

VILNIAUS UNIVERSITETAS  
FTMC CHEMIJOS INSTITUTAS

JELENA DODONOVA

PIROLO[2,3-*d*]PIRIMIDINO OLIGOARILENŲ SINTEZĖ IR FOTOFIZIKINĖS  
SAVYBĖS

Daktaro disertacijos santrauka  
Fiziniai mokslai, chemija (03P)

Vilnius, 2012

Disertacija rengta 2008 – 2012 metais Vilniaus universitete, Chemijos fakultete, Organinės chemijos katedroje.

**Mokslinis vadovas:**

**Prof. habil. dr. Sigitas Tumkevičius** (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P).

**Disertacija ginama Vilniaus universiteto Chemijos mokslo krypties taryboje:**

**Pirmininkas**

Prof. habil. dr. Povilas VAINILAVIČIUS (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P).

**Nariai:**

Prof. habil. dr. Eugenijus BUTKUS (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija - 03P);

Prof. habil.dr. Albertas MALINAUSKAS (Fizinių ir technologijos mokslų centro Chemijos institutas, fiziniai mokslai, chemija – 03P);

Prof. habil. dr. Vytautas MICKEVIČIUS (Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P);

Prof. habil. dr. Algimantas UNZĖNAS (Fizinių ir technologijos mokslų centro Fizikos institutas, fiziniai mokslai, fizika – 02P).

**Oponentai:**

Doc. dr. Milda Malvina BURBULIENĖ (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija - 03P);

Prof. dr. Vytautas GETAUTIS (Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P).

Disertacija bus ginama viešame Chemijos mokslo krypties tarybos posėdyje 2012 m. rugsėjo 14 d. 12 val. Vilniaus universiteto, Chemijos fakulteto Neorganinės chemijos auditorijoje.

Adresas: Naugarduko 24, LT – 03225, Vilnius, Lietuva.

Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2012 m. liepos 20 d.

Disertaciją galima peržiūrėti Chemijos instituto ir Vilniaus universiteto bibliotekose.

## SANTRUMPOS

AIE – agregacijos indukuota emisija  
AIEE – agregacijos indukuotas emisijos padidėjimas  
Ar – aril  
Boc – *tert*-butoksikarbonil  
*t*-Bu – *tert*-butil  
Cy – cikloheksanas  
DIPEA – diizopropiletilaminas  
dippf – bis(diizopropilfosfino)ferocenas  
DMAP – *N,N*-dimetil-4-aminopiridinas  
DMSO – dimetil sulfoksidas  
dppf – bis(difenilfosfino)ferocenas  
Et – etil  
FE-SEM – lauko emisijos skenuojantis elektroninis mikroskopas  
FIM – fluorescencinis mikroskopas  
 $\Phi_F$  – fluorescencijos kvantinis našumas  
Me – metil  
BMR – branduolių magnetinis rezonansas  
NOE – branduolių Overhauserio efektas  
OLED – organiniai šviesą išspinduliuojantys diodai  
Ph – fenil  
FL – fotoluminescencija  
Pr – propyl  
PS – polistirenas  
kt – kambario temperatūra  
TEA – trietilaminas  
TFA – trifluoracto rūgštis  
THF – tetrahidrofuranas

## I. ĮVADAS

Organinės medžiagos, kurių molekulės yra sudarytos iš  $\pi$ -konjuguotų elektroninių sistemų, šiuo metu sulaukia didelio dėmesio dėl jų taikymo įvairiuose elektroniniuose ir optoelektroniniuose įrenginiuose. Ieškant efektyvesnių organinių fotopulsuodintinkų ir spinduolių, yra kuriamos ir atrandamos naujos medžiagos. Įvairių azaheterociklų, tokių, kaip pirolas, piridinas, pirazinas, pirimidinas, chinolinas, chinazolinas ir kt. įkomponavimas į  $\pi$ -konjuguotą sistemą dažnai pagerina funkcinių medžiagų ne tik optoelektronines, fotofizikines, bet ir fizikines savybes (terminis atsparumas, gebėjimas sudaryti molekulinis stiklus, aukšta stiklėjimo temperatūra ir t.t.). Pastaruoju metu didelis dėmesys yra skiriamas nelinejinės struktūros junginiams, kurie dėl gerų šviesą spinduliuojančių, pulsoidininkinių savybių, savitvarkos ir gebėjimo sudaryti kompleksus su metalų jonais ar organinėmis molekulėmis yra taikomi OLED, įvairių jutiklių ir jungiklių technologijose.

Įdomus šiuo požiūriu yra pirol[2,3-*d*]pirimidino heterociklas. Visų pirma, jis yra sudarytas iš skirtingą elektroninę prigimtį turinčių heterociklų –  $\pi$ -deficitinio pirimidino ir  $\pi$ -perteklinio pirola. Tai apsprendžia jo panaudojimo sintezėje galimybes. Be to, pirol[2,3-*d*]pirimidinas pasižymi fluorescencinėmis savybėmis. Galiausiai, pirol[2,3-*d*]pirimidinas yra biosuderinamas su biologinėmis ir biocheminėmis sistemomis. Jo fragmentas įeina į gamtinių stiprių biologiniu aktyvumu pasižyminčių junginių sudėtį (priešnavikiniai antibiotikai - *Tubercidin*, *Toyocamycin*, *Sangivamycin*, *Cadeguomycin*, fosfatidilinozitol-4-kinazės slopikliai – *Echiguanines A ir B*). Šio heterociklo pagrindu yra sukurta daugybė medžiagų, pasižyminčių plačiu biologinio aktyvumo spektru, sintetinių vaistinių preparatų (pvz., *Pemetrexed*). Neseniai buvo parodyta, kad šio heterociklo nukleozidai yra DNR polimerazių substratai. Todėl pirol[2,3-*d*]pirimidino modifikavimas yra patrauklus ne tik cheminiu aspektu, bet ir dėl taikymo galimybių medžiagų moksle, biocheminių procesų tyrimuose, optoelektronikos technologijose. Būtent, oligomerinių aromatinių  $\pi$ -konjuguotų šoninių grandinių įvedimas į molekulę gali sustiprinti jo fluorescentines savybes. Šios reakcijos privalumai yra: didelis reagentų pasirinkimas, švelnios reakcijų sąlygos, dažnai aukštos išeigos, atsparumas vandeniui, įvairių funkcinių grupių toleravimas, mažos katalizatoriaus sąnaudos ir t.t. Literatūros apžvalga parodė, jog paladžio katalizuojamos reakcijos yra efektyvios funkcionalizuojant pirol[2,3-*d*]pirimidiną. Taigi, tikslinių pirol[2,3-*d*]pirimidino darinių sintezei buvo pasirinktos Pd(0) ir Cu(I) katalizuojamos arilinimo reakcijos.

**Šio darbo tikslas** buvo susintetinti pirol[2,3-*d*]pirimidino oligoarilenuis ir ištirti jų fotofizikines savybes.

Tikslui pasiekti buvo suformuluoti **šie uždaviniai**:

- Ištirti chlorpirol[2,3-*d*]pirimidinų paladžiu katalizuojamas reakcijas su įvairiomis arilborono rūgštimis bei sukurti efektyvius 4-aril- ir 2,4-diarilpirol[2,3-*d*]pirimidinų sintezės metodus;
- Ištirti pirol[2,3-*d*]pirimidino Cu(I) katalizuojamą *N*-arilinimo reakciją su haloarenaus, susintetinti pirol[2,3-*d*]pirimidino oligoarilenuis su išplėsta  $\pi$ -konjuguota sistema – triarilpirol[2,3-*d*]pirimidinus, bis(pirol[2,3-*d*]pirimidin-7-il)karbazolus ir atitinkamus fluorenius ir paruošti efektyvius jų sintezės metodus;
- Sukurti patogų ir efektyvų pirol[2,3-*d*]pirimidinų su skirtingomis arilgrupėmis antroje, ketvirtoje bei septintoje heterociklo padėtyse sintezės būdą;

- Ištirti susintetintų pirolo[2,3-*d*]pirimidinų fotofizikines savybes ir įvertinti arilgrupių struktūros įtaką junginių fotofizikinėms savybėms.

**Darbo mokslinis naujumas:** Ištirta 2,4-dichlorpirolo[2,3-*d*]pirimidino Suzuki reakcija su arilborono rūgštimis bei susintetinti nauji 4-aril- ir 2,4-diarilpirolo[2,3-*d*]pirimidinai. Pasiūlyta katalitinė sistema bei surastos reakcijos sąlygos, leidžiančios regioselektyviai atlikti Suzuki kryžminio jungimo reakciją 2,4-dichlorpirolo[2,3-*d*]pirimidine. Ištirta variu(I) katalizuojama *N*-arilinimo reakcija tarp 2,4-diarilpirolo[2,3-*d*]pirimidinų ir įvairių arilhalogenidų, dihalokarbazolų ir dihalofluorenų bei susintetinti 2,4,7-triarilpirolo[2,3-*d*]pirimidinai, bis(pirolo[2,3-*d*]pirimidin-7-il)karbazolai ir atitinkami fluorenai. Sukurtas būdas, leidžiantis sintetinti pirolo[2,3-*d*]pirimidinus su įvairiais pakaitais 2-, 4- ir 7-oje heterociklo padėtyse. Pirmą kartą nustatyta, kad pirolo[2,3-*d*]pirimidino oligoarilenai pasižymi mėlyna-UV fluorescencija tirpale ir kietame būvyje. Ištirta arilgrupių struktūros, padėties pirolo[2,3-*d*]pirimidino žiede bei  $\pi$ -konjuguotos sistemos dydžio įtaka junginių fotoluminescencinėms savybėms. Nustatyta, kad kai kurie pirolo[2,3-*d*]pirimidino oligoarilenai pasižymi teigiamu solvatofluorochrominiu efektu, sudaro nanoagregatus tetrahidrofurano/vandens mišinyje. Nustatyta, kad molekulių agregacija indukuoja emisijos padidėjimą. Parodyta, kad pirolo[2,3-*d*]pirimidino oligomerai su išplėsta  $\pi$ -konjuguota sistema efektyviau fluorescuoja kietame būvyje nei tirpale.

**Pagrindiniai ginamieji disertacijos teiginiai:**

- 4-Aril-2-chlor- ir 2,4-diarilpirolo[2,3-*d*]pirimidinai gali būti sintetinami atliekant 2,4-dichlorpirolo[2,3-*d*]pirimidino Suzuki kryžminio jungimo reakciją su įvairiomis arilborono rūgštimis, naudojant Pd(OAc)<sub>2</sub>/(2-bifenil)dicikloheksilfosfinas/K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> katalitinę sistemą. Reakcijos regioselektyvumas gali būti efektyviai kontroliuojamas naudojamos borono rūgšties kiekiu ir reakcijos sąlygomis.

- Surastas paprastas ir efektyvus būdas, leidžiantis sintetinti 2,4-diaril- ir 2,4,7-triarilpirolo[2,3-*d*]pirimidinus su skirtingais arilpakaitais, derinant Suzuki kryžminio jungimo ir Cu(I) katalizuojamą *N*-arilinimo reakciją tarp 2,4-dichlorpirolo[2,3-*d*]pirimidino ir įvairių arilborono rūgščių ir haloarenų. Norimiems produktams gauti būtina taikyti pirolo[2,3-*d*]pirimidino *N*(7) padėties blokavimo-deblokavimo metodologiją.

- Susintetintų arilpirolo[2,3-*d*]pirimidinų fotoluminescencinės savybės priklauso nuo arilgrupių struktūros, jų padėties pirolo[2,3-*d*]pirimidino heterocikle, tirpiklio bei agregacijos. Dariniai su 4-difenilaminofenil pakaitais septintoje pirolo[2,3-*d*]pirimidino padėtyje rodo agregacijos indukuotą emisijos padidėjimą, suformavus nanoagregatus vandens/tetrahidrofurano mišinyje.

- Dėl vibracinių/torsinių virpesių sumažėjimo bis(pirolo[2,3-*d*]pirimidin-7-il)karbazolai ir -fluorenai yra efektyvesni spinduoliai kietoje polistireno matricoje nei tirpale.

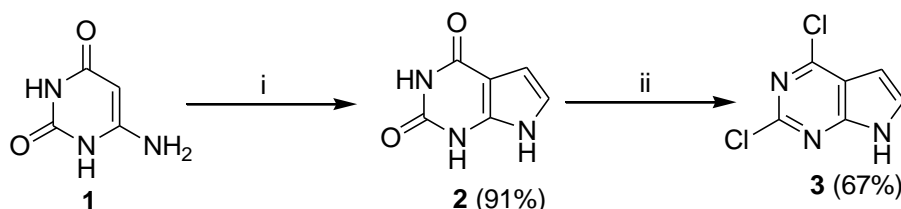
**Disertacijos aprobavimas ir publikavimas.** Darbo rezultatai buvo pristatyti 13 mokslinių konferencijų. Disertacijos tema yra paskelbti 5 straipsniai recenzuojamuose tarptautiniuose žurnaluose.

## II. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

### II.1. Chlorpirolo[2,3-*d*]pirimidinų paladžio katalizuojamos Suzuki reakcijos tyrimas.

#### II.1.1. 4-Aril-2-chlor- ir 2,4-diaril-7*H*-pirolo[2,3-*d*]pirimidinų sintezė.

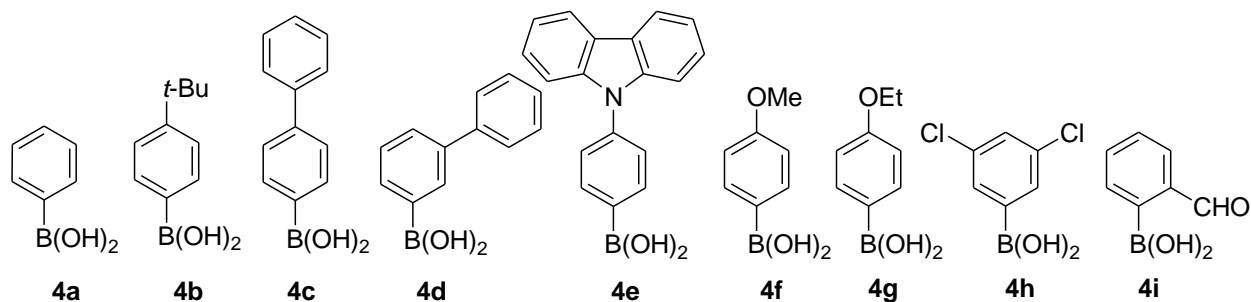
Paladžiu katalizuojamos kryžminio jungimo reakcijos tyrimams ir arilpirolo[2,3-*d*]pirimidinų sintezei pradiniu junginiu buvo pasirinktas 2,4-dichlorpirolo[2,3-*d*]pirimidinas (**3**). Jo sintezė yra atvaizduota 1 schemeje.



**1 schema.** Reagentai ir sąlygos: (i) ClCH<sub>2</sub>CHO, NaOAc, H<sub>2</sub>O, 80 °C iki k.t.; (ii) PhPOCl<sub>2</sub>, 165 °C, 1 val.

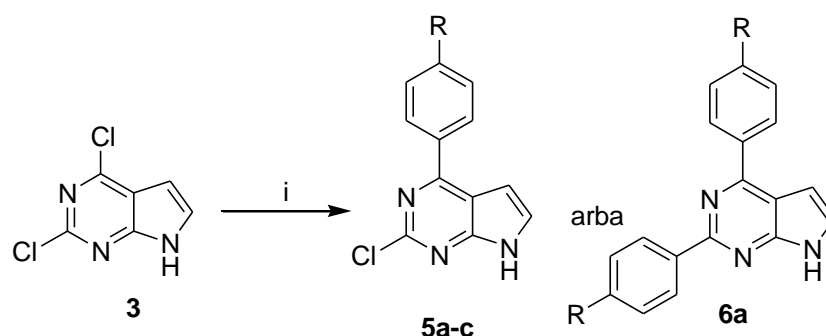
1*H*-Pirolo[2,3-*d*]pirimidino-2,4(3*H*,7*H*)-dionas (**2**) buvo sintetinamas iš atitinkamo 6-aminouracilo (**1**) pagal literatūroje aprašytą metodiką, naudojant chloracetaldehidą ir natrio acetatą. Sintetinant 2,4-dichlor-7*H*-pirolo[2,3-*d*]pirimidiną (**3**) buvo išbandyti keli literatūroje aprašyti sintezės būdai. Siekiant susintetinti junginį **3** kuo geresne išeiga, buvo patobulintas literatūroje aprašytas sintezės būdas: pritaikyta ilgalaikė ekstrakcija vandens/etilacetato mišiniu, o po tirpiklio išgarinimo junginys **3** iš susidariusios kietos liekanos buvo ekstrahuojamas dideliu verdančio tolueno kiekiu. Tokiu būdu, 2,4-dichlorpirolo[2,3-*d*]pirimidinas (**3**) buvo gautas priimtina 64-67% išeiga.

Nors Suzuki reakcija yra bene viena iš plačiausiai taikomų reakcijų arilinant aromatinčius junginius, duomenų apie šio metodo taikymą arilpirolo[2,3-*d*]pirimidinų sintezėje, prieš pradėdant šį darbą, buvo labai mažai. Todėl pradžioje arilpirolo[2,3-*d*]pirimidinų sintezei buvo nuspręsta panaudoti katalitines sistemas - Pd(OAc)<sub>2</sub>/PPh<sub>3</sub>/K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ir PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, kurios anksčiau buvo sėkmingai pritaikytos mūsų laboratorijoje pakeistų 4,6-dichlorpirimidinų reakcijoje su arilborono rūgštimis. Arilpirolo[2,3-*d*]pirimidinų sintezei Suzuki reakcija buvo pasirinktos devynios arilborono rūgštys **4a-i** (1 paveikslas).



**1 paveikslas.** Arilborono rūgštys, naudotos arilpirolo[2,3-*d*]pirimidinų sintezėje.

Deja, 2,4-dichlorpirolo[2,3-*d*]pirimidino (**3**) reakcijoje su fenilborono rūgštimi (**4a**), esant katalitinei sistemai - Pd(OAc)<sub>2</sub>/PPh<sub>3</sub>/K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, teigiamo rezultato gauti nepavyko. Tikslinis produktas **5a** nesusidarė nei atliekant reakciją 70 °C temperatūroje su 1 ekv. **4a**, nei su 2 ekv. **4a** dioksano virimo temperatūroje.



**2 schema.** Reagentai ir sąlygos: (i) RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>B(OH)<sub>2</sub>, 2.5 mo% Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 1,4-dioksanas, Ar.

Panaudojus reakcijoje katalitinę sistemą - PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, nustatyta, kad jau po 2 val., atliekant reakciją su 2,16 ekv. fenilborono rūgšties **4a** dioksano virimo temperatūroje susidaro junginys **5a** 41% išeiga (2 schema, 1 lentelė, 1 band.). Atlikus šią reakciją su 4-*tret*-butilfenilborono (**4b**) ir 4-bifenilborono (**4c**) rūgštimis, buvo išskirti atitinkami junginiai **5b** ir **5c** (1 lentelė, 3, 5 band.). Bandymai susintetinti junginius **5b,c**, atliekant reakciją kambario temperatūroje ir naudojant mažesnę atitinkamos arilborono rūgšties kiekį, buvo nerezultatyvūs. Abiem atvejais buvo išskirtas pradinis junginys **3** (1 lentelė, 4, 6 band.). O siekiant susintetinti difenilpirolopirimidiną **6a**, teko panaudoti net 8,32 ekv. fenilborono rūgšties. Atlikus reakciją verdančiame dioksane, junginys **6a** išskirtas nedidele 24% išeiga (1 lentelė, 2 band.).

**1 lentelė.** 2,4-Dichlorpirolo[2,3-*d*]pirimidino (**3**) Suzuki reakcijos rezultatai, naudojant Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> katalitinę sistemą.

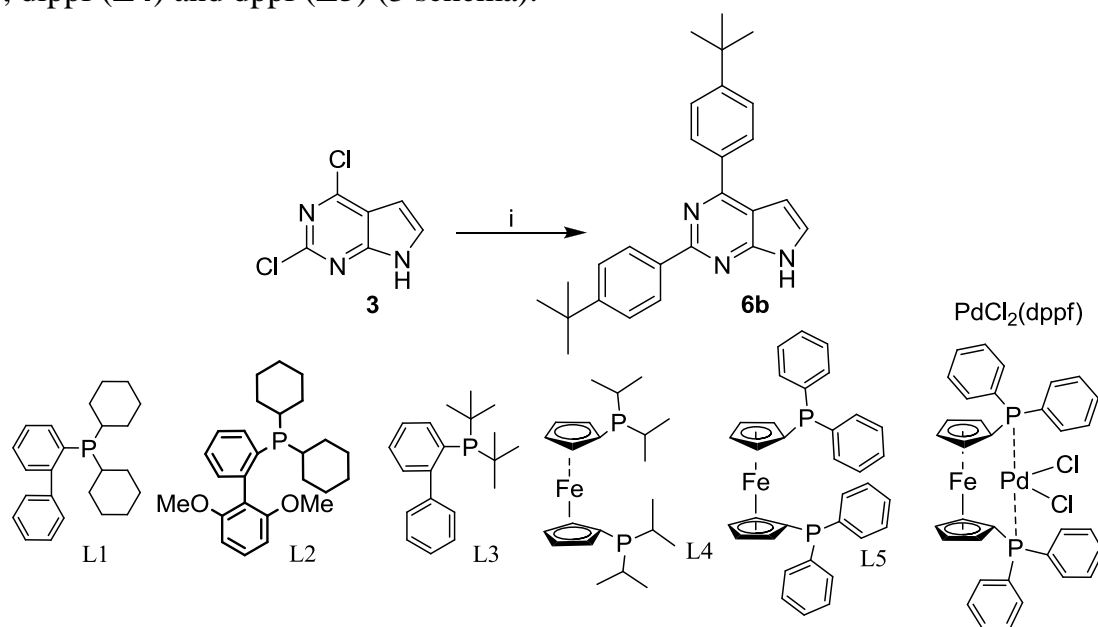
| N <sup>o</sup> | RC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> B(OH) <sub>2</sub> | RC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> B(OH) <sub>2</sub> , ekv. | Reakcijos temp., °C/<br>Trukmė | Produktas<br>(Išeiga, * %) |
|----------------|---|--|--------------------------------|----------------------------|
| 1              | <b>4a</b>   | 2,16   | Δ/2 val                        | <b>5a</b> (41)             |
| 2              | <b>4a</b>   | 8,32   | Δ/6 val                        | <b>6a</b> (24)             |
| 3              | <b>4b</b>   | 2,16   | Δ/2 val                        | <b>5b</b> (57)             |
| 4              | <b>4b</b>   | 1,08   | k.t./3 paros                   | regeneruotas <b>3</b>      |
| 5              | <b>4c</b>   | 2,16   | Δ/3 val                        | <b>5c</b> (12)             |
| 6              | <b>4c</b>   | 1,08   | k.t./3 paros                   | regeneruotas <b>3</b>      |

\*Išeigos yra po išskyrimo ir gryninimo kolonėline chromatografija.

Kadangi katalizatoriumi naudojant Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> monoarildarinius buvo įmanoma gauti tik panaudojus dvigubai didesnę arilborono rūgšties ekvivalentų kiekį, o dipakeistą junginį – net keturgubai didesnę kiekį, buvo tikslinga ir toliau ieškoti efektyvesnės katalitinės sistemos junginio **3** Suzuki reakcijoje su arilborono rūgštimis.

Tuomet, buvo nuspręsta įvertinti kai kurių ligandų ir katalizatorių įtaką 2,4-dichlorpirolo[2,3-*d*]pirimidino (**3**) Suzuki reakcijai. Tyrimui buvo pasirinkta 4-*tret*-butilfenilborono rūgštis (**4b**), katalizatoriais buvo pasirinkti PdCl<sub>2</sub>(dppf) ir Pd(OAc)<sub>2</sub>,

ligandais: PCy<sub>2</sub>(2-bifenil) (**L1**), PCy<sub>2</sub>(2',6'-(MeO)<sub>2</sub>-2-bifenil) (**L2**), P(*t*-Bu)<sub>2</sub>(2-bifenil) (**L3**), dppf (**L4**) and dppf (**L5**) (3 schema).



**3 schema.** Reagentai ir sąlygos: (i) 2.4 ekv. 4-*tert*-butilfenilborono rūgštis (**4b**), Pd(0), ligandas, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 1,4-dioksanas, Δ.

**2 lentelė.** Ligando įtaka junginio **3** Suzuki reakcijai su 4-*tert*-butilfenilborono rūgštimi (**4b**)\*.

| № | Katalizatorius                  | Ligandas          | Reakcijos trukmė | Junginio <b>6b</b> išeiga,** % |
|---|---------------------------------|-------------------|------------------|--------------------------------|
| 1 | 2 mol% Pd(OAc) <sub>2</sub>     | 4 mol% <b>L1</b>  | 15 min           | 48                             |
| 2 | 2 mol% Pd(OAc) <sub>2</sub>     | 4 mol% <b>L2</b>  | 3 val            | 35                             |
| 3 | 10 mol% Pd(OAc) <sub>2</sub>    | 20 mol% <b>L2</b> | 1 val            | 28                             |
| 4 | 2 mol% Pd(OAc) <sub>2</sub>     | 4 mol% <b>L3</b>  | 3 val            | ND                             |
| 5 | 2 mol% Pd(OAc) <sub>2</sub>     | 2 mol% <b>L4</b>  | 8 val            | ND                             |
| 6 | 2 mol% Pd(OAc) <sub>2</sub>     | 2 mol% <b>L5</b>  | 2 val            | 29                             |
| 7 | 2 mol% PdCl <sub>2</sub> (dppf) | -                 | 4 val            | 28                             |

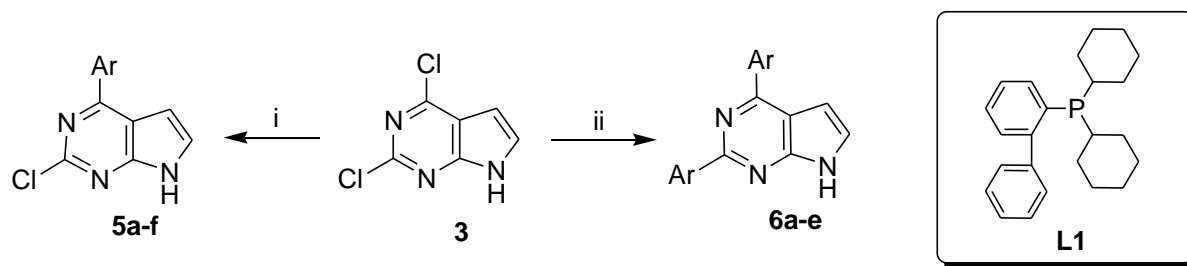
\*Aريلborono rūgštis **4b** kiekis visuose bandymuose buvo 2,4 ekv. Santykis **4b**:K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> = 1:2.

\*\*Išeigos yra po išskyrimo ir gryninimo kolonėline chromatografija.

Atlikus junginio **3** reakciją su borono rūgštimi **4b** katalizatoriumi naudojant Pd(OAc)<sub>2</sub>/**L5**, Pd(OAc)<sub>2</sub>/**L2** arba PdCl<sub>2</sub>(dppf) dipakeistas produktas **6b** buvo gautas tik 28-35% išeigomis (2 lentelė, 2, 6, 7 band.). Paminėtina, kad naudojant 10 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub> ir 20 mol% **L2** junginys **6b** buvo išskirtas mažesne išeiga nei naudojant 2 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub> ir 4 mol% **L2** (2 lentelė, plg. 2 ir 3 band.). Katalizatoriumi naudojant Pd(OAc)<sub>2</sub>, o ligandais **L3** arba **L4** reakcijos metu susidarė sudėtingas produktų mišinys, iš kurio išskirti kokio nors produkto nepvyko (2 lentelė, 4, 5 band.). Tik naudojant Pd(OAc)<sub>2</sub>/**L1** katalitinę sistemą pavyko išskirti junginį **6b** 48% išeiga (2 lentelė, 1 band.). O atliekant reakciją 60-70 °C temperatūroje absoliučiam dioksane su 1,2 ekv. borono rūgštis **4b**, esant Pd(OAc)<sub>2</sub>/**L1**/K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> katalitinei sistemai, monopakeistas produktas **5b** buvo išskirtas 66% išeiga (3 lentelė, 3 band.). Iš visų tirtų katalitinių sistemų tik su Pd(OAc)<sub>2</sub>/**L1**/K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> katalitine sistema buvo įmanoma atlikti mono- ir di-



kryžminio jungimo reakcijas. Todėl tolimesniuose tyrimuose buvo naudojama būtent ši katalitinė sistema.



**4 schema. Reagentai ir sąlygos:** (i) 2 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub>, 4 mol% L1, 1.2 ekv. ArB(OH)<sub>2</sub>, 2.4 ekv. K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 1,4-dioksanas, 60-70 °C, Ar; (ii) 2 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub>, 4 mol% L1, 2.4 ekv. ArB(OH)<sub>2</sub>, 4.8 ekv. K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 1,4-dioksanas, Δ, Ar.

Atlikus 2,4-dichloropirolo[2,3-*d*]pirimidino (**3**) reakciją 60-70 °C temperatūroje absoliučiam dioksane ir naudojant 1,2 ekv. atitinkamos borono rūgšties, buvo vidutinėmis išeigomis susintetinti 4-aril-2-chlorpirolo[2,3-*d*]pirimidinai (**5a-f**) (4 schema, 3 lentelė). Naudojant 2,4 ekv. atitinkamos borono rūgšties ir vykdant reakciją dioksano virimo temperatūroje susidaro 2,4-diarilpirolopirimidinai **6a-e** (4 schema, 3 lentelė). Beveik visais atvejais šalia tikslinių reakcijos produktų susidarė ir pašaliniai junginiai, todėl žemesnė junginio **6c** išeiga, matyti, yra susijusi su jo sudėtingesniu gryninimu kolonėlinės chromatografijos metodu. Būtina paminėti, kad izomeriniai 2-aril-4-chlorpirolo[2,3-*d*]pirimidinai nei vienoje reakcijoje nesusidarė.

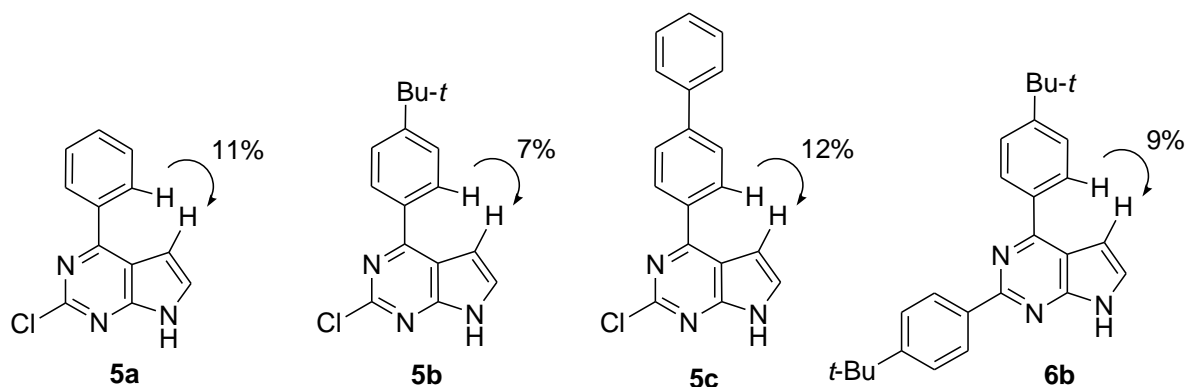
**3 lentelė.** Junginių **5a-f** ir **6a-e** sintezės duomenys.

| №  | ArB(OH) <sub>2</sub> | ArB(OH) <sub>2</sub> , ekv. | Reakcijos temp., °C/<br>Trukmė | Produktas<br>(Išeiga, %) |
|----|----------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------|
| 1  | <b>4a</b>            | 1.2                         | 60-70/4 val                    | <b>5a</b> (45)           |
| 2  |                      | 2.4                         | Δ/4 val                        | <b>6a</b> (65)           |
| 3  | <b>4b</b>            | 1.2                         | 60-70/2 val                    | <b>5b</b> (66)           |
| 4  |                      | 2.4                         | Δ/15 min                       | <b>6b</b> (48)           |
| 5  | <b>4c</b>            | 1.2                         | 60-70/2 val                    | <b>5c</b> (46)           |
| 6  |                      | 2.4                         | Δ/2 val                        | <b>6c</b> (29)           |
| 7  | <b>4d</b>            | 1.2                         | 60-70/1.5 val                  | <b>5d</b> (68)           |
| 8  |                      | 2.4                         | Δ/2.5 val                      | <b>6d</b> (49)           |
| 9  | <b>4e</b>            | 1.2                         | Δ/2.5 val                      | <b>5e</b> (47)           |
| 10 |                      | 2.4                         | Δ/3 val                        | <b>6e</b> (63)           |
| 11 | <b>4f</b>            | 1.2                         | 60-70/3.5 val                  | <b>5f</b> (51)           |

\*Išeigos yra po išskyrimo ir gryninimo kolonėline chromatografija.

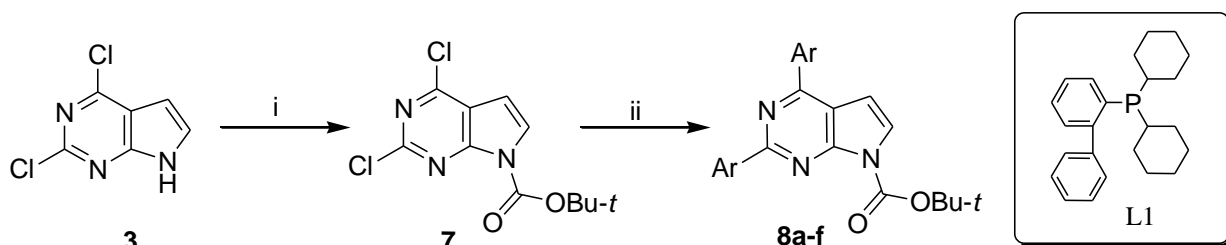
Junginių **5a-f** struktūros buvo nustatytos panaudojus <sup>1</sup>H-BMR NOE eksperimentus (2 paveikslas). Atlikus eksperimentą, pastebėtas 5-*H* ir 2'-*H* protonų signalų intensyvumų padidėjimas 7-12%. Šis efektas nebūtų stebimas, jeigu arilpakaitas būtų 2-oje pirolopirimidino žiedo padėtyje. Taigi, galima daryti išvadą, kad chloro atomas, esantis 4-oje pirolopirimidino **3** padėtyje, yra reaktingesnis Suzuki reakcijos

sąlygomis už 2-oje padėtyje esantį chloro atomą, todėl pirma susidaro 4-aril-2-chlorpirolo[2,3-*d*]pirimidinai (**5a-f**).



**2 paveikslas.**  $^1\text{H}$  BMR NOE rezultatai.

Nors rastos sąlygos leido regioselektyviai sintetinti mono- ir diarilpirolo[2,3-*d*]pirimidinus, gautos produktų išeigos buvo mažos arba vidutinės. Todėl buvo nuspręsta užblokuoti piropirimidino N7-padėtį, kuri, kaip N-H rūgštis, gali įtakoti reakciją dėl saveikos su bazinėje terpėje susidaranciais boronatais, ir iširti, ar tai pagerins kryžminio jungimo reakcijos produktų išeigas. „Blokutas“ 2,4-dichlorpirolo[2,3-*d*]pirimidinas **7** buvo sintetinamas junginiui **3** reaguojant su  $\text{Boc}_2\text{O}$ , esant DMAP ir DIPEA absoliučiaame dichlormetane.



**5 schema.** Reagentai ir sąlygos: (i)  $\text{Boc}_2\text{O}$ , DMAP, DIPEA,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\Delta$ ; (ii) 2 mol%  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 4 mol% L1, 2.4 ekv.  $\text{ArB}(\text{OH})_2$ , 4.8 ekv.  $\text{K}_3\text{PO}_4$ , 1,4-dioksanas,  $\Delta$ , Ar.

**4 lentelė.** Junginių **8a-f** sintezės duomenys.

| N <sup>o</sup> | $\text{ArB}(\text{OH})_2$ | Trukmė, val | Produktas (Išeiga,* %) |
|----------------|---------------------------|-------------|------------------------|
| 1              | <b>4a</b>                 | 3.5         | <b>8a</b> (78)         |
| 2              | <b>4b</b>                 | 2           | <b>8b</b> (76)         |
| 3              | <b>4c</b>                 | 2           | <b>8c</b> (66)         |
| 4              | <b>4d</b>                 | 3           | <b>8d</b> (42)         |
| 5              | <b>4e</b>                 | 4           | <b>8e</b> ** (86)      |
| 6              | <b>4f</b>                 | 1           | <b>8f</b> (94)         |

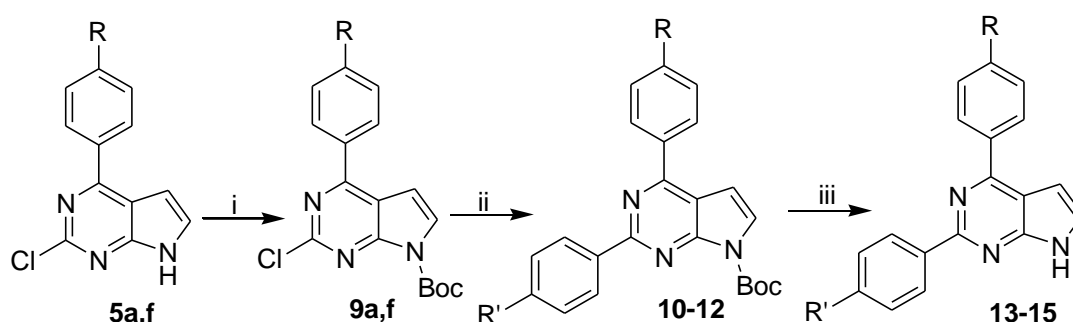
\*Išeigos yra po išskyrimo ir gryninimo kolonėline chromatografija.

\*\*Šioje reakcijoje buvo naudojama 4.8 ekv. 4-(9-karbazolil)fenilborono rūgštis ir 9.6 ekv.  $\text{K}_3\text{PO}_4$ .

Junginio **7** Suzuki kryžminio jungimo reakcija buvo atliekama naudojant anksčiau aprašytas sąlygas. Nustatyta, kad, naudojant 2,4 ekv. atitinkamos borono rūgštis **4a-f**, dipakeisti junginiai **8a-f** susidaro geromis arba puikiomis išeigomis (5 schema, 4

lentelė). Tačiau, visi bandymai gauti monoarildarinius buvo nesėkmingi. Diarilpirolopirimidinai susidarydavo net ir naudojant ekvivalentinį borono rūgšties kiekį. Matyti, 7-*tert*-butoksikarbonilgrupė padidina 2-oje padėtyje esančio chloro atomo reaktingumą.

Siekiant susintetinti 2,4-diarilpirolo[2,3-*d*]pirimidinus su skirtingomis arilgrupėmis, buvo atlikta antra Suzuki kryžminio jungimo reakcija pradiniais junginiais naudojant 4-aril-2-chlorpirolo[2,3-*d*]pirimidinus (**5**). Deja, junginiai **5** pasirodė inertiški šiose reakcijos sąlygose ir norimų produktų gauti nepavyko.



**6 schema.** Reagentai ir sąlygos: (i)  $\text{Boc}_2\text{O}$ , DMAP, DIPEA,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , k.t. arba  $\Delta$ ; (ii) 2 mol%  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 4 mol% L1, 1.2 ekv.  $\text{R}'\text{C}_6\text{H}_4\text{B}(\text{OH})_2$ , 2.4 ekv.  $\text{K}_3\text{PO}_4$ , 1,4-dioksanas,  $\Delta$ , Ar; (iii) HCl,  $\text{Me}_2\text{CO}$ ,  $\Delta$  arba TFA,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , k.t.

Tačiau, *N*(7)-Boc dariniai **9a,f**, gauti junginiams **5a,f** reaguojant su  $\text{Boc}_2\text{O}$  esant DMAP ir DIPEA, lengvai dalyvavo Suzuki reakcijoje su įvairiomis arilborono rūgštimis ir pirolopirimidinai **10-12** su skirtingomis arilgrupėmis 2-oje ir 4-oje heterociklo padėtyse buvo išskirti geromis išeigomis (6 schema, 5 lentelė). Junginių **9a,f** Suzuki reakcija buvo atliekama dioksano virimo temperatūroje 4-7 valandas, naudojant 1,2 ekv. atitinkamos borono rūgšties ir  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{L1}/\text{K}_3\text{PO}_4$  katalitinę sistemą. Junginių **10-12** deblokavimo reakcija buvo atlikta druskos rūgštimi acetone arba trifluoroacto rūgštimi dichlormetane. Susidarę 2,4-diarilpirolo[2,3-*d*]pirimidinai **13-15** buvo susintetinti 73-80% išeigomis.

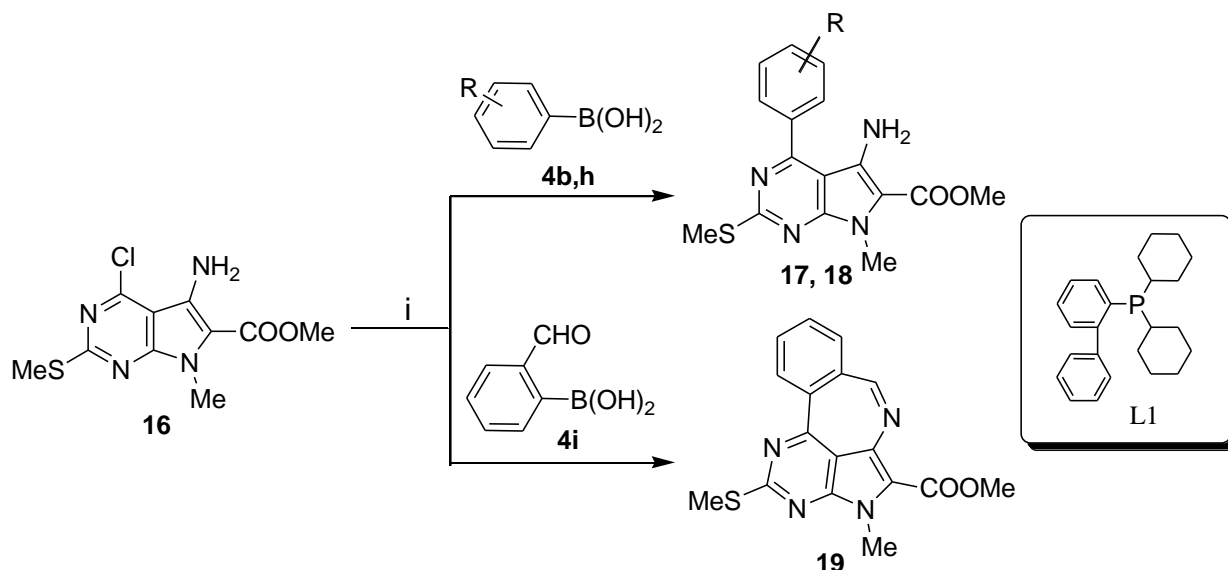
**5 lentelė.** Junginių **10-15** sintezės duomenys.

| № | Produktas | R     | R'    | Išeiga, % |
|---|-----------|-------|-------|-----------|
| 1 | <b>10</b> | H     | 4-Ph  | 76        |
| 2 | <b>11</b> | H     | 4-EtO | 79        |
| 3 | <b>12</b> | 4-MeO | 4-EtO | 69        |
| 4 | <b>13</b> | H     | 4-Ph  | 73        |
| 5 | <b>14</b> | H     | 4-EtO | 80        |
| 6 | <b>15</b> | 4-MeO | 4-EtO | 77        |

### II.1.2. Metil-5-amino-2-metiltio-7-metil-7*H*-pirolo[2,3-*d*]pirimidin-6-karboksilato Suzuki reakcija su įvairiomis borono rūgštimis.

Gavus anksčiau paminėtus rezultatus, buvo įdomu patikrinti, ar pasiūlyta katalitinė sistema,  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{L1}/\text{K}_3\text{PO}_4$ , tikėtų polipakeistų ir reaktingas funkcines grupes

turinčių chlorpirolo[2,3-*d*]pirimidinų arilinizui. Šiam tikslui, buvo pasirinktas lengvai sintetinamas junginys **16**. Naudojant sąlygas, aprašytas 2,4-diarilpirolo[2,3-*d*]pirimidinų sintezėje, buvo atliekamos junginio **16** reakcijos su pasirinktomis arilborono rūgštimis **4b,h,i** (7 schema). Iš tikrųjų, minėta katalitinė sistema (Pd(OAc)<sub>2</sub>/L1/K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) tiko junginio **16** reakcijoms su arilborono rūgštimis **4b,h**, ir tiksliniai produktai **17, 18** buvo gauti atitinkamai 80% ir 64% išeiga.



**7 schema.** Reagentai ir sąlygos: (i) 2 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub>, 4 mol% L1, 1.3 ekv. RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>B(OH)<sub>2</sub>, 2.6 ekv. K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 1,4-dioksanas, Δ, Ar.

Junginio **16** reakcija su 2-formilborono rūgštimi (**4i**) vyko susidarant tetracikliniam heterociklui – 1,3,4,6-tetraazadibenzo[*cd,f*]azulenui (**19**), t.y. kartu su junginio **16** Suzuki reakcija su borono rūgštimi **4i** vyko ciklokondensacijos reakcija tarp borono rūgšties formilgrupės ir 5-aminogrupės pirolpirimidine. Junginio **19** struktūra buvo patvirtinta IR, <sup>1</sup>H ir <sup>13</sup>C BMR spektrais bei elementinės analizės duomenimis. Pavyzdžiui, junginio **19** IR spektruose nėra aminogrupės absorbcijos juostų, kurios buvo stebimos junginių **16-18** IR spektruose ties 3269-3453 cm<sup>-1</sup>. Junginio **19** IR spektre stebima tik CO absorbcijos juosta ties 1702 cm<sup>-1</sup>. Ši juosta pasislinkusi į aukštesnių bangų sritį apie 30 cm<sup>-1</sup>, lyginant su junginių **16-18** IR spektrais. Taip pat junginio **19** <sup>1</sup>H BMR spektre kartu su kitais protonų signalais stebimas CH=N grupės protono singletas ties 8.14 m.d.

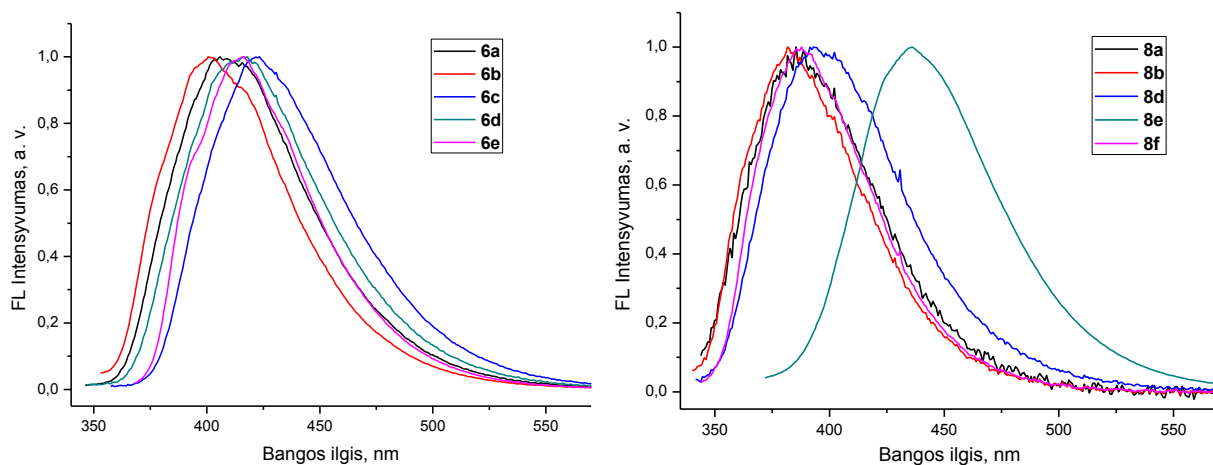
\* \* \*

Taigi, atlikus tyrimą buvo pasiūlyta katalitinė sistema, kuria, kontroliuojant reakcijos sąlygas, galima sintetinti 4-aril-2-chlor- ir 2,4-diarilpirolo[2,3-*d*]pirimidinus su vienodomis ir skirtingomis arilgrupėmis. Nustatyta, kad chloro atomas, esantis 4-oje pirolpirimidino padėtyje yra aktyvesnis Suzuki reakcijoje nei antroje pirolpirimidino padėtyje esantis chloro atomas. Tyrimo metu taip pat parodyta, kad norint susintetinti pirolo[2,3-*d*]pirimidinus su skirtingomis arilgrupėmis, būtina naudoti *N*(7)-H grupės blokavimo-deblokavimo metodologiją.

### II.1.3. 2,4-Diaril-7H-pirololo[2,3-d]pirimidinų fotofizikinės savybės<sup>1</sup>.

Buvo ištirtos susintetintų 2,4-diarilpirololo[2,3-d]pirimidinų **6a-e** bei jų analogų **8a,b,d-f**, turinčių elektronų akceptorinę *tert*-butoksikarbonilgrupę, optinės savybės.

Kartu su sugerties bei emisijos duomenimis yra pateiktos spindulinės relaksacijos spartos konstanta  $k_r$  ir nespindulinės relaksacijos spartos konstanta  $k_{nr}$ . Konstantos  $k_r$  ir  $k_{nr}$  yra susijusios su emisijos kvantiniais našumais bei gesimo laikais ir gali būti apskaičiuotos pagal šias formules:  $k_r = \Phi_F / \tau$  ir  $k_r + k_{nr} = \tau^{-1}$ . Tyrimų rezultatai pateikti 6 lentelėje ir 3 paveiksle.



**3 paveikslas.** Junginių **6a-e** (kairėje) ir **8a,b,d-f** (dešinėje) FL spektrai užrašyti  $10^{-5}$  M THF tirpaluose.

Visi junginiai praskiestuose THF tirpaluose pasižymi stipria UV spindulių sugertimi. Sugerties juostų maksimumai yra 255 nm - 342 nm srityje. Nustatyta, kad 2,4-diarilpirololo[2,3-d]pirimidinai pasižymi UV-mėlyna fluorescencija. Junginių **6a-e** emisijos maksimumai stebimi 401 nm - 421 nm intervale, o fluorescencijos kvantiniai našumai  $\Phi_F$  yra nuo 41% iki 53%. Pastebėta, kad polinės Boc grupės įvedimas 7-oje pirolopirimidino padėtyje turi didelę įtaką 2,4-diarilpirolopirimidinų fluorescencinėms savybėms. Junginių **8a,b,d,f** sugerties ir emisijos maksimumai pasislinko į trumpesnių bangų pusę. Be to, junginių **8a,b,d,f**, kurių fluoroforas yra pirololo[2,3-d]pirimidino fragmentas, kvantiniai našumai stipriai sumažėjo, o junginio **8e**, kuriame karbazolo fragmentas dalyvauja žemiausių sužadintų lygių sudaryme, našumas padidėjo net iki 67%. Galbūt, tai susiję su molekulės išplokštėjimu sužadintoje būsenoje. Įdomu tai, kad junginio **8e** fluorescencijos kvantinio našumo padidėjimas yra susijęs ne su spindulinės relaksacijos procesų padidėjimu, bet su nespindulinės relaksacijos procesų sumažėjimu daugiau nei du kartus (jung. **6e**  $k_r = 0.18$  ir jung. **8e** - 0.16; jung. **6e**  $k_{nr} = 0.18$ , o jung. **8e** - 0.08, 6 lentelė).

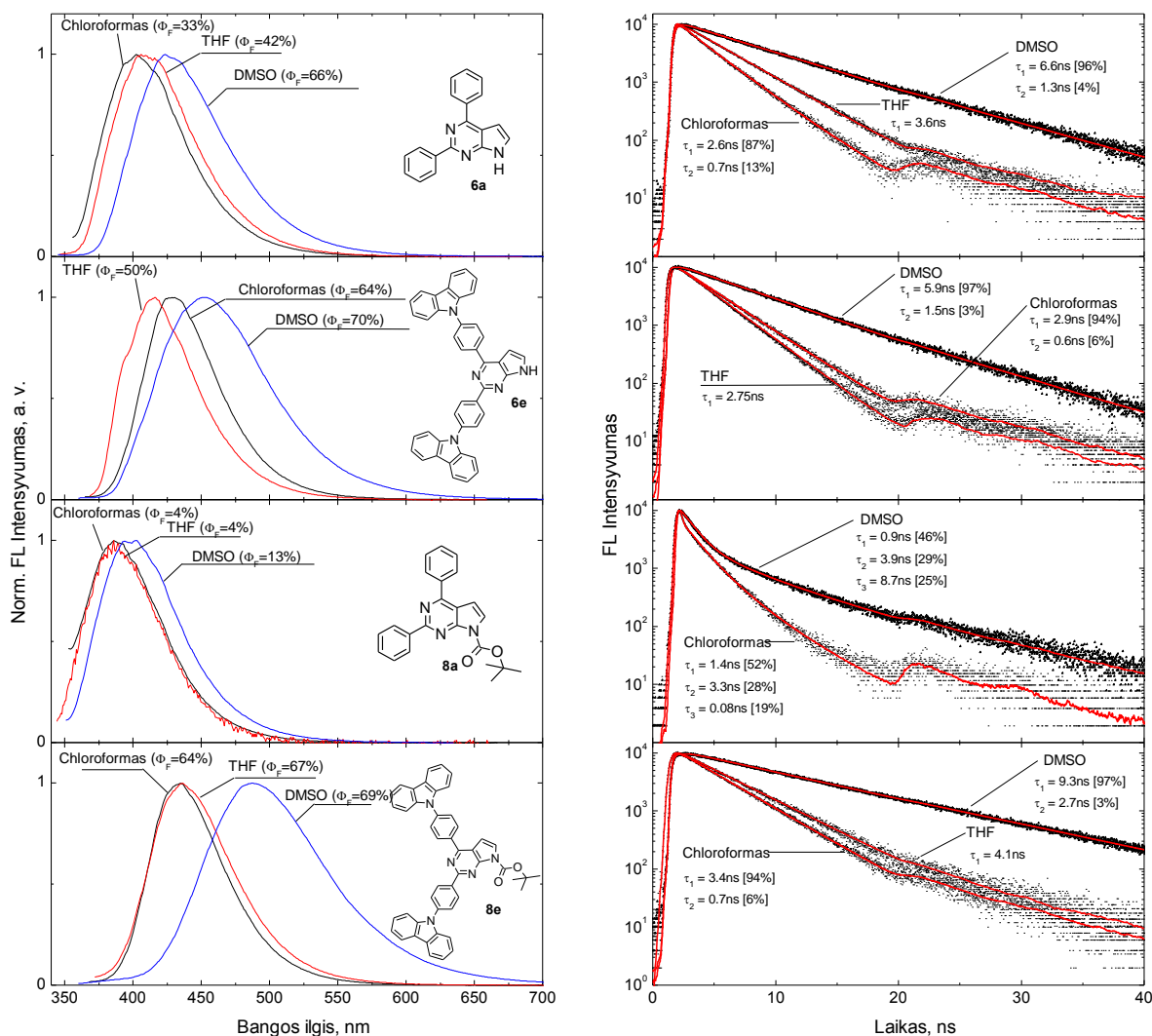
<sup>1</sup> Visus fotofizikinius tyrimus atliko prof. S. Juršėnas, dr. K. Kazlauskas, L. Skardžiūtė Vilniaus universiteto Taikomųjų tyrimų institute.

**6 lentelė.** Junginių **6a-e** ir **8a,b,d-f** UV-VIS sugerties ir FL spektrų duomenys THF tirpale ( $c = 1 \times 10^{-5}$  M).

| Jung.     | $\lambda_{\text{abs}}$ , nm | $\epsilon$ , $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ | $\lambda_{\text{em}}^*$ , nm | $\Phi_{\text{F}}$ , % | Stokes poslinkis, $\text{cm}^{-1}$ | $\tau$ , ns | $k_{\text{r}} \cdot 10^9$ , $\text{s}^{-1}$ | $k_{\text{nr}} \cdot 10^9$ , $\text{s}^{-1}$ |           |     |       |     |     |      |      |      |      |           |       |       |           |           |       |       |       |           |      |       |           |           |       |       |           |      |       |      |      |      |       |       |           |       |       |           |       |           |     |       |      |       |       |       |           |       |       |       |           |           |       |       |     |      |       |           |      |       |       |           |           |       |       |     |      |      |      |      |     |       |       |       |           |           |       |           |     |       |      |      |      |      |       |       |           |     |       |     |    |      |     |      |      |           |       |       |       |           |      |       |      |      |
|-----------|-----------------------------|--|------------------------------|-----------------------|------------------------------------|-------------|---|--|-----------|-----|-------|-----|-----|------|------|------|------|-----------|-------|-------|-----------|-----------|-------|-------|-------|-----------|------|-------|-----------|-----------|-------|-------|-----------|------|-------|------|------|------|-------|-------|-----------|-------|-------|-----------|-------|-----------|-----|-------|------|-------|-------|-------|-----------|-------|-------|-------|-----------|-----------|-------|-------|-----|------|-------|-----------|------|-------|-------|-----------|-----------|-------|-------|-----|------|------|------|------|-----|-------|-------|-------|-----------|-----------|-------|-----------|-----|-------|------|------|------|------|-------|-------|-----------|-----|-------|-----|----|------|-----|------|------|-----------|-------|-------|-------|-----------|------|-------|------|------|
| <b>6a</b> | 264                         | 39969  | 403                          | 42                    | 6633                               | 3.6         | 0.12  | 0.16   |           |     |       |     |     |      |      |      |      |           |       |       |           |           |       |       |       |           |      |       |           |           |       |       |           |      |       |      |      |      |       |       |           |       |       |           |       |           |     |       |      |       |       |       |           |       |       |       |           |           |       |       |     |      |       |           |      |       |       |           |           |       |       |     |      |      |      |      |     |       |       |       |           |           |       |           |     |       |      |      |      |      |       |       |           |     |       |     |    |      |     |      |      |           |       |       |       |           |      |       |      |      |
|           | 318                         | 12185  | 419                          |                       |                                    |             |   |  | <b>6b</b> | 270 | 42810 | 401 | 41  | 6215 | 2.9  | 0.14 | 0.20 | 321       | 11721 | 419   | <b>6c</b> | 299       | 74472 | 421   | 53    | 9692      | 3.0  | 0.18  | 0.16      | <b>6d</b> | 258   | 68076 | 415       | 43   | 6673  | 3.5  | 0.13 | 0.16 | 325   | 12302 | <b>6e</b> | 265   | 19693 | 415       | 50    | 5229      | 2.7 | 0.18  | 0.18 | 282   | 22984 | 293   | 29529     | 331   | 35003 | 341   | 37219     | <b>8a</b> | 263   | 36692 | 386 | 3.6  | 7097  | <0.1      | -    | -     | 303   | 20357     | <b>8b</b> | 274   | 38480 | 382 | 5.7  | 6395 | <0.1 | -    | -   | 307   | 23346 | 325   | 17005     | <b>8d</b> | 256   | 63463     | 391 | 13    | 7211 | 3.3  | 0.04 | 0.26 | 305   | 19802 | <b>8e</b> | 255 | 44475 | 436 | 67 | 6304 | 4.1 | 0.16 | 0.08 | 293       | 24940 | 342   | 29822 | <b>8f</b> | 294  | 50131 | 387  | 15   |
| <b>6b</b> | 270                         | 42810  | 401                          | 41                    | 6215                               | 2.9         | 0.14  | 0.20   |           |     |       |     |     |      |      |      |      |           |       |       |           |           |       |       |       |           |      |       |           |           |       |       |           |      |       |      |      |      |       |       |           |       |       |           |       |           |     |       |      |       |       |       |           |       |       |       |           |           |       |       |     |      |       |           |      |       |       |           |           |       |       |     |      |      |      |      |     |       |       |       |           |           |       |           |     |       |      |      |      |      |       |       |           |     |       |     |    |      |     |      |      |           |       |       |       |           |      |       |      |      |
|           | 321                         | 11721  | 419                          |                       |                                    |             |   |  | <b>6c</b> | 299 | 74472 | 421 | 53  | 9692 | 3.0  | 0.18 | 0.16 | <b>6d</b> | 258   | 68076 | 415       | 43        | 6673  | 3.5   | 0.13  | 0.16      | 325  | 12302 | <b>6e</b> | 265       | 19693 | 415   | 50        | 5229 | 2.7   | 0.18 | 0.18 | 282  | 22984 | 293   |           | 29529 | 331   |           |       |           |     |       |      | 35003 | 341   | 37219 | <b>8a</b> | 263   | 36692 | 386   | 3.6       | 7097      | <0.1  | -     | -   | 303  | 20357 | <b>8b</b> | 274  | 38480 | 382   | 5.7       |           | 6395  | <0.1  |     |      |      |      |      |     | -     | -     | 307   | 23346     | 325       | 17005 | <b>8d</b> | 256 | 63463 | 391  | 13   | 7211 | 3.3  | 0.04  | 0.26  |           | 305 | 19802 |     |    |      |     |      |      | <b>8e</b> | 255   | 44475 | 436   | 67        | 6304 | 4.1   | 0.16 | 0.08 |
| <b>6c</b> | 299                         | 74472  | 421                          | 53                    | 9692                               | 3.0         | 0.18  | 0.16   |           |     |       |     |     |      |      |      |      |           |       |       |           |           |       |       |       |           |      |       |           |           |       |       |           |      |       |      |      |      |       |       |           |       |       |           |       |           |     |       |      |       |       |       |           |       |       |       |           |           |       |       |     |      |       |           |      |       |       |           |           |       |       |     |      |      |      |      |     |       |       |       |           |           |       |           |     |       |      |      |      |      |       |       |           |     |       |     |    |      |     |      |      |           |       |       |       |           |      |       |      |      |
| <b>6d</b> | 258                         | 68076  | 415                          | 43                    | 6673                               | 3.5         | 0.13  | 0.16   |           |     |       |     |     |      |      |      |      |           |       |       |           |           |       |       |       |           |      |       |           |           |       |       |           |      |       |      |      |      |       |       |           |       |       |           |       |           |     |       |      |       |       |       |           |       |       |       |           |           |       |       |     |      |       |           |      |       |       |           |           |       |       |     |      |      |      |      |     |       |       |       |           |           |       |           |     |       |      |      |      |      |       |       |           |     |       |     |    |      |     |      |      |           |       |       |       |           |      |       |      |      |
|           | 325                         | 12302  |                              |                       |                                    |             |   |  | <b>6e</b> | 265 | 19693 | 415 | 50  | 5229 | 2.7  | 0.18 | 0.18 | 282       | 22984 | 293   | 29529     | 331       | 35003 | 341   | 37219 | <b>8a</b> | 263  | 36692 |           | 386       | 3.6   |       |           |      |       |      |      | 7097 | <0.1  | -     | -         | 303   | 20357 | <b>8b</b> | 274   | 38480     | 382 | 5.7   | 6395 | <0.1  | -     | -     | 307       | 23346 | 325   | 17005 | <b>8d</b> | 256       | 63463 | 391   | 13  | 7211 | 3.3   | 0.04      | 0.26 | 305   | 19802 | <b>8e</b> | 255       | 44475 | 436   | 67  | 6304 | 4.1  | 0.16 | 0.08 | 293 | 24940 | 342   | 29822 | <b>8f</b> | 294       | 50131 | 387       | 15  | 8174  | 1.2  | 0.13 | 0.71 | 327  | 23801 |       |           |     |       |     |    |      |     |      |      |           |       |       |       |           |      |       |      |      |
| <b>6e</b> | 265                         | 19693  | 415                          | 50                    | 5229                               | 2.7         | 0.18  | 0.18   |           |     |       |     |     |      |      |      |      |           |       |       |           |           |       |       |       |           |      |       |           |           |       |       |           |      |       |      |      |      |       |       |           |       |       |           |       |           |     |       |      |       |       |       |           |       |       |       |           |           |       |       |     |      |       |           |      |       |       |           |           |       |       |     |      |      |      |      |     |       |       |       |           |           |       |           |     |       |      |      |      |      |       |       |           |     |       |     |    |      |     |      |      |           |       |       |       |           |      |       |      |      |
|           | 282                         | 22984  |                              |                       |                                    |             |   |  |           |     |       |     |     |      |      |      |      |           |       |       |           |           |       |       |       |           |      |       |           |           |       |       |           |      |       |      |      |      |       |       |           |       |       |           |       |           |     |       |      |       |       |       |           |       |       |       |           |           |       |       |     |      |       |           |      |       |       |           |           |       |       |     |      |      |      |      |     |       |       |       |           |           |       |           |     |       |      |      |      |      |       |       |           |     |       |     |    |      |     |      |      |           |       |       |       |           |      |       |      |      |
|           | 293                         | 29529  |                              |                       |                                    |             |   |  |           |     |       |     |     |      |      |      |      |           |       |       |           |           |       |       |       |           |      |       |           |           |       |       |           |      |       |      |      |      |       |       |           |       |       |           |       |           |     |       |      |       |       |       |           |       |       |       |           |           |       |       |     |      |       |           |      |       |       |           |           |       |       |     |      |      |      |      |     |       |       |       |           |           |       |           |     |       |      |      |      |      |       |       |           |     |       |     |    |      |     |      |      |           |       |       |       |           |      |       |      |      |
|           | 331                         | 35003  |                              |                       |                                    |             |   |  |           |     |       |     |     |      |      |      |      |           |       |       |           |           |       |       |       |           |      |       |           |           |       |       |           |      |       |      |      |      |       |       |           |       |       |           |       |           |     |       |      |       |       |       |           |       |       |       |           |           |       |       |     |      |       |           |      |       |       |           |           |       |       |     |      |      |      |      |     |       |       |       |           |           |       |           |     |       |      |      |      |      |       |       |           |     |       |     |    |      |     |      |      |           |       |       |       |           |      |       |      |      |
|           | 341                         | 37219  |                              |                       |                                    |             |   |  |           |     |       |     |     |      |      |      |      |           |       |       |           |           |       |       |       |           |      |       |           |           |       |       |           |      |       |      |      |      |       |       |           |       |       |           |       |           |     |       |      |       |       |       |           |       |       |       |           |           |       |       |     |      |       |           |      |       |       |           |           |       |       |     |      |      |      |      |     |       |       |       |           |           |       |           |     |       |      |      |      |      |       |       |           |     |       |     |    |      |     |      |      |           |       |       |       |           |      |       |      |      |
| <b>8a</b> | 263                         | 36692  | 386                          | 3.6                   | 7097                               | <0.1        | -   | -  |           |     |       |     |     |      |      |      |      |           |       |       |           |           |       |       |       |           |      |       |           |           |       |       |           |      |       |      |      |      |       |       |           |       |       |           |       |           |     |       |      |       |       |       |           |       |       |       |           |           |       |       |     |      |       |           |      |       |       |           |           |       |       |     |      |      |      |      |     |       |       |       |           |           |       |           |     |       |      |      |      |      |       |       |           |     |       |     |    |      |     |      |      |           |       |       |       |           |      |       |      |      |
|           | 303                         | 20357  |                              |                       |                                    |             |   |  | <b>8b</b> | 274 | 38480 | 382 | 5.7 | 6395 | <0.1 | -    | -    | 307       | 23346 | 325   | 17005     | <b>8d</b> | 256   | 63463 | 391   | 13        | 7211 | 3.3   | 0.04      | 0.26      | 305   | 19802 | <b>8e</b> | 255  | 44475 | 436  | 67   | 6304 | 4.1   | 0.16  | 0.08      | 293   | 24940 | 342       | 29822 | <b>8f</b> | 294 | 50131 | 387  | 15    | 8174  | 1.2   | 0.13      | 0.71  | 327   | 23801 |           |           |       |       |     |      |       |           |      |       |       |           |           |       |       |     |      |      |      |      |     |       |       |       |           |           |       |           |     |       |      |      |      |      |       |       |           |     |       |     |    |      |     |      |      |           |       |       |       |           |      |       |      |      |
| <b>8b</b> | 274                         | 38480  | 382                          | 5.7                   | 6395                               | <0.1        | -   | -  |           |     |       |     |     |      |      |      |      |           |       |       |           |           |       |       |       |           |      |       |           |           |       |       |           |      |       |      |      |      |       |       |           |       |       |           |       |           |     |       |      |       |       |       |           |       |       |       |           |           |       |       |     |      |       |           |      |       |       |           |           |       |       |     |      |      |      |      |     |       |       |       |           |           |       |           |     |       |      |      |      |      |       |       |           |     |       |     |    |      |     |      |      |           |       |       |       |           |      |       |      |      |
|           | 307                         | 23346  |                              |                       |                                    |             |   |  |           |     |       |     |     |      |      |      |      |           |       |       |           |           |       |       |       |           |      |       |           |           |       |       |           |      |       |      |      |      |       |       |           |       |       |           |       |           |     |       |      |       |       |       |           |       |       |       |           |           |       |       |     |      |       |           |      |       |       |           |           |       |       |     |      |      |      |      |     |       |       |       |           |           |       |           |     |       |      |      |      |      |       |       |           |     |       |     |    |      |     |      |      |           |       |       |       |           |      |       |      |      |
|           | 325                         | 17005  |                              |                       |                                    |             |   |  |           |     |       |     |     |      |      |      |      |           |       |       |           |           |       |       |       |           |      |       |           |           |       |       |           |      |       |      |      |      |       |       |           |       |       |           |       |           |     |       |      |       |       |       |           |       |       |       |           |           |       |       |     |      |       |           |      |       |       |           |           |       |       |     |      |      |      |      |     |       |       |       |           |           |       |           |     |       |      |      |      |      |       |       |           |     |       |     |    |      |     |      |      |           |       |       |       |           |      |       |      |      |
| <b>8d</b> | 256                         | 63463  | 391                          | 13                    | 7211                               | 3.3         | 0.04  | 0.26   |           |     |       |     |     |      |      |      |      |           |       |       |           |           |       |       |       |           |      |       |           |           |       |       |           |      |       |      |      |      |       |       |           |       |       |           |       |           |     |       |      |       |       |       |           |       |       |       |           |           |       |       |     |      |       |           |      |       |       |           |           |       |       |     |      |      |      |      |     |       |       |       |           |           |       |           |     |       |      |      |      |      |       |       |           |     |       |     |    |      |     |      |      |           |       |       |       |           |      |       |      |      |
|           | 305                         | 19802  |                              |                       |                                    |             |   |  |           |     |       |     |     |      |      |      |      |           |       |       |           |           |       |       |       |           |      |       |           |           |       |       |           |      |       |      |      |      |       |       |           |       |       |           |       |           |     |       |      |       |       |       |           |       |       |       |           |           |       |       |     |      |       |           |      |       |       |           |           |       |       |     |      |      |      |      |     |       |       |       |           |           |       |           |     |       |      |      |      |      |       |       |           |     |       |     |    |      |     |      |      |           |       |       |       |           |      |       |      |      |
| <b>8e</b> | 255                         | 44475  | 436                          | 67                    | 6304                               | 4.1         | 0.16  | 0.08   |           |     |       |     |     |      |      |      |      |           |       |       |           |           |       |       |       |           |      |       |           |           |       |       |           |      |       |      |      |      |       |       |           |       |       |           |       |           |     |       |      |       |       |       |           |       |       |       |           |           |       |       |     |      |       |           |      |       |       |           |           |       |       |     |      |      |      |      |     |       |       |       |           |           |       |           |     |       |      |      |      |      |       |       |           |     |       |     |    |      |     |      |      |           |       |       |       |           |      |       |      |      |
|           | 293                         | 24940  |                              |                       |                                    |             |   |  |           |     |       |     |     |      |      |      |      |           |       |       |           |           |       |       |       |           |      |       |           |           |       |       |           |      |       |      |      |      |       |       |           |       |       |           |       |           |     |       |      |       |       |       |           |       |       |       |           |           |       |       |     |      |       |           |      |       |       |           |           |       |       |     |      |      |      |      |     |       |       |       |           |           |       |           |     |       |      |      |      |      |       |       |           |     |       |     |    |      |     |      |      |           |       |       |       |           |      |       |      |      |
|           | 342                         | 29822  |                              |                       |                                    |             |   |  |           |     |       |     |     |      |      |      |      |           |       |       |           |           |       |       |       |           |      |       |           |           |       |       |           |      |       |      |      |      |       |       |           |       |       |           |       |           |     |       |      |       |       |       |           |       |       |       |           |           |       |       |     |      |       |           |      |       |       |           |           |       |       |     |      |      |      |      |     |       |       |       |           |           |       |           |     |       |      |      |      |      |       |       |           |     |       |     |    |      |     |      |      |           |       |       |       |           |      |       |      |      |
| <b>8f</b> | 294                         | 50131  | 387                          | 15                    | 8174                               | 1.2         | 0.13  | 0.71   |           |     |       |     |     |      |      |      |      |           |       |       |           |           |       |       |       |           |      |       |           |           |       |       |           |      |       |      |      |      |       |       |           |       |       |           |       |           |     |       |      |       |       |       |           |       |       |       |           |           |       |       |     |      |       |           |      |       |       |           |           |       |       |     |      |      |      |      |     |       |       |       |           |           |       |           |     |       |      |      |      |      |       |       |           |     |       |     |    |      |     |      |      |           |       |       |       |           |      |       |      |      |
|           | 327                         | 23801  |                              |                       |                                    |             |   |  |           |     |       |     |     |      |      |      |      |           |       |       |           |           |       |       |       |           |      |       |           |           |       |       |           |      |       |      |      |      |       |       |           |       |       |           |       |           |     |       |      |       |       |       |           |       |       |       |           |           |       |       |     |      |       |           |      |       |       |           |           |       |       |     |      |      |      |      |     |       |       |       |           |           |       |           |     |       |      |      |      |      |       |       |           |     |       |     |    |      |     |      |      |           |       |       |       |           |      |       |      |      |

\*Sužadinaama prie 330 nm

Taip pat buvo ištirta junginių **6a,e** bei jų blokuotų analogų **8a,e** fotofizikinių savybių priklausomybė nuo tirpiklio poliškumo. Tyrimas buvo atliktas chloroforme, tetrahidrofurane bei dimetilsulfoksido. Rezultatai pateikti 7 lentelėje ir 4 paveiksle.



#### 4 paveikslas. Tirpiklių poliškumo įtaka junginių **6a,e** ir **8a,e** fluorescencinėms charakteristikoms.

Iš lentelės duomenų matyti, kad beveik visų junginių emisijos maksimumai tetrahydrofurane ir chloroforme praktiškai nesiskiria (išimtis yra junginys **6e**, kuriam skirtumas tarp emisijos maksimumų yra 12 nm). Situacija ženkliai keičiasi, didėjant tirpiklio poliškumui. Dimetilsulfoksido visų junginių emisijos maksimumai rodo bathochrominį poslinkį net iki 50 nm (junginys **8e**, 7 lentelė, 12 band.). Be to, kvantinės išieigos bei gesimo laikai dimetilsulfoksido yra didesni nei kituose tirpikliuose. Pavyzdžiui, junginio **6a** kvantinė išieiga padidėja nuo 33% chloroforme iki 66% dimetilsulfoksido, o gesimo laikas padidėja nuo 2,6 ns iki 6,6 ns (7 lentelė, 1→3 band.). Pastebėta, kad junginių **6a,e** fluorescencijos kvantinio našumo padidėjimas yra susijęs ne su spindulinės relaksacijos procesų padidėjimu, bet su nespindulinės relaksacijos procesų sumažėjimu daugiau nei penkis (junginiui **6a**) ir keturis kartus (junginiui **6e**) (7 lentelė, palyginti  $k_r$  ir  $k_{nr}$  konstantas, 1, 3 ir 5, 6 band.). Didėjant tirpiklio poliškumui junginio **8e** spindulinės relaksacijos spartos konstanta mažėjo, tačiau nespindulinės relaksacijos spartos konstanta mažėjo dar sparčiau, todėl fluorescencijos kvantinis našumas buvo aukštesnis DMSO nei  $\text{CHCl}_3$  ( $k_r$  sumažėjo nuo 0.19  $\text{CHCl}_3$  iki 0.07 DMSO,  $\Phi_F$  padidėjo nuo 67% iki 69%, 7 lentelė, 10→12 band.).

**7 lentelė.** Junginių **6a,e** ir **8a,e** FL spektrų duomenys CHCl<sub>3</sub>, THF ir DMSO (c= 1×10<sup>-5</sup> M).

| №  | Junginys  | Tirpiklis*        | λ <sub>em</sub> , nm | Φ <sub>F</sub> , % | τ, ns | k <sub>r</sub> ·10 <sup>9</sup> , s <sup>-1</sup> | k <sub>nr</sub> ·10 <sup>9</sup> , s <sup>-1</sup> |
|----|-----------|-------------------|----------------------|--------------------|-------|---|--|
| 1  |           | CHCl <sub>3</sub> | 402                  | 33                 | 2.6   | 0.13  | 0.26   |
| 2  | <b>6a</b> | THF               | 406                  | 42                 | 3.6   | 0.12  | 0.16   |
| 3  |           | DMSO              | 423                  | 66                 | 6.6   | 0.1   | 0.05   |
| 4  |           | CHCl <sub>3</sub> | 428                  | 64                 | 2.9   | 0.22  | 0.12   |
| 5  | <b>6e</b> | THF               | 416                  | 50                 | 2.7   | 0.19  | 0.19   |
| 6  |           | DMSO              | 451                  | 70                 | 5.9   | 0.12  | 0.05   |
| 7  |           | CHCl <sub>3</sub> | 386                  | 4                  | 1.4   | 0.03  | 0.69   |
| 8  | <b>8a</b> | THF               | 386                  | 3.6                | <0.1  | -   | -  |
| 9  |           | DMSO              | 401                  | 13                 | 0.9   | 0.14  | 0.97   |
| 10 |           | CHCl <sub>3</sub> | 435                  | 64                 | 3.4   | 0.19  | 0.11   |
| 11 | <b>8e</b> | THF               | 436                  | 67                 | 4.1   | 0.16  | 0.08   |
| 12 |           | DMSO              | 486                  | 69                 | 9.3   | 0.07  | 0.03   |

\*Tirpiklių dipoliniai momentai: CHCl<sub>3</sub> – 1.04 D, THF – 1.75 D, DMSO – 3.96 D.

Junginių **6a-e** ir **8a,b,d-f** fluorescenciniai tyrimai atskleidė didelę Boc grupės įtaką fenilo rotorių sukimui bei junginių kvantiniams našumams. Todėl buvo nuspręsta atrinkti keletą junginių ir ištirti jų fotofizikines savybes kietame būvyje – polistireno matricoje. Buvo atrinkti junginiai **6a** ir **8a**, parodę stiprų fluorescencijos sumažėjimą įvedus Boc grupę, ir junginiai **6e** ir **8e**, kurių kvantinis našumas pagerėjo, įvedus Boc grupę. Fluorescencija polistireno matricoje buvo išmatuota keturiose skirtingose koncentracijose. Tyrimų detalės yra pateiktos 8 lentelėje. Iš lentelės duomenų matyti, jog didėjant junginių koncentracijai jų emisijos maksimumai pasislenka į ilgesnių bangų pusę. Didžiausias poslinkis stebimas junginių **6a** (29 nm) ir **8a** (20 nm) atveju. Verta paminėti, kad beveik visų junginių didžiausi fluorescencijos kvantiniai našumai stebimi, esant 1% koncentracijai. Tik junginio **8a** kvantinis našumas <1% įvairiose koncentracijose (8 lentelė, 9-12 band.). Be to, kvantiniai našumai kietame būvyje yra žemesni nei tetrahidrofurano tirpaluose (ypač junginių **6a** ir **8e**). Tai gali būti dėl sužadintų dalelių migracijos. Junginių **6a,e** ir **8a** gesimo laikai mažėja didėjant koncentracijai, o junginio **8e** didėja nuo 1.7 ns, esant 0.25%, iki 3.1 ns, esant 16% (8 lentelė, 13→16 band.).



**8 lentelė.** Junginių **6a,e** ir **8a,e** FL spektrų duomenys polistireno matricoje.

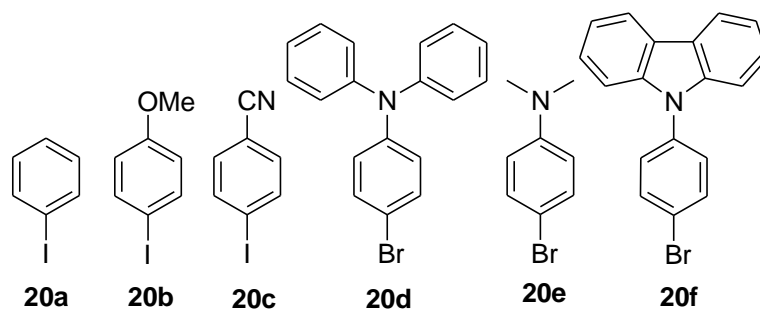
| №  | Junginys  | Koncentracija (%) | $\lambda_{em}$ , nm | $\Phi_F$ (%) | $\tau$ , ns |
|----|-----------|-------------------|---------------------|--------------|-------------|
| 1  | <b>6a</b> | 0.25              | 392                 | 7            | 5.3         |
| 2  |           | 1                 | 392                 | 11           | 3.8         |
| 3  |           | 4                 | 395                 | 10           | 3.8         |
| 4  |           | 16                | 421                 | 6            | 3.1         |
| 5  | <b>6e</b> | 0.25              | 406                 | 34           | 2.3         |
| 6  |           | 1                 | 408                 | 42           | 2.2         |
| 7  |           | 4                 | 416                 | 28           | 1.9         |
| 8  |           | 16                | 419                 | 18           | 1.0         |
| 9  | <b>8a</b> | 0.25              | 372                 | <1           | 5.8         |
| 10 |           | 1                 | 376                 | <1           | 5.6         |
| 11 |           | 4                 | 410                 | <1           | -           |
| 12 |           | 16                | 392                 | <1           | 5.2         |
| 13 | <b>8e</b> | 0.25              | 403                 | 25           | 1.7         |
| 14 |           | 1                 | 404                 | 35           | 2.2         |
| 15 |           | 4                 | 410                 | 31           | 2.4         |
| 16 |           | 16                | 419                 | 24           | 3.1         |

## II.2. 2,4,7-Triaril-7H-pirol[2,3-d]pirimidinų sintezė ir savybės.

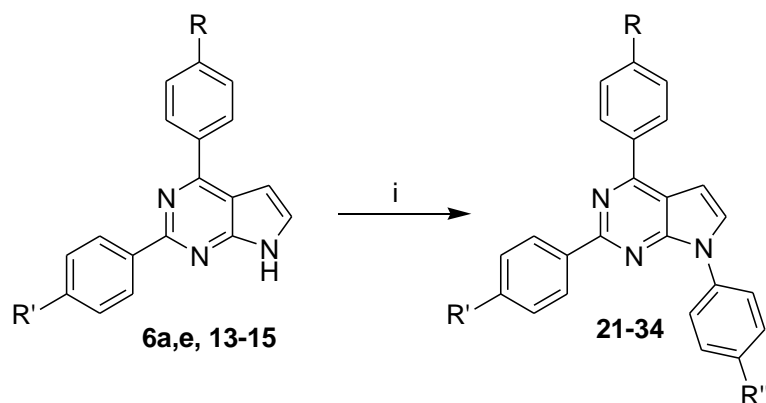
### II.2.1. 2,4,7-Triaril-7H-pirol[2,3-d]pirimidinų sintezė.

Siekiant susintetinti efektyvesnes fluorescuojančias medžiagas nei anksčiau aprašyti 2,4-diarilpirol[2,3-d]pirimidinai, buvo nuspręsta išplėsti konjuguotą sistemą, įvedant aromatinius pakaitus į septintą pirolpirimidino padėtį. Trumpiausias kelias tai atlikti - pirolpirimidino darinių *N*-arilinimo reakcija.

Pradiniais junginiais *N*-arilinimo reakcijai atlikti buvo pasirinkti pirolpirimidinai **6a,e**, **13-15** bei šeši jod- ir bromarenai **20a-f** (5 paveikslas, 8 schema).

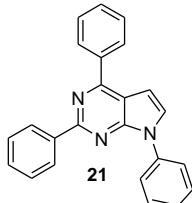
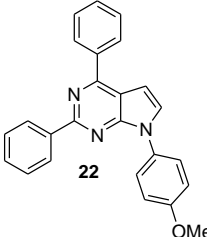
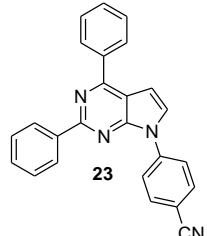
**5 paveikslas.** Jod- ir bromarenai naudoti *N*-arilinimo reakcijoje.

Remiantis literatūroje paskelbtais duomenimis apie aromatinių aminių *N*-arilinimo reakcijas, pirolpirimidinų *N*-arilinimo reakcijai atlikti buvo pasirinkta CuI/*trans*-1,2-diaminocikloheksanas/K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> katalitinė sistema. Bandymai atlikti reakcijas su kitomis bazėmis ir ligandais buvo nesėkmingi arba mažiau sėkmingi: reakcijos produktas nesusidarydavo arba jo išeiga buvo labai maža. Junginių **6a,e**, **13-15** konversijai pasiekti buvo naudojama nuo 3 mol% iki 15 mol% vario(I) jodido. Reakcija buvo atliekama dioksano virimo temperatūroje. Nustatyta, kad *N*-arilinimo reakcija vyksta su įvairiais jod- ir bromarenais, turinčiais tiek elektronų donorines, tiek ir elektronų akceptorines grupes. 2,4,7-Triarilpirolo[2,3-*d*]pirimidinai buvo susintetinti geromis arba puikiomis išeigomis (9 lentelė).

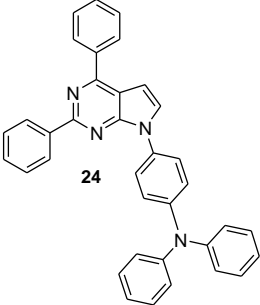
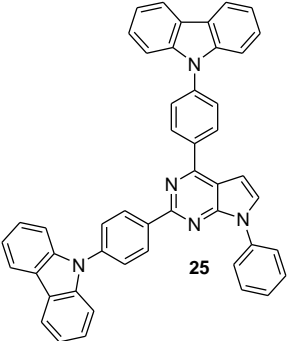
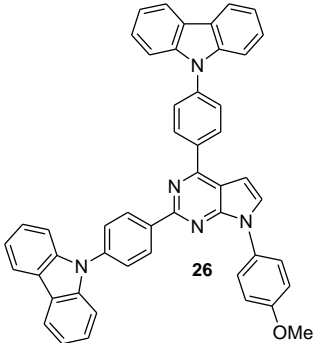
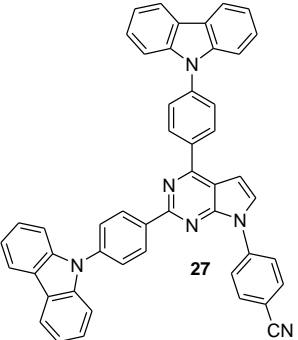


**8 schema.** Reagentai ir sąlygos: (i) 4-R''C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-I(Br), CuI, *trans*-1,2-diaminocikloheksanas, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 1,4-dioksanas, Δ, Ar.

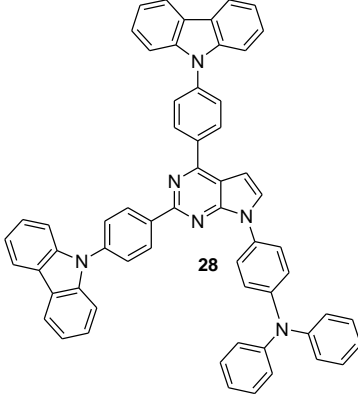
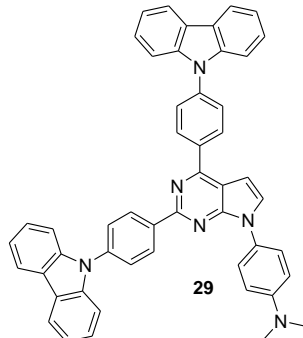
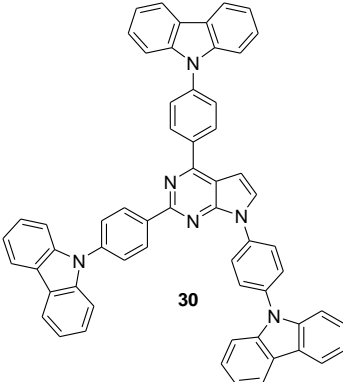
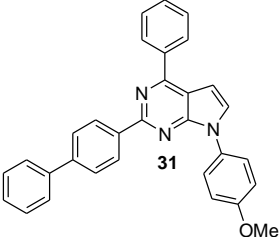
**9 lentelė.** 2,4,7-Triarilpirolo[2,3-*d*]pirimidinų (**21-34**) sintezė.

| № | Jung. <b>6a,e</b><br>or <b>13-15</b> | ArX<br><b>20a-f</b> | CuI,<br>mol% | Reakcijos<br>trukmė, val. | Produktas <b>21-34</b>  | Išeiga,*<br>% |
|---|--------------------------------------|---------------------|--------------|---------------------------|---|---------------|
| 1 | <b>6a</b>                            | <b>20a</b>          | 4            | 13                        |  | 94            |
| 2 | <b>6a</b>                            | <b>20b</b>          | 5            | 12                        |   | 92            |
| 3 | <b>6a</b>                            | <b>20c</b>          | 5            | 12                        |   | 82            |

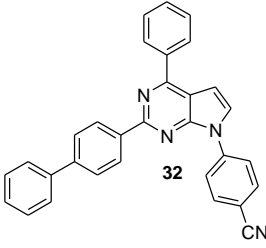
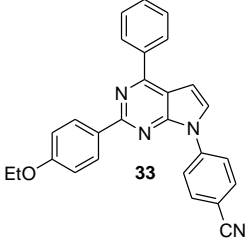
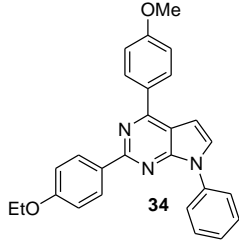
**9 lentelė** (tęsinys)

| № | Jung. <b>6a,e</b><br>or <b>13-15</b> | ArX<br><b>20a-f</b> | CuI,<br>mol% | Reakcijos<br>trukmė, val. | Produktas <b>21-34</b>  | Išeiga,*<br>% |
|---|--------------------------------------|---------------------|--------------|---------------------------|---|---------------|
| 4 | <b>6a</b>                            | <b>20d</b>          | 6            | 22                        |  <p style="text-align: center;"><b>24</b></p>   | 72            |
| 5 | <b>6e</b>                            | <b>20a</b>          | 5            | 10                        |  <p style="text-align: center;"><b>25</b></p>   | 85            |
| 6 | <b>6e</b>                            | <b>20b</b>          | 7            | 19                        |  <p style="text-align: center;"><b>26</b></p>  | 51            |
| 7 | <b>6e</b>                            | <b>20c</b>          | 7            | 22                        |  <p style="text-align: center;"><b>27</b></p> | 57            |

**9 lentelė** (tęsinys)

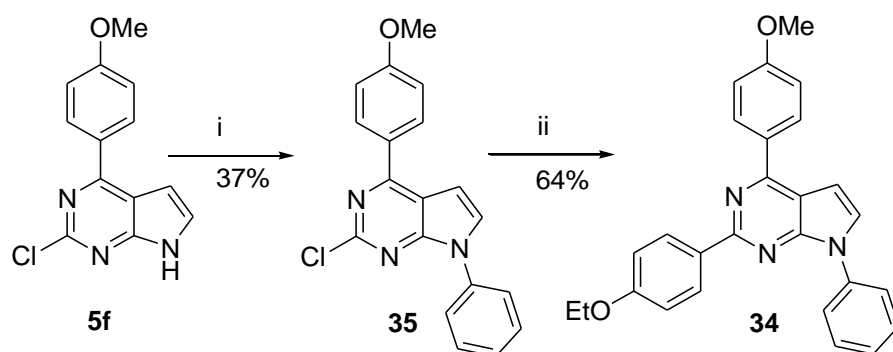
| №  | Jung. <b>6a,e</b><br>or <b>13-15</b> | ArX<br><b>20a-f</b> | CuI,<br>mol% | Reakcijos<br>trukmė, val. | Produktas <b>21-34</b>  | Išeiga,*<br>% |
|----|--------------------------------------|---------------------|--------------|---------------------------|---|---------------|
| 8  | <b>6e</b>                            | <b>20d</b>          | 8            | 29                        |  <p style="text-align: center;"><b>28</b></p>   | 59            |
| 9  | <b>6e</b>                            | <b>20e</b>          | 14           | 32                        |  <p style="text-align: center;"><b>29</b></p>  | 65            |
| 10 | <b>6e</b>                            | <b>20f</b>          | 15           | 35                        |  <p style="text-align: center;"><b>30</b></p> | 59            |
| 11 | <b>13</b>                            | <b>20b</b>          | 5            | 11                        |  <p style="text-align: center;"><b>31</b></p> | 93            |

9 lentelė (tęsinys)

| №  | Jung. <b>6a,e</b><br>or <b>13-15</b> | ArX<br><b>20a-f</b> | CuI,<br>mol% | Reakcijos<br>trukmė, val. | Produktas <b>21-34</b>  | Išeiga,*<br>% |
|----|--------------------------------------|---------------------|--------------|---------------------------|---|---------------|
| 12 | <b>13</b>                            | <b>20c</b>          | 10           | 25                        |   | 95            |
| 13 | <b>14</b>                            | <b>20c</b>          | 3            | 6                         |   | 90            |
| 14 | <b>15</b>                            | <b>20a</b>          | 5            | 9.5                       |  | 99            |

\*Išeišos yra po išskyrimo ir gryninimo kolonėline chromatografija.

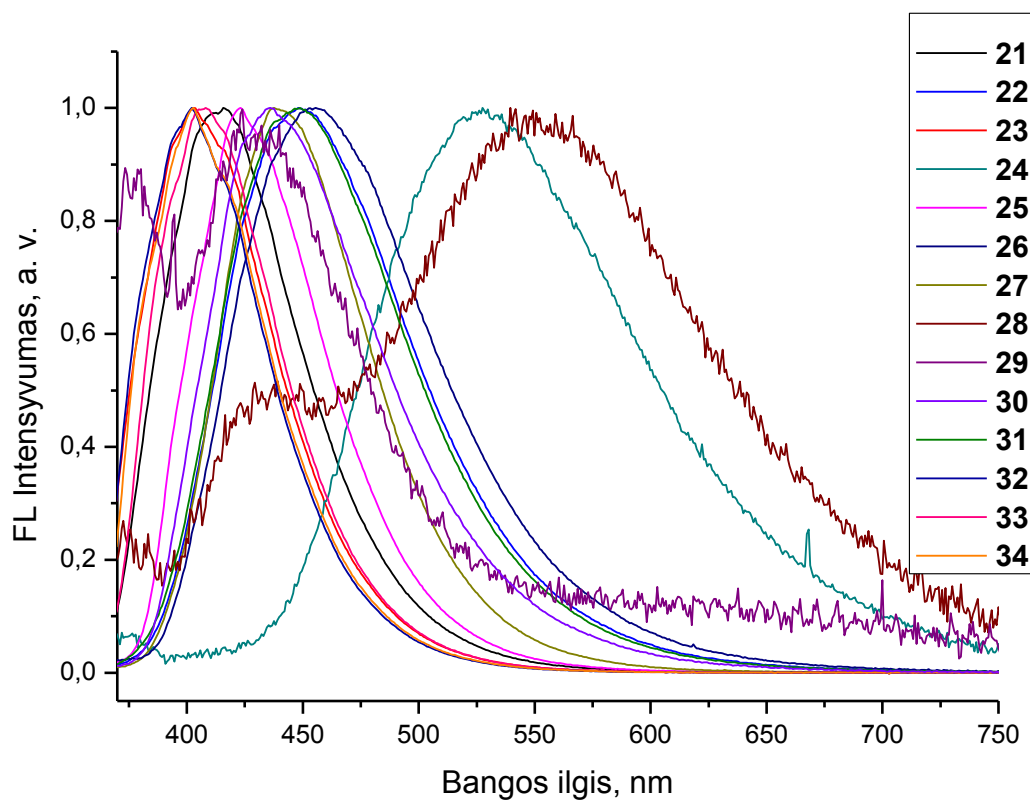
Turint galvoje, kad arilgrupės įvedimas į antrą 4-arilpirolopirimidino padėtį buvo sėkmingas tik kai *N*(7)-H grupė buvo užblokuota, buvo nuspręsta išbandyti alternatyvų 2,4,7-triarilpirolo[2,3-*d*]pirimidinų sintezės būdą tam, kad būtų galima palyginti sintezių rezultatus. Šis trumpesnis kelias buvo išbandytas junginio **34** sintezės pavyzdžiu. Atlikus junginio **5f** *N*-arilinimo reakciją jodbenzenu **20a**, junginys **35** susintetintas 37% išeiga. Visiška junginio **5f** konversija buvo pasiekta po 33 val., panaudojus 12 mol% CuI ir 30 mol% *trans*-1,2-diaminocikloheksano. Junginio **35** Suzuki reakcija su borono rūgštimi **4g** vyko gana vienareikšmiškai ir produktas **34** susidarė 64% išeiga (9 schema). Pastebėtina, kad pastaroji reakcija buvo daug lėtesnė (20 val.), nei *N*(7)-Boc darinio **9f** reakcija su ta pačia borono rūgštimi (6 val.). Tokiu būdu, bendra šių dviejų stadijų (9 schema) junginio **34** išeiga buvo daug mažesnė (24%), nei jo išeiga (42%) keturių stadijų keliu, įskaitant blokavimo-deblokavimo stadijas, aprašytas anksčiau (6, 8 schemas).



**9 schema.** Reagentai ir sąlygos: (i) **20a**, CuI, *trans*-1,2-diaminocikloheksanas, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 1,4-dioksanas, Δ, Ar; (ii) 2 mol% Pd(OAc)<sub>2</sub>, 4 mol% L1, 1.5 ekv. **4g**, 3.0 ekv. K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 1,4-dioksanas, Δ, Ar.

## II.2.2. 2,4,7-Triaril-7H-pirol[2,3-*d*]pirimidinų fotofizikinės savybės.

Buvo ištirtos susintetintų 2,4,7-triarilpirol[2,3-*d*]pirimidinų **21-34** fotofizikinės savybės. Tyrimų rezultatai pristatyti 10 lentelėje ir 6 paveiksle.



**6 paveikslas.** 2,4,7-Triarilpirol[2,3-*d*]pirimidinų (**21-34**) FL spektrai THF ( $c = 1 \times 10^{-5}$  M).

**10 lentelė.** 2,4,7-Triarilpirolo[2,3-*d*]pirimidinų (**21-34**) UV-VIS sugerties ir FL spektrų duomenys THF tirpale ( $c = 1 \times 10^{-5}$  M).

| № | Junginys  | $\lambda_{\text{abs}}$ ,<br>nm | $\epsilon$ ,<br>$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ | $\lambda_{\text{em}}^*$ ,<br>nm | Stokes<br>poslinkis,<br>$\text{cm}^{-1}$ | $\Phi_{\text{F}}$ ,<br>% | $\tau$ , ns | $k_{\text{r}} \cdot 10^9$ , $\text{s}^{-1}$ | $k_{\text{nr}} \cdot 10^9$ , $\text{s}^{-1}$ |
|---|-----------|--------------------------------|---|---------------------------------|--|--------------------------|-------------|---|--|
| 1 | <b>21</b> | 256                            | 42432   | 416                             | 6543                                     | 30                       | 4.6         | 0.06  | 0.15   |
|   |           | 327                            | 10759   |                                 |  |                          |             |   |  |
| 2 | <b>22</b> | 210                            | 116315  | 448                             | 7004                                     | 21                       | 12.2        | 0.02  | 0.07   |
|   |           | 259                            | 100284  |                                 |  |                          |             |   |  |
|   |           | 341                            | 20855   |                                 |  |                          |             |   |  |
| 3 | <b>23</b> | 210                            | 51091   | 403                             | 5861                                     | 23                       | 2.6         | 0.09  | 0.30   |
|   |           | 265                            | 54001   |                                 |  |                          |             |   |  |
|   |           | 292                            | 26948   |                                 |  |                          |             |   |  |
|   |           | 326                            | 15588   |                                 |  |                          |             |   |  |
| 4 | <b>24</b> | 210                            | 80942   | 528                             | 13527                                    | 4                        | 6.5         | 0.01  | 0.15   |
|   |           | 267                            | 41473   |                                 |  |                          |             |   |  |
|   |           | 308                            | 39999   |                                 |  |                          |             |   |  |
| 5 | <b>25</b> | 210                            | 83354   | 423                             | 5600                                     | 36                       | 3.7         | 0.10  | 0.17   |
|   |           | 236                            | 95604   |                                 |  |                          |             |   |  |
|   |           | 254                            | 73364   |                                 |  |                          |             |   |  |
|   |           | 281                            | 40217   |                                 |  |                          |             |   |  |
|   |           | 292                            | 40074   |                                 |  |                          |             |   |  |
|   |           | 342                            | 40627   |                                 |  |                          |             |   |  |
| 6 | <b>26</b> | 210                            | 80911   | 456                             | 7310                                     | 20                       | 10.4        | 0.02  | 0.08   |
|   |           | 237                            | 97694   |                                 |  |                          |             |   |  |
|   |           | 255                            | 71874   |                                 |  |                          |             |   |  |
|   |           | 292                            | 44901   |                                 |  |                          |             |   |  |
|   |           | 342                            | 41076   |                                 |  |                          |             |   |  |
| 7 | <b>27</b> | 210                            | 121627  | 438                             | 6409                                     | 40                       | 3.9         | 0.10  | 0.16   |
|   |           | 236                            | 99333   |                                 |  |                          |             |   |  |
|   |           | 256                            | 76639   |                                 |  |                          |             |   |  |
|   |           | 284                            | 54569   |                                 |  |                          |             |   |  |
|   |           | 291                            | 53153   |                                 |  |                          |             |   |  |
| 8 | <b>28</b> | 237                            | 115282  | 539                             | 10772                                    | 2                        | 3.8         | 0.01  | 0.26   |
|   |           | 255                            | 75367   |                                 |  |                          |             |   |  |
|   |           | 293                            | 62155   |                                 |  |                          |             |   |  |
|   |           | 341                            | 63694   |                                 |  |                          |             |   |  |

10 lentelė (tęsinys)

| No | Junginys  | $\lambda_{\text{abs}}$ ,<br>nm | $\epsilon$ ,<br>l·mol <sup>-1</sup> ·<br>cm <sup>-1</sup> | $\lambda_{\text{em}}^*$ ,<br>nm | Stokes<br>poslinkis,<br>cm <sup>-1</sup> | $\Phi_F$ ,<br>% | $\tau$ , ns | $k_r \cdot 10^9$ , s <sup>-1</sup> | $k_{nr} \cdot 10^9$ , s <sup>-1</sup> |
|----|-----------|--------------------------------|---|---------------------------------|--|-----------------|-------------|------------------------------------|---------------------------------------|
| 9  | <b>29</b> | 239                            | 48484   |                                 |  |                 |             |                                    |                                       |
|    |           | 257                            | 38535   | 373                             | 5656                                     | <1              | -           | -                                  | -                                     |
|    |           | 293                            | 26738   | 424                             |  |                 |             |                                    |                                       |
|    |           | 342                            | 23614   |                                 |  |                 |             |                                    |                                       |
| 10 | <b>30</b> | 245                            | 53446   |                                 |  |                 |             |                                    |                                       |
|    |           | 282                            | 26794   | 436                             | 6389                                     | 35              | 8.85        | 0.04                               | 0.07                                  |
|    |           | 292                            | 33339   |                                 |  |                 |             |                                    |                                       |
|    |           | 341                            | 21447   |                                 |  |                 |             |                                    |                                       |
| 11 | <b>31</b> | 242                            | 13928   |                                 |  |                 |             |                                    |                                       |
|    |           | 260                            | 17523   | 449                             | 6798                                     | 30              | 10.59       | 0.03                               | 0.07                                  |
|    |           | 297                            | 20932   |                                 |  |                 |             |                                    |                                       |
|    |           | 344                            | 7897  |                                 |  |                 |             |                                    |                                       |
| 12 | <b>32</b> | 280                            | 28639   | 402                             | 5244                                     | 34              | 2.33        | 0.15                               | 0.29                                  |
|    |           | 332                            | 13226   |                                 |  |                 |             |                                    |                                       |
| 13 | <b>33</b> | 235                            | 10753   |                                 |  |                 |             |                                    |                                       |
|    |           | 275                            | 27097   | 408                             | 6354                                     | 23              | 2.14        | 0.11                               | 0.36                                  |
|    |           | 324                            | 9602  |                                 |  |                 |             |                                    |                                       |
| 14 | <b>34</b> | 291                            | 20441   | 403                             | 5489                                     | 31              | 2.39        | 0.13                               | 0.29                                  |
|    |           | 330                            | 7079  |                                 |  |                 |             |                                    |                                       |

\*Sužadinaama prie 340 nm

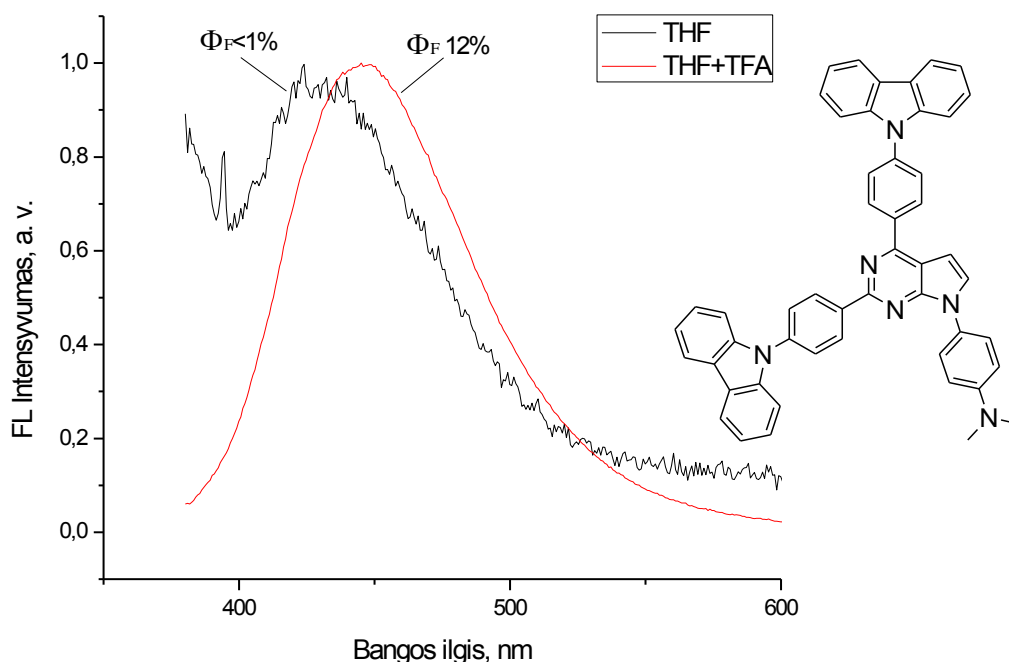
Iš lentelės duomenų matyti, kad junginiai **21-30** pasižymi stipria UV spindulių sugertimi praskiestame THF tirpale. Sugerties juostų maksimumai stebimi 210 nm - 344 nm intervale. Junginių **21-23** ilgabangės sugerties juostos yra pasislinkusios į ilgesnių bangų pusę, lyginant su pirmtako **6a** sugerties spektru. Tačiau, junginio **24**, turinčio 7-(4-difenilamino)fenilgrupę ilgabangės juostos sugerties maksimumas, atvirkščiai, yra stebimas trumpesnių bangų srityje (10 lentelė, 4 band.).

Junginių **21-30** emisijos juostų maksimumai yra stebimi 402 nm - 539 nm srityje, o fluorescencijos kvantiniai našumai kinta nuo 1% iki 40%. Junginių **22**, **24** ir **25-30** emisijos maksimumai yra pasislinkę į ilgesnių bangų pusę, lyginant su pradinių junginių **6a,e** atitinkamomis spektrinėmis juostomis. Didžiausi poslinkiai stebimi junginių **24** ir **28** atžvilgiu, atitinkamai 528 nm ir 539 nm (10 lentelė, 4, 8 band.). Tačiau, įvedus aromatinės grupės į septintąją pirolpirimidino padėtį, junginių fluorescencija susilpnėjo ir jų  $\Phi_F$  buvo stebimos mažesnės (20-40%), nei pradinių junginių **6a,e** (42% ir 50%, atitinkamai). Bendras junginių **21-30** fluorescencijos kvantinio našumo sumažėjimas pagrindinai yra apspręstas spindulinės relaksacijos procesų spartos sumažėjimu, lyginant su **6a,e** junginiais. Stipriausias fluorescencijos susilpnėjimas buvo stebimas junginių **24**, **28** ir **29**, turinčių difenilamino- ir (dimetilamino)fenilgrupės, atveju (10 lentelė, 4, 8, 9



band.). Tai atsispindi ir šių junginių spindulinės ir nespindulinės relaksacijos spartos konstantų reikšmėse (10 lentelė, 4, 8 band.). To priežastimis gali būti minėtų grupių elektronų donoriškumas bei, ypač 7-(4-difenilaminofenil)grupės atveju, papildomų rotacinių procesų egzistavimas tirpale, ko pasekoje susilpnėja  $\pi$ -konjugacija tarp benzeno žiedų, o sugerta energija išspinduliuojama kitomis energijos rūšimis, pvz. šilumine energija arba panaudojama virpesiams. Tai iš dalies patvirtina faktas, kad junginys **30** parodė aukštesnę fluorescencijos kvantinę našumą ( $\Phi_F = 35\%$ ), nei junginys **28**, nors jų struktūros yra labai panašios. Skirtumas tik tas, kad junginyje **30** difenilaminogrupė yra sujungta C-C ryšiu į karbazolo fragmentą. Tai, aišku, „sukietina“ šį struktūrinį fragmentą ir išnyksta fenilgrupių rotaciniai efektai, nors karbazolilgrupės elektroninis efektas išlieka donorinis. Junginių **21-30** gesimo laikai svyruoja nuo 2.14 ns iki 12.2 ns. Pastebėta, kad junginiai su elektronų donoriniais pakaitais (**22**, **26**, **30**) parodė ilgesnius gesimo laikus, net iki 12.2 ns (pvz., 10 lentelė, 2, 6, 10 band.).

Siekiant išsiaiškinti aminogrupių, esančių junginiuose **28**, **29**, elektroninių efektų įtaką jų fluorescencinėms savybėms, buvo ištirta jų fluorescencija rūgščioje terpėje, naudojant  $\text{CF}_3\text{COOH}$  (TFA). Nustatyta, kad protonizavus junginio **29** dimetilaminogrupę, emisijos maksimumas pasislinko į ilgesnių bangų pusę, o protonizuotos formos fluorescencijos kvantinis našumas išaugo net 12 kartų (7 paveikslas).



**7 paveikslas.** Neutralios ir protonizuotos junginio **29** formos FL spektrai.

Tačiau, bandymas pakartoti tokį pat eksperimentą su junginiu **28** davė visai kitokius rezultatus. Junginio **28** protonizuotos formos fluorescencijos kvantinis našumas buvo dar mažesnis (1,5%), nei junginio **28** našumas THF tirpale (2%). Be to, protonizuoto junginio emisijos maksimumas stipriai pasislinko į mėlynąją sritį ir buvo stebimas ties 410 nm (junginio **28** emisijos maksimumas yra ties 539 nm, 10 lentelė, 8 band.). Toks skirtumas gali būti aiškinamas tuo, kad, galbūt, junginyje **28** protonizuojasi vienas iš pirimidino žiedo azoto atomų, tuo tarpu junginyje **29** protonizacijos vieta yra

dimetilaminogrupės azoto atomas. Apie tai byloja ir junginio **29** chloroformo ir chloroformo-TFA tirpalų  $^1\text{H}$  ir  $^{13}\text{C}$  BMR spektrai. Esant tirpale TFA, žymiausias efektas yra stebimas metilgrupių protonų signalų cheminiams poslinkiams.  $^1\text{H}$  BMR spektre šios grupės protonų signalas pasislenka silpnesnių laukų pusėn apie 0,5 m.d., o  $^{13}\text{C}$  BMR -  $\text{CH}_3$  grupės signalo poslinkis yra apie 7 m.d.

Taip pat buvo ištirtos fotofizikinės savybės junginių, turinčių skirtingus arilfragmentus antroje, ketvirtoje ir septintoje pirolpirimidino padėtyse (**31-34**). Pastarųjų junginių sugerties juostų maksimumai yra stebimi 235 nm - 344 nm srityje (10 lentelė). Emisijos juostų maksimumai yra ties 402-449 nm, o kvantiniai našumai kinta nuo 23% iki 34%. Papildomos fenilgrupės įvedimas į antrąją pirolpirimidino padėtį padidino junginių **31** ir **32** fluorescencijos kvantinį našumą (10 lentelė, plg. 2, 3, 11, 12 band.). Tačiau, etoksigrupės įvedimas neturėjo ženklios įtakos emisijos spektrams, fluorescencijos kvantiniam našumui ar gesimo laikams (junginiai **33**, **34**, 10 lentelė, 13, 14 band.).

Taigi, didesnis aromatinių žiedų skaičius pirol[2,3-*d*]pirimidino dariniuose nepagerina jų fluorescencinių savybių. Viena to priežasčių buvo paminėtas C-C ryšių sujungtų aromatinių žiedų virpesių efektas. Todėl buvo įdomu ištirti junginių **21-30** fluorescencines savybes polistireno matricoje, kurioje atskirų molekulės fragmentų rotacija yra praktiškai neįmanoma. Tyrimai buvo atliekami, naudojant kelias koncentracijas. Rezultatai yra pateikti 11 lentelėje.

**11 lentelė.** Junginių **21-30** fotofizikinės savybės polistireno matricoje skirtingose koncentracijose.

| №  | Junginys  | Koncentracija (%) | $\lambda_{em}$ , nm | $\Phi_F$ , % | $\tau$ , ns |
|----|-----------|-------------------|---------------------|--------------|-------------|
| 1  |           | 0.6               | 402                 | 23           | 4.13        |
| 2  | <b>21</b> | 1.2               | 402                 | 29           | 3.89        |
| 3  |           | 9                 | 404 (416)*          | 32 (30)*     | 5.38        |
| 4  |           | 0.6               | 418                 | 35           | 7.77        |
| 5  | <b>22</b> | 1.2               | 418                 | 35           | 10.69       |
| 6  |           | 9                 | 423 (448)           | 46 (21)      | 10.65       |
| 7  |           | 0.6               | 392                 | 21           | 2.12        |
| 8  | <b>23</b> | 1.2               | 392                 | 21           | 2.23        |
| 9  |           | 5                 | 395 (403)           | 23 (23)      | 2.84        |
| 11 |           | 0.6               | 449                 | 20           | 7.74        |
| 12 | <b>24</b> | 1.2               | 450                 | 21 (4)       | 12.13       |
| 13 |           | 12                | 461 (528)           | 18           | 14.54       |
| 14 |           | 0.6               | 415                 | 34 (36)      | 2.27        |
| 15 | <b>25</b> | 1.2               | 416                 | 32           | 2.51        |
| 16 |           | 1.6               | 416 (423)           | 33           | 2.68        |
| 17 |           | 0.6               | 421                 | 32           | 3.26        |
| 18 | <b>26</b> | 1.2               | 422                 | 35 (20)      | 3.10        |
| 19 |           | 9                 | 426 (456)           | 32           | 3.78        |

**11 lentelė** (*tęsinys*)

| №  | Junginys  | Koncentracija (%) | $\lambda_{em}$ , nm | $\Phi_F$ , % | $\tau$ , ns |
|----|-----------|-------------------|---------------------|--------------|-------------|
| 20 | <b>27</b> | 0.6               | 403 (438)           | 33 (40)      | 2.40        |
| 21 |           | 0.6               | 462                 | 24           | 14.69       |
| 22 | <b>28</b> | 1.2               | 465                 | 24 (2)       | 14.65       |
| 23 |           | 9                 | 475 (539)           | 21           | 16.82       |
| 24 | <b>29</b> | 0.6               | 490                 | 28           | 20.81       |
| 25 |           | 1.2               | 490                 | 28           | 21.88       |
| 26 |           | 9                 | 496 (424)           | 32 (<1)      | 19.60       |
| 27 |           | 0.6               | 417                 | 39 (35)      | 20.81       |
| 28 | <b>30</b> | 1.2               | 418                 | 35           | 2.22        |
| 29 |           | 9                 | 423 (436)           | 31           | 2.74        |

\*Skliaustuose palyginimui yra pateikti duomenys THF tirpale.

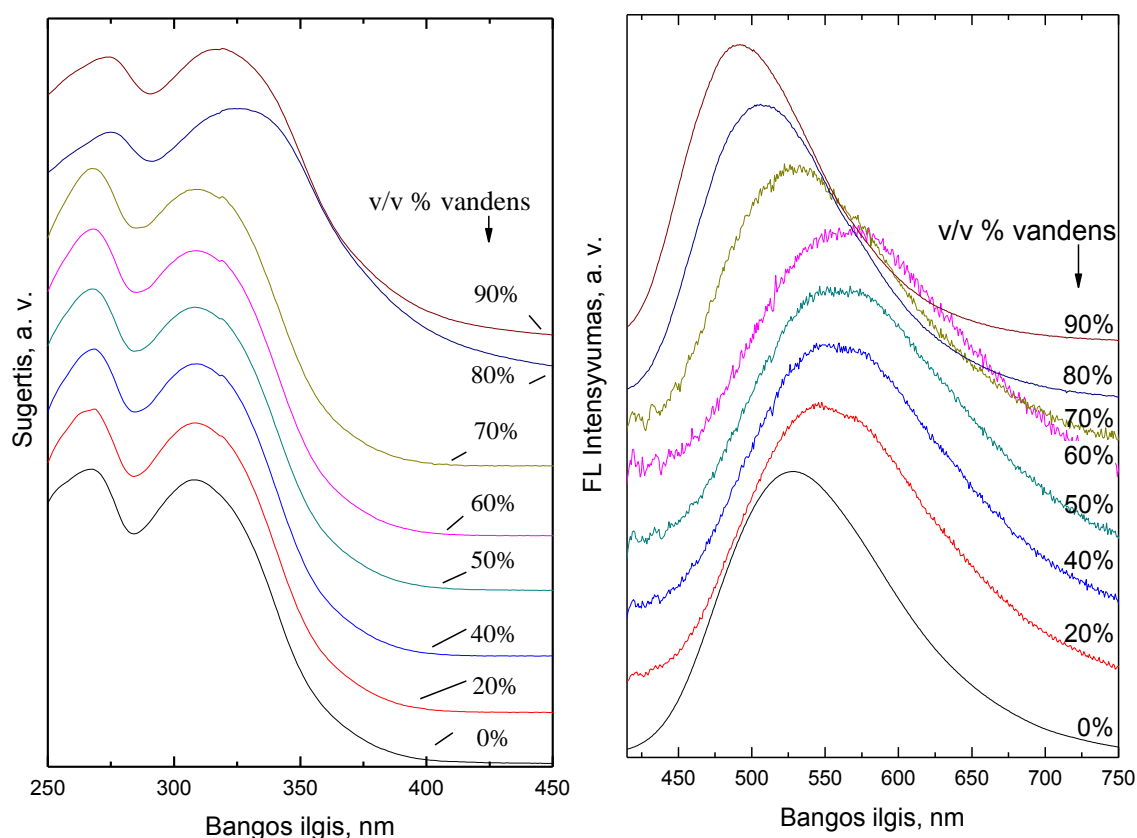
Pastebėta, kad beveik visų triarilpirolopirimidinų emisijos juostų maksimumai polistirene yra pasislinkę į trumpesnių bangų pusę, lyginant su emisijos spektrais tetrahidrofurane. Tik junginys **29** parodė batochrominį poslinkį apie 72 nm kietame būvyje (11 lentelė, 24-26 band.). Antra vertus, didėjant koncentracijai emisijos juostų maksimumai slenkasi į ilgesnių bangų sritį. Didžiausi poslinkiai buvo stebimi (4-difenilamino)fenildarinių **24** (13 nm) ir **28** (20 nm) atveju. Junginių **21**, **22**, **24**, **26**, **28**, **29** kvantiniai našumai buvo aukštesni, junginių **23**, **25**, **30** – beveik tokie patys, o junginio **27** – žemesnis nei tirpale. Svarbu paminėti, kad junginiai **24**, **28** ir **29** kietame būvyje parodė ženkliai geresnius kvantinius našumus, nei tirpale. Pvz., junginių **28** ir **29** fluorescencijos kvantiniai našumai polistireno matricoje išauga, atitinkamai, apie 12 ir daugiau nei 30 kartų (11 lentelė, 22, 26 band.). Tuo tarpu, junginio **30**, turinčio „kietesnę“ struktūrą, fluorescencijos kvantinis našumas polistireno matricoje išlieka beveik toks pat, kaip ir THF tirpale (11 lentelė, 27, 28 band.). Tai patvirtina prielaidą apie vibracinių/torsinių veirpesių įtaką šios grupės junginių fluorescencinėms savybėms. Junginių **22** ir **26** pokyčiai skirtingose koncentracijose nebuvo tokie ženkliūs. Tačiau, jų kvantiniai našumai buvo dvigubai didesni kietame būvyje nei tirpale (11 lentelė, 6, 18 band.). Fluorescencijos gesimo laikų trukmės neturi tiesioginės priklausomybės nuo koncentracijos. Pavyzdžiui, junginio **21** gesimo laikai didėjo ir mažėjo didinant koncentraciją, o junginio **23** gesimo laikai ilgėjo didėjant koncentracijai (nuo 2.12 ns iki 2.84 ns, 11 lentelė, 7→9 band.). Be to, junginiai **24**, **28-30** parodė ilgus gesimo laikus: atitinkamai 14.54 ns, 16.82 ns, 21.88 ns, 20.81 ns (11 lentelė, 13, 23, 25, 27 band.).

### II.2.3. Junginių **24**, **28** nanoagregatai ir „agregacijos indukuotas emisijos padidėjimas“.

Fluorescencijos padidėjimas kietame būvyje nėra dažnai pasitaikantis reiškinys, kadangi intermolekulinės sąveikos iššaukia nespindulinį deaktyvavimą, o tai lemia emisijos mažėjimą. Todėl dažnai yra siekiama sumažinti molekulių agregaciją. Iš kitos pusės, galima susintetinti tokias medžiagas, kurios po agregacijos galėtų išspinduliuoti šviesą dar efektyviau nei tirpale. Taip atsirado du nauji fotoluminescencijos procesai: „agregacijos indukuota emisija“ (*angl.* Aggregation Induced Emission) ir „agregacijos

indukuotas emisijos padidėjimas“ (*angl.* Aggregation Induced Emission Enhancement). Šie reiškiniai pasireiškia dėl rotacinių/vibracinių virpesių aplink viengubuosius C-C ryšius sumažėjimo agregacijos metu.

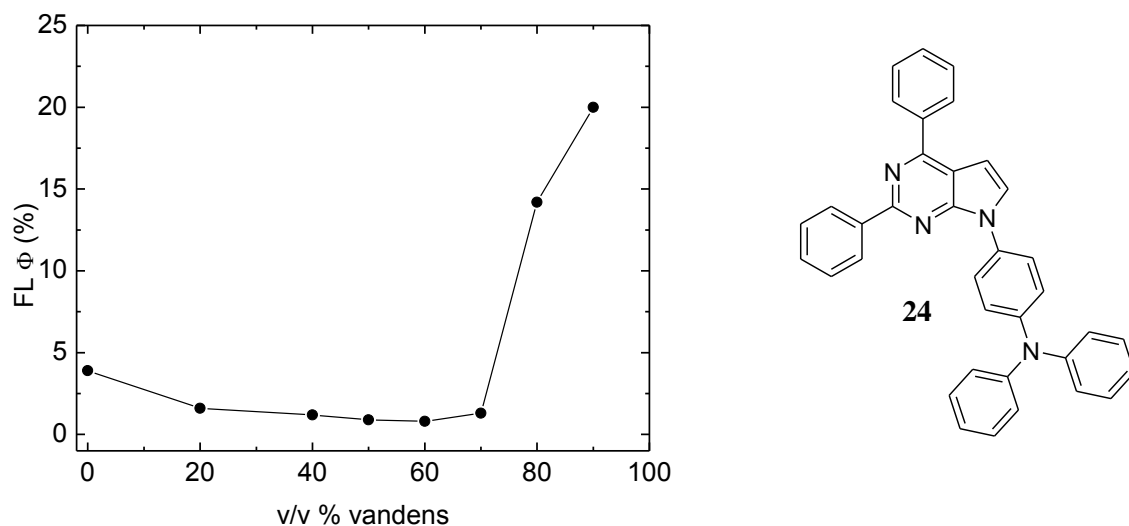
Dauguma susintetintų 2,4,7-triarilpirolo[2,3-*d*]pirimidinų yra tirpūs tokiuose tirpikliuose kaip chloroformas, dichlormetanas, tetrahidrofuranas ir t.t. Tačiau, jų tirpumas vandenyje yra prastas. Taigi, siekiant išsiaiškinti, ar šie junginiai yra „AIEE“ aktyvūs, buvo nuspręsta ištirti jų fluorescenciją įvairiuose vandens/tetrahidrofurano mišiniuose. Tyrimui buvo pasirinkti junginiai **24** ir **28**, kadangi jie parodė silpnus fluorescencijos kvantinius našumus praskiestuose THF tirpaluose (atitinkamai 4% ir 2%) ir daug didesnius našumus polistireno matricoje (atitinkamai 21% ir 24%). Junginio **24** tyrimų rezultatai pateikti 8, 9 ir 10 paveiksluose.



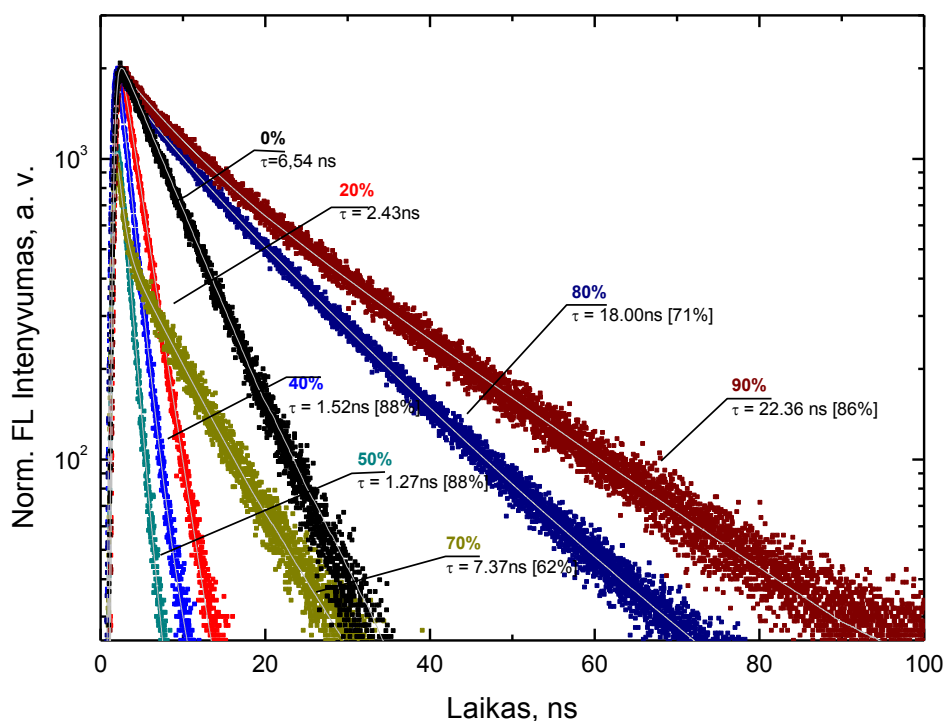
**8 paveikslas.** Junginio **24** tirpalų UV-Vis ir FL spektrai ( $1 \times 10^{-5}$  M) vandens/THF mišiniuose.

Didėjant vandens kiekiui nuo 0% iki 70%, junginio **24** fluorescencijos kvantinis našumas buvo beveik toks pat ar net žemesnis (8, 9 paveikslai). Kadangi junginys **24** yra netirpus vandenyje, vandens kiekio mišinyje didinimas sumažino šio junginio tirpumą. Taigi, junginys iš pavienių molekulių gryname THF pavirto molekulių agregatais THF/vandens mišinyje. Tolimesnis vandens frakcijos didėjimas nuo 70% iki 90% iššaukė fluorescencijos kvantinio našumo padidėjimą iki 20% (8, 9 paveikslai). Kadangi sugerti sužadidindimo energiją gali ir pavienės molekulės, ir agregatai, o išspinduliuoti efektyviai gali tik agregatai, pastarųjų kiekio padidėjimas ir lemia fluorescencijos kvantinio našumo padidėjimą. Taigi, junginys **24** efektyviau išspinduliuoja agreguotame būvyje nei tirpale ir jį galima traktuoti kaip „AIEE“ aktyvų. Taip pat pastebėta, kad

vandens frakcijos didinimas mišinyje prailgina ir fluorescencijos gesimo laikus net iki 22,36 ns (10 paveikslas).



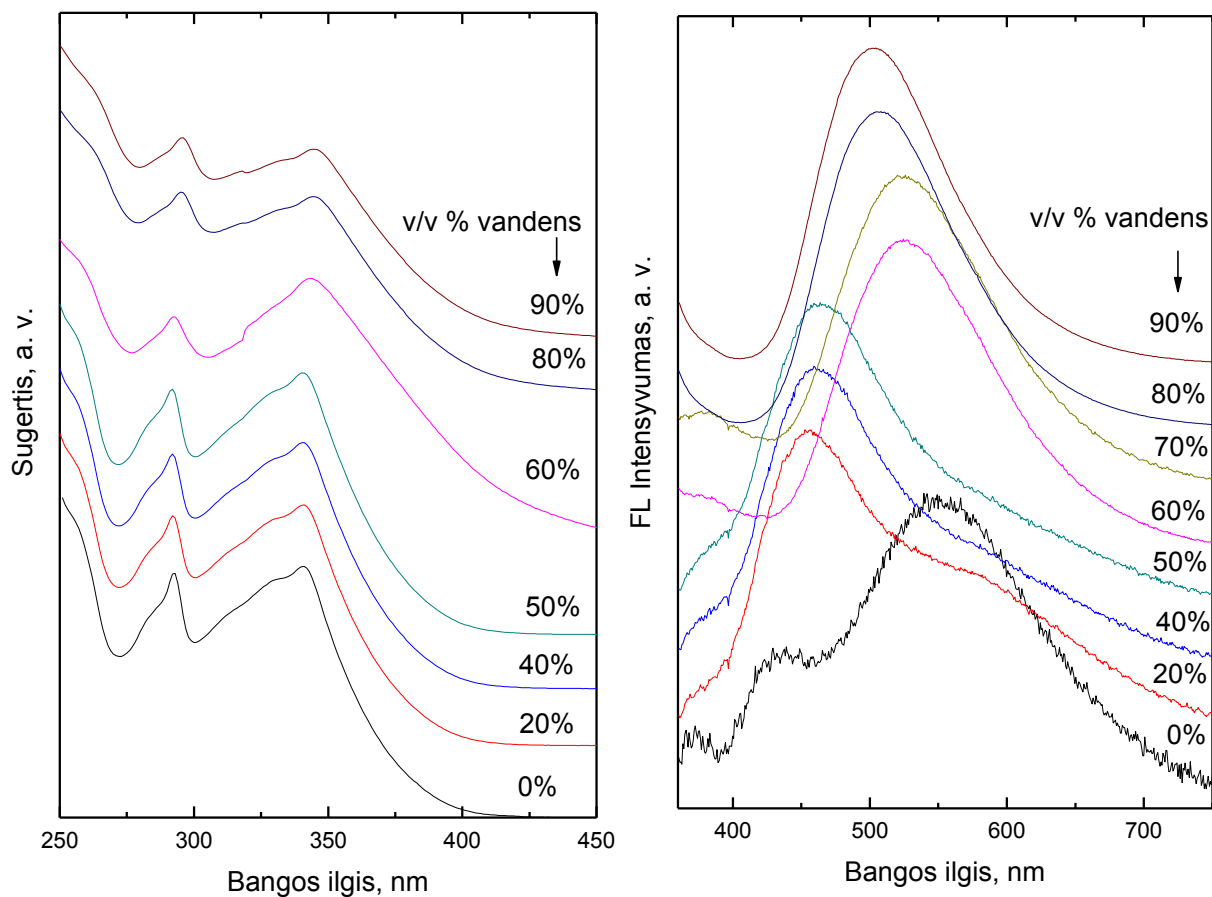
**9 paveikslas.** Junginio **24** kvantinio našumo priklausomybė nuo vandens kiekio vandens/THF mišinyje.



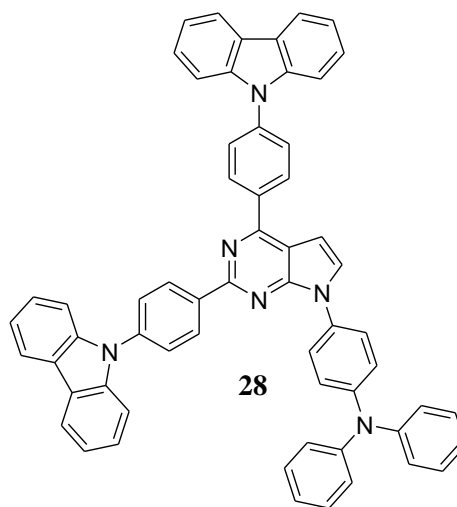
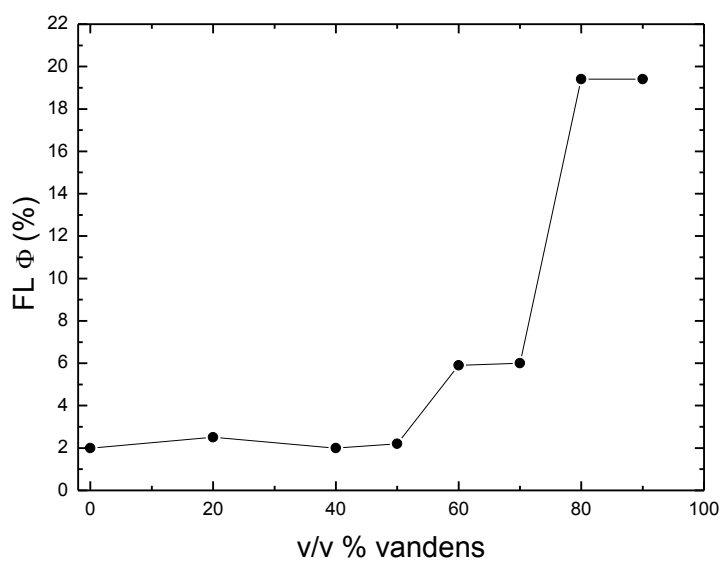
**10 paveikslas.** Junginio **24** tirpalo ( $1 \times 10^{-5}$  M) FL gesimo laikai vandens/THF mišiniuose.

Junginio **28** analogiško tyrimo fluorescencijos duomenys yra pateikti 11-13 paveiksluose. Kaip matyti, didėjant vandens kiekiui nuo 0% iki 50%, fluorescencijos kvantinis našumas buvo beveik nepakitęs (11 paveikslas). Tolimesnis vandens kiekio didėjimas iššaukė fluorescencijos kvantinio našumo padidėjimą iki 19%. Pastebėta, kad kvantiniai našumai buvo vienodi, esant mišinyje 80% ir 90% vandens (11, 12 paveikslai). Taigi, junginys **28** taip pat yra „AIEE“ aktyvus. Be to, vandens kiekio

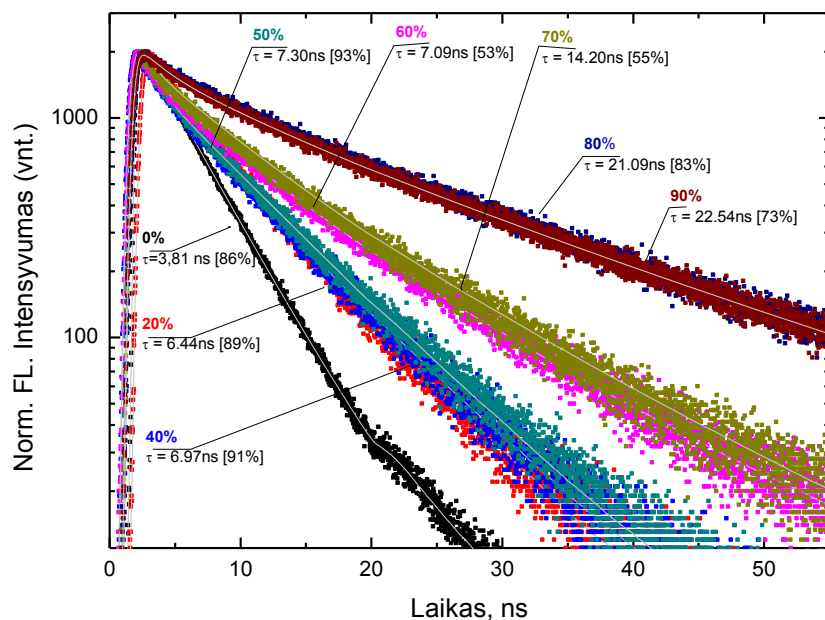
didinimas mišinyje prailgina ir fluorescencijos gesimo laikus net iki 22,54 ns (13 paveikslas).



**11 paveikslas.** Junginio **28** tirpalo UV-Vis ir FL spektrai ( $10^{-5}$  M) vandens/THF mišinyje esant skirtingam vandens kiekiui.

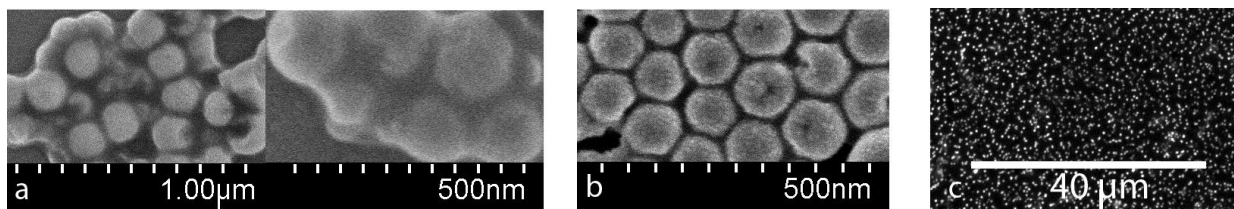


**12 paveikslas.** Junginio **28** kvantinio našumo priklausomybė nuo vandens kiekio vandens/THF mišinyje.

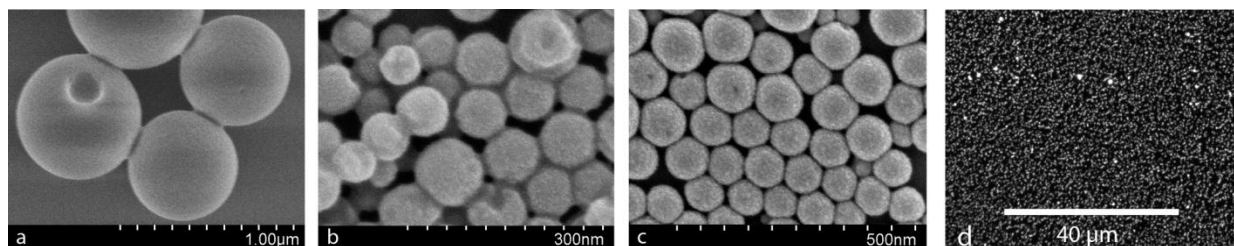


**13 paveikslas.** Juniginio **28** tirpalo ( $1 \times 10^{-5}$  M) fluorescencijos gesimo laikai vandens/THF mišiniuose.

Turint galvoje, kad vanduo pilnai maišosi su tetrahidrofuranu, vandens kiekio didinimas turi sumažinti THF lašelių dydžius, priverčiant daleles sudaryti nanoagregatus. Todėl nanodalelių dydis turėtų mažėti, didinant vandens frakcijos dalį mišinyje.



**14 paveikslas.** FE-SEM (a, b) ir FIM (c) nuotraukos junginio **24** nanodalelių, suformuotų THF/vandens mišinyje esant 80% (a) ir 90% (b, c) vandens. Junginio **24** koncentracija mišinyje buvo pastovi ( $1 \times 10^{-5}$  M).



**15 paveikslas.** FE-SEM (a, b, c) ir FIM (d) nuotraukos junginio **28** nanodalelių, suformuotų THF/vandens mišinyje esant 70% (a), 80% (b) ir 90% (c, d) vandens. Junginio **28** koncentracija mišinyje buvo pastovi ( $1 \times 10^{-5}$  M).

Iš tikrųjų, junginių **24** ir **28** dalelių nuotraukos, gautos skenuojančiu elektroniniu mikroskopu aiškiai parodė nanodalelių dydžių mažėjimą. Vidutinis junginio **24** nanodalelių skersmuo keitėsi nuo 100 iki 200 nm, esant 90% ir 80% vandens frakcijos

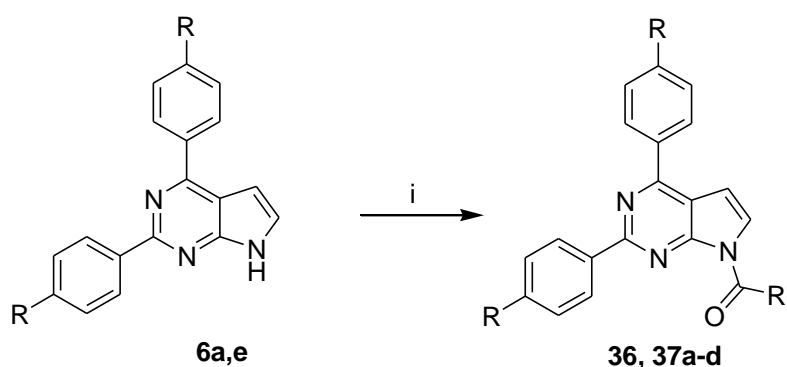
mišinyje (14 paveikslas), o junginio **28** nanodalelių dydis pasikeitė nuo 50 iki 500 nm, esant 90%, 80% ir 70% vandens (15 paveikslas).

### II.3. 7-Acil-2,4-diaril-7H-pirol[2,3-d]pirimidinų sintezė ir savybės.

#### II.3.1. 7-Acil-2,4-diaril-7H-pirol[2,3-d]pirimidinų sintezė.

Kaip matyti iš anksčiau pateiktų rezultatų, 2,4,7-triarilpirol[2,3-d]pirimidinų fotofizikinės savybės buvo prastesnės, lyginant su *N*-nepakeistais pirolpirimidiniais. Efektyviausias spinduolis buvo junginys **8e** ( $\Phi_F = 67\%$ ), turintis 7-oje heterociklo padėtyje elektronų akceptorinę *tert*-butoksikarbonilgrupę. Todėl tęsiant fotofizikinių savybių priklausomybės nuo junginių struktūros tyrimus, atrodė tikslinga įvesti į N7 padėtį aroilgrupes. Įvedus tokį struktūrinį pakeitimą buvo tikimasi, kad sumažės erdvinė sąveika tarp benzeno žiedo *orto*-padėtyse esančių *H* atomų ir pirolpirimidino 6-*H* atomo, ko pasekoje dėl jungiančios C=O grupės turėtų išlikti ir, galbūt, pagerėti  $\pi$ -konjugacija tarp aromatinio ir heterociklinio žiedų bei išlikti 7-oje padėtyje esančios grupės elektronų akceptorinis charakteris.

Pirol[2,3-d]pirimidino *N*-acilinimo reakcija buvo atliekama dichlormetane kambario temperatūroje, reagentais naudojant atitinkamus acilchloridus, o katalizatoriumi ir baze - atitinkamai DMAP ir DIPEA (10 schema). 7-Acilpirolpirimidinų sintezės duomenys yra pateikti 12 lentelėje.



**10 schema.** Reagentai ir sąlygos: (i) R'COCl, DMAP, DIPEA arba TEA, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 12-16 val., k.t. arba  $\Delta$ .

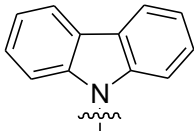
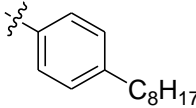
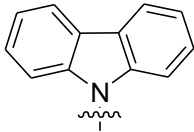
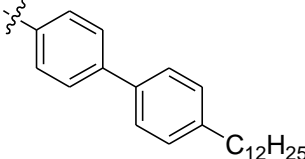
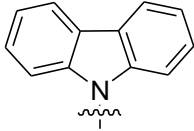

Reikia paminėti, kad produktų, išskyrus junginio **37b**, išeigos yra vidutinės. Tam, matyti, turėjo įtakos ilgas reakcijos laikas (apie 16 val.), ko pasekoje buvo stebimas pašalinių produktų susidarymas ir su tuo susijęs sudėtingesnis produktų gryninimas.

**12 lentelė.** 7-Acil-2,4-diaril-7H-pirol[2,3-d]pirimidinų (**36, 37a-d**) sintezės duomenys.

| Junginys   | R | R' | Išeiga,* % |
|------------|---|----|------------|
| <b>36</b>  | H |    | 65         |
| <b>37a</b> |   |    | 51         |



12 lentelė (tęsinys)

| Junginys | R   | R'   | Išeiga,* % |
|----------|---|--|------------|
| 37b      |  |  | 17         |
| 37c      |  |  | 51         |
| 37d      |  |   | 57         |

\*Išeigos yra po išskyrimo ir gryninimo kolonėline chromatografija.

### II.3.2. 7-Acil-2,4-diaril-7H-pirol[2,3-d]pirimidinų (36, 37a-d) fotofizikinės savybės.

Susintetintų 7-acil-2,4-diaril-7H-pirol[2,3-d]pirimidinų (36, 37a-d) fotofizikinių savybių tyrimų rezultatai pateikti 13 lentelėje. Palyginimui lentelėje pateikti ir junginio 8e duomenys.

13 lentelė. Junginių 36, 37a-d UV-VIS sugerties ir FL duomenys praskiestame THF tirpale ( $10^{-5}$  M).

| № | Jung. | $\lambda_{\text{abs}}$ , nm | $\epsilon$ , l·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> | $\lambda_{\text{em}}$ ,* nm | Stokes poslinkis, nm | $\Phi_{\text{F}}$ , % | $\tau$ , ns | $k_{\text{r}} \cdot 10^9$ , s <sup>-1</sup> | $k_{\text{nr}} \cdot 10^9$ , s <sup>-1</sup> |
|---|-------|-----------------------------|--|-----------------------------|----------------------|-----------------------|-------------|---|--|
| 1 | 36    | 258                         | 20368  | 405                         | 7567                 | 2                     | 3.41        | 0.01  | 0.29   |
|   |       | 310                         | 8492   |                             |                      |                       |             |   |  |
| 2 | 37a   | 239                         | 48341  | 444                         | 6718                 | 48                    | 3.89        | 0.12  | 0.13   |
|   |       | 254                         | 40325  |                             |                      |                       |             |   |  |
|   |       | 292                         | 20688  |                             |                      |                       |             |   |  |
|   |       | 342                         | 21765  |                             |                      |                       |             |   |  |
| 3 | 37b   | 256                         | 62096  | 444                         | 6718                 | 54                    | 4.03        | 0.13  | 0.11   |
|   |       | 292                         | 50562  |                             |                      |                       |             |   |  |
|   |       | 342                         | 49966  |                             |                      |                       |             |   |  |
| 4 | 37c   | 255                         | 71458  | 443                         | 6667                 | 16                    | 2.08        | 0.08  | 0.40   |
|   |       | 292                         | 60256  |                             |                      |                       |             |   |  |
|   |       | 342                         | 52070  |                             |                      |                       |             |   |  |

**13 lentelė** (*tęsinys*)

| № | Jung.      | $\lambda_{\text{abs}}$ ,<br>nm | $\epsilon$ , l·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> | $\lambda_{\text{em}}$ ,*<br>nm | Stokes           |              | $\tau$ , ns | $k_r \cdot 10^9$ , s <sup>-1</sup> | $k_{nr} \cdot 10^9$ , s <sup>-1</sup> |
|---|------------|--------------------------------|--|--------------------------------|------------------|--------------|-------------|------------------------------------|---------------------------------------|
|   |            |                                |  |                                | poslinkis,<br>nm | $\Phi_F$ , % |             |                                    |                                       |
| 5 | <b>37d</b> | 243                            | 39921  | 438                            | 6409             | 52           | 4.10        | 0.13                               | 0.12                                  |
|   |            | 256                            | 32228  |                                |                  |              |             |                                    |                                       |
|   |            | 292                            | 18736  |                                |                  |              |             |                                    |                                       |
|   |            | 342                            | 21141  |                                |                  |              |             |                                    |                                       |
| 6 | <b>8e</b>  | 255                            | 44475  | 436                            | 6304             | 67           | 4.1         | 0.16                               | 0.08                                  |
|   |            | 293                            | 24940  |                                |                  |              |             |                                    |                                       |
|   |            | 342                            | 29822  |                                |                  |              |             |                                    |                                       |
|   |            |                                |  |                                |                  |              |             |                                    |                                       |

\*Sužadina prie 340 nm

Nustatyta, kad junginiai **36**, **37a-d** pasižymi stipria UV spindulių sugertimi praskiestame tetrahidrofurano tirpale. Jų sugerties maksimumai svyruoja nuo 239 nm iki 342 nm. Priklausomai nuo acilgrupių junginių **36**, **37a-d** emisijos maksimumai išsidėstę 405-444 nm srityje, fluorescencijos kvantiniai našumai svyruoja nuo 2% iki 54%. Pastebėta, jog junginių **37a-c** emisijos maksimumai pasislinkę į ilgesnių bangų pusę, lyginant su „blokuoto“ junginio **8e** spektru, ir yra beveik toje pačioje srityje - apie 444 nm. Junginio **36** kvantinis našumas yra 21 kartą žemesnis, nei pradinio junginio **6a** (42%) ir beveik du kartus žemesnis, nei junginio **8a** (3,6%) (13 lentelė, 1 band.). Šie pastebėjimai gerai derinasi su spindulinės ir nespindulinės relaksacijos spartos konstantomis: junginio **36** spindulinės relaksacijos spartos konstanta yra 12 kartų mažesnė, nei junginio **6a** ( $k_r = 0.12$ ). Antra vertus, junginio **36** nespindulinės relaksacijos spartos konstanta  $k_{nr}$  yra beveik du kartus didesnė, nei junginio **6a**. Nors junginių **37a,b,d** kvantiniai našumai yra tokie patys ar net aukštesni nei pradinio junginio **6e** (50%), tačiau jie yra žemesni nei junginio **8e** (13 lentelė, plg. 2, 3, 5 su 6 band.). Nors junginių **37a,b,d** spindulinės relaksacijos spartos konstantos  $k_r$  yra tik truputi mažesnės, nei junginio **8e**, junginio **8e** nespindulinės relaksacijos spartos konstanta  $k_{nr}$  yra daug mažesnė, todėl junginys **8e** parodė geresnius fluorescencijos rezultatus (13 lentelė, palyginti 2, 3, 5 ir 6 band.). Junginiai **37a,b,d** parodė beveik tokius pačius gesimo laikus, kaip ir junginys **8e** (13 lentelė, plg. 2, 3, 5, 6 band.).

Junginių **37a-d** fluorescencijos rezultatai kietame būvyje (polistireno matricoje) yra pateikti 14 lentelėje kartu su junginiu **8e**.

**14 lentelė.** Junginių **37a-d** FL duomenys polistireno matricoje ( $c = 0,6\%$ ).

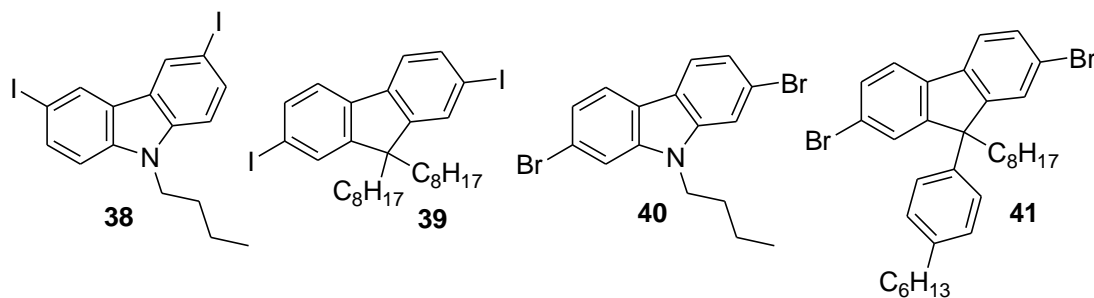
| № | Junginys   | $\lambda_{\text{em}}$ , nm | $\Phi_F$ , % | $\tau$ , ns | $k_r \cdot 10^9$ , s <sup>-1</sup> | $k_{nr} \cdot 10^9$ , s <sup>-1</sup> |
|---|------------|----------------------------|--------------|-------------|------------------------------------|---------------------------------------|
| 1 | <b>37a</b> | 401                        | 30           | 2.59        | 0.12                               | 0.27                                  |
| 2 | <b>37b</b> | 401                        | 34           | 2.48        | 0.14                               | 0.26                                  |
| 3 | <b>37c</b> | 401                        | 23           | 2.32        | 0.10                               | 0.33                                  |
| 4 | <b>37d</b> | 402                        | 36           | 2.68        | 0.13                               | 0.24                                  |
| 5 | <b>8e</b>  | 404                        | 35           | 2.2         | 0.16                               | 0.30                                  |

Iš lentelės duomenų matyti, kad visų junginių emisijos juostų maksimumai yra 401 - 404 nm srityje, ir yra pasislinkę apie 40 nm į trumpesnių bangų pusę, palyginus su jų rezultatais tirpale (13 lentelė). Kaip ir junginio **8e** atveju, beveik visų junginių fluorescencijos kvantiniai našumai kietame būvyje buvo žemesni, nei tirpale. Tik junginio **37c** našumas buvo aukštesnis – net 23% (14 lentelė, 3 band.). Toks fluorescencijos efektyvumo padidėjimas yra sąlygotas nespindulinės relaksacijos procesu mažėjimu ( $k_{nr}(\text{PS matricoje})/k_{nr}(\text{tirpale}) = 0,83$ ) ir spindulinės relaksacijos procesu aktyvėjimu PS matricoje ( $k_r(\text{PS matricoje})/k_r(\text{tirpale}) = 1,25$ ). Visų junginių gesimo laikai buvo panašūs į junginio **8e** fluorescencijos gyvavimo laiką.

#### II.4. Bis(2,4-diarilpirolo[2,3-*d*]pirimidin-7-il)karbazolų ir -fluorenų sintezė ir savybės.

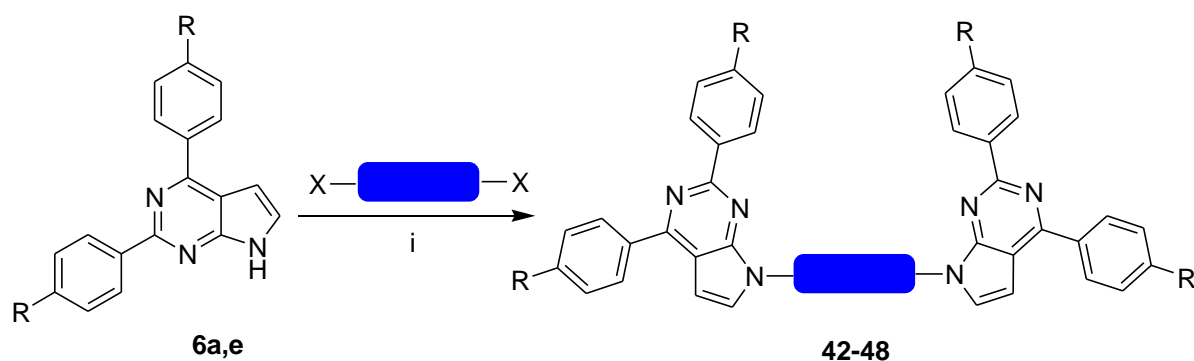
##### II.4.1. Bis(2,4-diarilpirolo[2,3-*d*]pirimidin-7-il)karbazolų ir -fluorenų sintezė.

Karbazolas ir fluorenas yra gerai žinomi fluoroforai ir dažnai yra naudojami kaip konstrukciniai blokai arba pakaitai įvairiose šviesą išspinduliuojančiose organinėse molekulėse. Jie pasižymi geru krūvininkų transportu, stipria sugertimi ultravioletinėje spektro dalyje bei mėlyna fluorescencija. Taigi, tokių fragmentų įvedimas į  $\pi$ -konjuguotą sistemą galėtų pagerinti pirolo[2,3-*d*]pirimidino darinių optines ir elektronines savybes. Bis(2,4-diarilpirolo[2,3-*d*]pirimidin-7-il)karbazolų ir -fluorenų sintezei buvo pritaikytas anksčiau aprašytas 2,4,7-triarilpirolopirimidinų sintezės būdas. *N*-arilinimo reakcija buvo atlikta dioksane, naudojant jau minėtą  $\text{CuI}/\text{trans-1,2-diamincikloheksanas}/\text{K}_3\text{PO}_4$  katalitinę sistemą (11 schema). Pradiniais junginiais buvo pasirinkti anksčiau susintetinti 2,4-diarilpirolo[2,3-*d*]pirimidinai **6a,e** bei keturi skirtingi halokarbazolai ir fluorenai **38-41** (16 paveikslas).



**16 paveikslas.** Dihalokarbazolai ir dihalofluorenai, naudoti *N*-arilinimo reakcijoje.

Junginių sintezės duomenys yra pateikti 15 lentelėje.



**6a:** R = H; **6e:** R = 9-karbazolil

**11 schema.** Reagentai ir sąlygos: (i) CuI, *trans*-1,2-diaminocikloheksanas arba *trans*-*N,N'*-dimetil-1,2-diaminocikloheksanas, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 1,4-dioksanas, Δ, Ar.

**15 lentelė.** Bis(2,4-diarilpirolo[2,3-*d*]pirimidin-7-il)karbazolų ir -fluorenų (**42-48**) sintezės duomenys.

| № | Junginys  | X—█—X     | CuI, mol% | Trukmė, val. | Produktas (Išeiga,* %) |
|---|-----------|-----------|-----------|--------------|------------------------|
| 1 | <b>6a</b> | <b>38</b> | 13        | 37           | <b>42</b> (72)         |
| 2 | <b>6a</b> | <b>39</b> | 9         | 18           | <b>43</b> (87**)       |
| 3 | <b>6a</b> | <b>40</b> | 8         | 16           | <b>44</b> (78**)       |
| 4 | <b>6a</b> | <b>41</b> | 23        | 59           | <b>45</b> (67)         |
| 5 | <b>6e</b> | <b>38</b> | 17        | 36           | <b>46</b> (71)         |
| 6 | <b>6e</b> | <b>39</b> | 13        | 39           | <b>47</b> (61)         |
| 7 | <b>6e</b> | <b>40</b> | 15        | 42           | <b>48</b> (60**)       |

\*Išeigos yra po išskyrimo ir gryninimo kolonėline chromatografija.

\*\*Reakcijos atliktos naudojant ligandą *trans*-*N,N'*-dimetil-1,2-diaminocikloheksaną.

Nors junginių **6a,e** reakcijų su dihalokarbazolais ir fluoreniais (**38, 39, 41**), naudojant ligandą – *trans*-1,2-diaminocikloheksaną, trukmė yra pakankamai ilga, reakcijos vyko gana vienareikšmiškai ir produktai **42, 45-47** buvo gauti pakankamai geromis išeigomis (15 lentelė, 1, 4-6 band.). Tačiau buvo nustatyta, kad kai kuriais atvejais reikia naudoti gana didelį CuI kiekį (15 lentelė, 4, 5 band.). Be to, atliekant junginio **6e** reakciją su 9-butyl-2,7-dibromkarbazolu (**40**) ir naudojant anksčiau minėtas sąlygas, susidarė sudėtingas produktų mišinys, iš kurio pavyko išskirti tik labai nedidelį junginio **48** kiekį. Todėl buvo nuspręsta reakcijoje panaudoti kitą ligandą - *trans*-*N,N'*-dimetil-1,2-diamincikloheksaną, kuris, nors yra daug brangesnis, taip pat yra plačiai naudojamas *N*-arilinimo reakcijose. Atlikus junginio **6e** reakciją su 9-butyl-2,7-dibromkarbazolu **40**, esant *trans*-*N,N'*-dimetil-1,2-diamincikloheksano, produktas **48** buvo gautas geresne 60% išeiga (15 lentelė, 7 band.). Šios reakcijos sąlygos buvo panaudotos ir junginio **6a** *N*-arilinimo reakcijose su dihalogenidais **39** ir **40**. Atitinkami reakcijų produktai **43** ir **44** buvo gauti 87% ir 78% išeigomis (15 lentelė, 2, 3 band.). Kaip matyti iš lentelėje 15 pateiktų duomenų, ligandu panaudojus *trans*-*N,N'*-dimetil-1,2-diamincikloheksaną, rezultatas pasiekiamas, naudojant mažesnę CuI kiekį bei ženkliai sutrumpėja reakcijų laikas.

#### II.4.2. Bis(2,4-diaril-7*H*-pirolo[2,3-*d*]pirimidin-7-il)karbazolų ir -fluorenų (42-48) fotofizikinės savybės.

Bis(2,4-diaril-7*H*-pirolo[2,3-*d*]pirimidin-7-il)karbazolų ir -fluorenų (42-48) fotofizikinės savybės buvo ištirtos THF tirpaluose ir PS matricoje. Tyrimų rezultatai THF tirpale yra pateikti 16 lentelėje.

**16 lentelė.** Junginių 42-48 UV-VIS sugerties ir FL duomenys praskiestame THF tirpale ( $10^{-5}$  M).

| № | Junginys  | $\lambda_{\text{abs}}$ ,<br>nm | $\epsilon$ , l·mol <sup>-1</sup><br>·cm <sup>-1</sup> | $\lambda_{\text{em,*}}$<br>nm | Stokes<br>poslinkis,<br>cm <sup>-1</sup> | $\Phi_{\text{F}}$ , % | $\tau$ , ns |
|---|-----------|--------------------------------|---|-------------------------------|--|-----------------------|-------------|
| 1 | <b>42</b> | 252                            | 47848   | 483                           | 7624                                     | 16                    | 12.05       |
|   |           | 295                            | 34620   |                               |  |                       |             |
|   |           | 353                            | 9280  |                               |  |                       |             |
| 2 | <b>43</b> | 266                            | 73980   | 437                           | 7604                                     | 25                    | 7.21        |
|   |           | 289                            | 56480   |                               |  |                       |             |
|   |           | 328                            | 55571   |                               |  |                       |             |
| 3 | <b>44</b> | 321                            | 52675   | 454                           | 7299                                     | 20                    | 7.84        |
|   |           | 341                            | 44367   |                               |  |                       |             |
| 4 | <b>45</b> | 263                            | 39475   | 436                           | 7275                                     | 30                    | 6.92        |
|   |           | 294                            | 27397   |                               |  |                       |             |
|   |           | 331                            | 27427   |                               |  |                       |             |
| 5 | <b>46</b> | 292                            | 59337   | 493                           | 8956                                     | 14                    | 11.31       |
|   |           | 342                            | 49001   |                               |  |                       |             |
| 6 | <b>47</b> | 250                            | 48377   | 449                           | 7054                                     | 31                    | 6.87        |
|   |           | 292                            | 37314   |                               |  |                       |             |
|   |           | 341                            | 38727   |                               |  |                       |             |
| 7 | <b>48</b> | 292                            | 48938   | 461                           | 7548                                     | 25                    | 8.47        |
|   |           | 342                            | 57970   |                               |  |                       |             |

\*Sužadinama prie 340 nm

Nustatyta, kad bis(2,4-diarilpirolo[2,3-*d*]pirimidin-7-il)karbazolų ir -fluorenų (42-48) sugerties spektrinių juostų maksimumai yra stebimi 250-353 nm srityje. Susintetintų junginių 42-48 emisijos spektrų maksimumai yra 436 - 493 nm intervale, o kvantiniai našumai kinta nuo 14% iki 31%. Pastebėta, kad karbazolo fragmentus molekulės centre turinčių junginių emisijos maksimumai yra stebimi ilgesnių bangų srityje, lyginant su atitinkamų fluoreno darinių 43, 45 ir 47 emisijos maksimumais (16 lentelė). Lyginant izomerinius karbazolo fragmentus molekulių viduje turinčių junginių 42, 44, 46, 48 FL duomenis, matyti, kad (karbazol-3,6-diil)fragmentą turinčių junginių 42, 46 emisijos juostos stebimos ilgesnių bangų srityje, jų Stokes poslinkis yra didesnis, o fluorescencijos kvantinis našumas mažesnis nei atitinkamų (karbazol-2,7-diil)fragmentą turinčių junginių 44, 48 (16 lentelė, palyginti 1, 5 su 3, 7 band.). Taip pat galima

pastebėti, kad junginiai, turintys karbazolo fragmentą šoninėse grandinėse, išspinduliuoja šviesą ilgesnių bangų srityje.

Junginių **42-48** fluorescencija kietame būvyje (polistireno matricoje) buvo tirta esant 0,6% junginių koncentracijai. Rezultatai pateikti 17 lentelėje.

**17 lentelė.** Junginių **42-48** FL duomenys polistireno matricoje ( $c = 0,6\%$ ).

| № | Junginys  | $\lambda_{em}$ , nm | $\Phi_F$ , % | $\tau$ , ns |
|---|-----------|---------------------|--------------|-------------|
| 1 | <b>42</b> | 423                 | 34           | 9.65        |
| 2 | <b>43</b> | 417                 | 42           | 5.34        |
| 3 | <b>44</b> | 419                 | 39           | 5.68        |
| 4 | <b>45</b> | 402                 | 23           | 2.31        |
| 5 | <b>46</b> | 424                 | 35           | 3.65        |
| 6 | <b>47</b> | 403, 422            | 37           | 1.97        |
| 7 | <b>48</b> | 422                 | 40           | 2.31        |

Junginių **42-48** emisijos maksimumai kietame būvyje išsidėstę 402-424 nm srityje ir yra pasislinkę į trumpesnių bangų pusę, lyginant su jų emisijos maksimumais tirpale. Didžiausias poslinkis buvo stebimas junginių **42** (~60 nm) ir **46** (~70 nm) atžvilgiu (17 lentelė, 1, 5 band.). Verta paminėti, kad beveik visų junginių kvantiniai našumai kietame būvyje buvo iki dviejų kartų didesni, nei tirpale. Kvantinio našumo padidėjimas gali būti paaiškintas torsinių/vibracinių virpesių sumažėjimu kietoje matricoje.

### III. IŠVADOS

1. Ištirta katalizatoriaus, ligando ir bazės įtaka 2,4-dichlorpirolo[2,3-*d*]pirimidino paladžio katalizuojamai kryžminio jungimo reakcijai su įvairiomis borono rūgštimis. Pasiūlyta efektyvi katalitinė sistema ( $\text{Pd}(\text{OAc})_2/(2\text{-bifenil})\text{dicikloheksilfosfinas}/\text{K}_3\text{PO}_4$ ) pirolo[2,3-*d*]pirimidino arilinimo reakcijoms atlikti. 2,4-Dichlorpirolo[2,3-*d*]pirimidino mono- ir di- kryžminio jungimo reakcijos su įvairiomis arilborono rūgštimis, susidarant atitinkamiems 4-aril-2-chlor- ir 2,4-diarilpirolo[2,3-*d*]pirimidinams, gali būti kontroliuojamos reakcijos sąlygomis bei naudojamos borono rūgšties kiekiu.
2. Parodyta, kad Suzuki reakcija yra efektyvi polipakeistų ir reakingas grupes turinčių pirolo[2,3-*d*]pirimidino darinių – metil-5-amino-4-aril-2-(metiltio)pirolo[2,3-*d*]pirimidin-6-karboksilatų sintezei. Susintetinta nauja *orto,peri*-kondensuota heterociklinė sistema – 1,3,4,6-tetraazadibenzo[*cd,f*]azulenai – turinti pirimidino, pirolo ir benzazepino fragmentus.
3. Ištirta 7*H*-pirolo[2,3-*d*]pirimidino *N*-arilinimo reakcija su arilhalogenidais. Parodyta, kad naudojant katalitinę sistemą -  $\text{CuI}/\text{trans-1,2-diaminocikloheksanas}/\text{K}_3\text{PO}_4$  - *N*(7)-arilinimo reakcijos produktai - 2,4,7-triarilpirolo[2,3-*d*]pirimidinai, bis(2,4-diarilpirolo[2,3-*d*]pirimidin-7-il)karbazolai bei atitinkami fluorenai yra gaunami geromis arba labai geromis išeigomis.
4. Pasiūlytas 7-acil-2,4-diarilpirolo[2,3-*d*]pirimidinų sintezės būdas, kurio esmė yra atitinkamų 2,4-diarilpirolo[2,3-*d*]pirimidinų reakcija su acilchloridais, esant DMAP ir DIPEA.
5. Pasiūlyta ir išplėtota sintezės strategija, įgalinanti pagal iš anksto sudarytą planą sintetinti pirolo[2,3-*d*]pirimidino oligoarilenuis, įvedant numatytas vienodas ar skirtingas aromatinės  $\pi$ -sistemas į įvairias heterociklo padėtis. Pasiūlytas 2,4-diaril- ir 2,4,7-triarilpirolo[2,3-*d*]pirimidinų su skirtingais arilfragmentais sintezės būdas, naudojant paladžiu ir variu katalizuojamas reakcijas. Nustatyta, kad jų sintezėje būtina naudoti pirolo[2,3-*d*]pirimidino *N*(7)-padėties blokavimo-deblokavimo metodologiją.
6. Nustatyta, kad susintetinti pirolo[2,3-*d*]pirimidinai su įvairiais aromatiniais fragmentais 2-oje ir 4-oje heterociklo padėtyse pasižymi UV-mėlyna fluorescencija THF tirpaluose su emisijos maksimumais 380 - 440 nm intervale bei kvantiniais našumais, kintančiais nuo 41% iki 53%. Pastebėta, kad polinė (*tret*-butoksikarbonil)grupė 7-oje pirolpirimidino padėtyje turi didelę įtaką 2,4-diarilpirolpirimidinų fluorescencinėms savybėms. Junginių, kurių fluoroforas yra pirolo[2,3-*d*]pirimidino fragmentas, intramolekulinė krūvio pernaša iššaukia stiprų fluorescencijos mažėjimą (iki 3.6%), tuo tarpu junginių, kuriuose karbazolo fragmentas dalyvauja žemiausių sužadintų lygių sudaryme, fluorescencijos kvantinis našumas išauga iki 67%. Pasirinktų 2,4-diarilpirolo[2,3-*d*]pirimidinų fluorescenciniai tyrimai įvairiuose tirpikliuose parodė, kad tirti junginiai pasižymi teigiamu

solvatofluorochrominiu efektu. 2,4-Diarilpirolo[2,3-*d*]pirimidinų fluorescencija polistireno matricoje yra mažiau efektyvi nei THF tirpale.

7. Arilgrupės 7-oje pirolo[2,3-*d*]pirimidino padėtyje sustiprina triarilpirolo[2,3-*d*]pirimidinų UV spindulių sugertį, lyginant su 2,4-diarildariniais. Tačiau susintetintų 2,4,7-triarilpirolo[2,3-*d*]pirimidinų fluorescencijos kvantiniai našumai THF tirpale yra žemesni nei atitinkamų 2,4-diarilpirolo[2,3-*d*]pirimidinų. Ypač stiprus fluorescencijos sumažėjimas stebimas, kai 7-oje heterociklo padėtyje yra 4-(difenilamino)- ir 4-(dimetilamino)fenil pakaitai. Tačiau, kietame būvyje šių junginių kvantiniai našumai buvo net iki 32 kartų didesni nei tirpale. Fluorescencijos kvantinio našumo padidėjimas kietame būvyje stebimas ir 7-acil-2,4-diarilpirolo[2,3-*d*]pirimidinų bei 3,6- ir 2,7-bis(2,4-diarilpirolo[2,3-*d*]pirimidin-7-il)karbazolų ir -fluorenų atveju.
8. Parodyta, kad 2,4-difenil- ir 2,4-di[4-(9*H*-karbazol-9-il)fenil]-7-[(4-difenilamino)fenil]pirolo[2,3-*d*]pirimidinai sudaro nanoagregatus vandens/tetrahidrofurano mišiniuose ir rodo agregacijos indukuotą emisijos padidėjimą. Nanodalelių dydis priklauso nuo vandens kiekio – vandens frakcijos padidėjimas THF/vandens mišinyje mažina nanodalelių dydį. 2,4-Di[4-(9*H*-karbazol-9-il)fenil]-7-[(4-dimetilamino)fenil]pirolo[2,3-*d*]pirimidino fluorescencijos efektyvumas priklauso nuo pH.
9. Kai kurie susintetinti pirolo[2,3-*d*]pirimidino oligoarilenai gali būti panaudoti, kuriant fluorescencinius tirpiklių atpažinimo ar pH jutiklius. Be to, susintetinti junginiai savo sudėtyje turintys karbazolo ir fluoreno fragmentus, pasižyminčius krūvininkus transportuojančiomis savybėmis, kaip multifunkcinės medžiagos, gali būti įdomūs optoelektronikos įrenginių kūrime.



## MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS

### Mokslinės informacijos instituto (ISI) duomenų bazėse referuojamose leidiniuose:

1. S. Tumkevičius, J. Dodonova. Functionalization of pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidine by palladium-catalyzed cross-coupling reactions (review). *Chem. Heterocycl. Comp.* **2012**, 48(2), 258-279.
2. J. Dodonova, L. Skardziute, K. Kazlauskas, S. Jursenas, S. Tumkevičius. Synthesis of 4-aryl-, 2,4-diaryl- and 2,4,7-triarylpyrrolo[2,3-*d*]pyrimidines by a combination of the Suzuki cross-coupling and *N*-arylation reactions. *Tetrahedron* **2012**, 68, 329-339.
3. S. Tumkevičius, J. Dodonova. Pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidine-Core Extended  $\pi$ -Systems. Synthesis of 2,4,7-Triarylpyrrolo[2,3-*d*]pyrimidines. *Synlett* **2011**, 12, 1705-1708.
4. S. Tumkevičius, J. Dodonova, K. Kazlauskas, V. Masevicius, L. Skardziute, S. Jursenas. Synthesis and photophysical properties of oligoarylenes with a pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidine core. *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 3902-3906.
5. J. Dodonova, I. Uogintaite, V. Masevicius, S. Tumkevičius. Palladium-catalyzed reaction of methyl 5-amino-4-chloro-2-methylthiopyrrolo[2,3-*d*]pyrimidine-6-carboxylate with arylboronic acids. Synthesis of 1,3,4,6-tetraazadibenzo[*cd,f*]azulene heterocyclic system. *Chem. Heterocycl. Comp.* **2010**, 46(9), 1122-1126.

### Tarptautinių ir nacionalinių konferencijų pranešimų medžiagoje:

1. L. Skardžiūtė, K. Kazlauskas, A. Gruodis, J. Dodonova, S. Tumkevičius, S. Jursėnas. Tailoring of Photophysical Properties of Pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidine Compounds. *13th International Conference-School "Advanced materials and technologies"*. Palanga, Lithuania, 27-31 August, **2011**, 77.
2. K. Kazlauskas, L. Skardžiūtė, A. Gruodis, J. Dodonova, S. Tumkevičius, S. Jursėnas. Control of the optical properties of pyrrolopyrimidine derivatives by polar groups. *12th International Conference "Electronic and related properties of organic systems"*. Vilnius, Lithuania, 11-13 July, **2011**, 86.
3. L. Skardžiūtė, K. Kazlauskas, A. Gruodis, J. Dodonova, S. Tumkevičius, S. Jursėnas. Influence of Polar Groups on Photophysical Properties of Oligoarylenes with Pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidine Core. *4th International Symposium on Flexible Organic Electronics (ISFOE11)*. Thessaloniki, Greece, 10-13 July, **2011**, 158.
4. Tumkevičius S., Dodonova J. Synthesis and Light-Emitting Properties of Arylpyrrolo[2,3-*d*]pyrimidines. *17th European Symposium on Organic Chemistry ESOC2011*. Crete, Greece, 10-15 July, **2011**, P1.053.
5. J. Dodonova, S. Tumkevičius. Synthesis of novel fluorescent 2,4,7-triaryl-7*H*-pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidines. *Twelfth Tetrahedron Symposium*. Sitges, Spain, 21-24 June, **2011**, P1.028.
6. S. Tumkevičius, J. Dodonova, K. Kazlauskas, S. Jursenas. Synthesis and properties of oligoarylenes with a pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidine framework. *Baltic polymer symposium 2010*. Palanga, Lithuania, September 8-11, **2010**, 26.
7. J. Dodonova, S. Tumkevičius. Study on the Suzuki reaction of halopyrrolo[2,3-*d*]pyrimidines. *Modern aspects of chemistry of heterocycles. CBC 2010*. Saint-Petersburg, Russia, August 2-6, **2010**, 408.

8. J. Dodonova, S. Tumkevicius. Extended  $\pi$ -systems with a pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidine core: synthesis and fluorescent properties. International conference on Organic Synthesis “*Balticum Organicum Syntheticum 2010*”. Riga, Latvia, June 27-30, **2010**, 200.
9. J. Dodonova, L. Skardziute, K. Kazlauskas, S. Jursenas, S. Tumkevicius. 2,4-Diarylpyrrolo[2,3-*d*]pyrimidines: synthesis and photophysical properties. *Lietuvos 9-oji chemikų konferencija „Chemija 2009“*, skirta akademiko Juozo Matulio 110 metų gimimo sukakčiai. Vilnius, Lietuva, Pranešimų medžiaga, spalio 16 d., **2009**, 91.
10. J. Dodonova, S. Tumkevicius. Palladium-catalyzed cross-coupling reaction of halopyrrolo[2,3-*d*]pyrimidines with arylboronic acids. *Tenth Tetrahedron Symposium*. Paris, France, Abstracts, June 23-26, **2009**, A116 .
11. J. Dodonova, S. Tumkevičius. Halogenpirolo[2,3-*d*]pirimidinų sintezė ir jų reakcijos su arilborono rūgštimis. *Mokslinė konferencija „Organinė chemija“*. Kaunas, Lietuva, Pranešimų medžiaga, balandžio 22 d., **2009**, 51.
12. J. Dodonova, I. Baskirova, I. Uogintaite, S. Tumkevicius. *Suzuki-Miyaura* reaction of chloropyrimidines and pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidines. International Conference on Organic Synthesis “*Balticum Organicum Syntheticum 2008*”. Vilnius, Lithuania, Abstracts, June 29-July 2, **2008**, 75.
13. J. Dodonova, S. Tumkevičius. Arilpirolo[2,3-*d*]pirimidino sintezė. *Mokslinė konferencija „Organinė chemija“*. Kaunas, Lietuva, Pranešimų medžiaga, balandžio 23 d., **2008**, 32.

## GYVENIMO APRAŠYMAS

***Gimimo data:*** 1983 12 12

***Išsilavinimas:***

2008-2012 Vilniaus universiteto Chemijos fakulteto Organinės chemijos katedra. Doktorantūros studijos.

2006-2008 Vilniaus universiteto Chemijos fakulteto Organinės chemijos katedra. Chemijos magistro kvalifikacinis laipsnis.

2002-2006 Vilniaus universiteto Chemijos fakulteto Organinės chemijos katedra. Chemijos bakalauro kvalifikacinis laipsnis.

1990-2002 Visagino „Atgimimo“ gimnazija.

***Darbo patirtis:***

2011- Vilniaus universiteto Chemijos fakulteto Organinės chemijos katedra, asistentė.

2009-2011 Vilniaus universiteto Chemijos fakulteto Organinės chemijos katedra, vyr. specialistė.

2007-2009 Vilniaus universiteto Chemijos fakulteto Organinės chemijos katedra, specialistė.

***Kalbos:*** Anglų (puikiai), rusų (puikiai), prancūzų (pagrindai).

## ABSTRACT

Organic molecules with a  $\pi$ -conjugated backbone have attracted growing interest over recent years owing to their applications in a wide range of electronic and optoelectronic devices. Non-linear molecules are of interest in materials science owing to their light-emitting, self-assembling and complex forming properties with metal ions or organic molecules. Therefore, new synthetic methods and novel structures are continuously being introduced into this field.

Pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidine occupies an exclusive place, mainly due to its structural resemblance to biogenic purines. Although the parent pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidine was found to possess fluorescence properties and some derivatives were demonstrated to be suitable for probing the structure of DNA, exploitation of this heteroaromatic core in functional  $\pi$ -systems is insufficient. Thus, pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidine represents an attractive scaffold for the development of analogs and for the synthesis of novel derivatives by modification of the substitution pattern.

One particularly efficient way to introduce various substituents into molecules is the direct carbon-carbon bond-formation reactions. The palladium-catalyzed Suzuki cross-coupling reaction between different types of organoboron compounds and various organic electrophiles including halides or triflates in the presence of base provides a powerful and general methodology for the formation of carbon-carbon bonds in the construction of biaryls.

The main goal of the present work was to synthesize pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidine-core based oligoarylenes and to evaluate their photophysical properties.

As a result, the Suzuki reaction of 2,4-dichloropyrrolo[2,3-*d*]pyrimidine with arylboronic acids was studied and novel 4-aryl- and 2,4-diarylpyrrolo[2,3-*d*]pyrimidines were synthesized. The reaction conditions including an effective catalyst system for the Suzuki cross-coupling reaction were proposed to achieve site-selectivity of the reaction studied.

A general approach for the preparation of 2,4,7-triarylpyrrolo[2,3-*d*]pyrimidines, bis(pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidin-7-yl)carbazoles and -fluorenes were developed by copper-catalyzed *N*-arylation reaction of 2,4-diarylpyrrolo[2,3-*d*]pyrimidines with aryl halogenides, dihalocarbazoles or dihalofluorenes, respectively.

Synthetic strategies leading to pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidines with different aryl moieties in positions 2, 4 and 7 of the heterocycle were studied and an efficient method for their synthesis was developed.

Also, we developed a general approach for the preparation of 7-acyl-2,4-diarylpyrrolo[2,3-*d*]pyrimidines.

The synthesized pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidine-core based oligoarylenes were found to exhibit blue-UV fluorescence in solution and in solid state. Influence of structure of aryl groups, their position in the pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidine nucleus and extent of  $\pi$ -conjugated aromatic system on the photoluminescent characteristics were evaluated.

Some pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidine derivatives were found to exhibit positive solvatochromism and to form nanoaggregates in THF/water mixtures with aggregation induced enhanced emission. Pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidine-core based oligomers with  $\pi$ -extended conjugation system were found to exhibit better fluorescence quantum yields in a solid state than in solution.

## **PADĖKA**

Prof. Habil. Dr. S. Tumkevičiui už pagalbą, kantrybę ir vadovavimą šiam darbui bei suteikta galimybę dirbti mokslinėje grupėje.

Dr. G. Mekuškienei už vertingus patarimus ir pasidalijimą patirtimi darbo metu.

Prof. S. Juršėnui, dr. K. Kazlauskui, doktorantei L. Skardžiūtei (Vilniaus universitetas, Taikomųjų tyrimų institutas) už fotofizikinius tyrimus bei naudingą bendradarbiavimą visu mano doktorantūros laikotarpiu.

M. Krenevičienei ir A. Karosienei už BMR, UV ir IR spektrinius matavimus.

Visiems Chemijos fakulteto kolegoms už jų pagalbą, konsultacijas ir palaikymą.

Labiausiai esu dėkinga savo šeimai už meilę, palaikymą ir supratimą.

Šį darbą dalinai rėmė Lietuvos valstybinis mokslo ir studijų fondas bei Lietuvos mokslo akademija.