymer* **2004**, *45*, 4045.
21. Reichardt, C. *Solvent and Solvent Effects in Organic Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003, p. 329.
22. Suppan, P. Ghoneim, N. *Solvatochromism*; Royal Society of Chemistry, 1997, p. 68, 97.
23. Stallinga, P. *Electrical Characterization of Organic Electronic Materials and Devices*; John Wiley & Sons, 2009, p. 3.
24. Sarac, A. S.; Ates, M.; Parlak, E. A. *J. Appl. Electrochem.* **2006**, *36*, 889.
25. Karon, K.; Lapkowski, M. *J. Solid State Electrochem.* **2015**, *19*, 2601.
26. Komissarova, E. A.; Lunegov, I. V.; Mayorova, O. A.; Shklyayeva, E. V.; Abashev, G. G. *Bullerov Commun.* **2015**, *42*(4), 55. [*Бутлеровские сообщения* **2015**, *42*(4), 55.]