

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRO CHEMIJOS
INSTITUTAS

Andžejus Voitechovičius

NELINIJINĖS STRUKTŪROS ARILPIRIMIDINŲ SINTEZĖ IR
FOTOFIZIKINĖS SAVYBĖS

Daktaro disertacija
Fiziniai mokslai, chemija (03P)

Vilnius 2013

Disertacija rengta 2007-2011 metais Vilniaus universitete

Mokslinis vadovas:

Prof. habil. dr. Sigitas Tumkevičius

(Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija- 03P)

Turinys

Naudojamų sutrumpinimų sąrašas.....	4
Įvadas.....	5
1.Literatūros apžvalga.....	8
1.1. Halogenpirimidinų kryžminio jungimo reakcijos, katalizuojamos paladžio junginiais.....	8
2. Rezultatai ir jų aptarimas.....	35
2.1. Pradinių junginių sintezė.....	35
2.1.2. Arilborono rūgščių sintezė.....	35
2.1.3. 4,6-dichlor- ir 4-chlorpirimidinų sintezė.....	39
2.2. 2-ir/ar 5-dipakeistų-4,6-dichlorpirimidinų (1, 3-7) <i>Suzuki</i> reakcijos su arilborono rūgštimis tyrimas.....	41
2.3. 2-Pakeistų 4,6-diarilpirimidinų sintezė.....	45
2.4. 4-Aril-6-metil-2-pakeistų pirimidinų 34, 35(c, e-j)sintezė.....	46
2.5. 2-Aril-4,6-dimetilpirimidinų sintezė.....	51
2.6. Stirilpirimidinų sintezės tyrimas.....	51
2.7. Arilpirimidinų UV ir PL 2-aril-4,6-diarilpirimidinų spektroskopiniai tyrimai.....	57
2.7.1. Kai kurių 2-pakeistų pirimidinų, turinčių 4,6-padėtyse konjuguotas aromatines sistemas, UV ir PL spektroskopiniai tyrimai.....	58
2.8. 2,4-Diaril-6-metilpirimidinų UV sugerties ir PL spektroskopiniai tyrimai.	62
2.8.1. 4,6-bis{(E)-2-[6-arilpiridin-3-il]vinil}-2-metiltiopirimidinų spektroskopiniai tyrimai.....	66
Eksperimentinė dalis.....	70
Išvados.....	122
Literatūros sąrašas.....	124
Disertacijos tema paskelbtų publikacijų sąrašas.....	129
Tarptautinių ir nacionalinių konferencijų sąrašas.....	129

Naudojamų sutrumpinimų sąrašas

- AIBN - azodiizobutironitrilas
- Boc - di-(*tRET*-butil)dikarbonatas
- (2-bPh)Pcy₂ - 2-(1,1'-bifenil)dicikloheksilfosfinas
- dba - (1E,4E)-1,5-difenilpenta-1,4-dien-3-onas(Dibenzylideneacetone)
- DDQ - 2,3-dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinonas
- DME - dimetoksietanas
- dppb - 1,4-bis(difenilfosfin)butanas
- dppe - 1,2-bis(difenilfosfin)etanas
- dppf - 1,1'- bis(difenilfosfin) ferocenas
- dppp - 1,3-bis(difenilfosfino)propanas
- DTBBP - di-(*tret*-butil)bifenilfosfinas
- D-*t*-BPF - 1,1'-bis(di-*tret*-butilfosfin)ferocenas
- GC-HRMS - dujų chromatografija ir aukštos skiriamosios gebos masių spektrometrija (gas chromatography– high resolution mass spectrometry)
- KHMDS - kalio bis(trimetilsilil)amidas ((CH₃)₃Si)₂NK
- LDA - ličio diizopropilamidas
- OLED - organinis šviesą spinduliuojantis diodas (organic light-emitting diode)
- OMepy - metoksipiridinas
- Pd[P(*t*-Bu)₃]₂ - di-(*tret*-butilfosfin)paladis(0)
- Pin - (1*S*,5*S*)-2,6,6-trimetilbiciklo[3.1.1]hept-2-enas arba (1*S*,5*S*)-6,6-dimetil-2-metilenbiciklo[3.1.1]heptanas(pinenas)
- THF - tetrahidrofuranas (tirpiklis)
- TBPSF - 2,7-bis[2-(4-*tert*-butilfenil)pirimidin-5-il]-9,9'-spirobifluorenas
- FL - fotoluminescencija

Įvadas

Organiniai junginiai, pasižymintys optinėmis, fotoelektrinėmis ar magnetinėmis savybėmis, yra naudojami daugelyje šiuolaikinių technologijų. Kaip spinduliai ir fotopulsuotiniai jie naudojami organiniuose šviesą spinduliuojančiuose dioduose (OLED), optiniuose jungikliuose ir jutikliuose, informacijos kaupimo ir laikymo įrenginiuose. Taikymo požiūriu mažos molinės masės junginiai turi keletą svarbių pranašumų, lyginant su atitinkamomis savybėmis pasižyminčiomis polimerinėmis medžiagomis. Visų pirma, mažamolekuliniai junginiai turi tiksliai apibrėžtą struktūrą ir tikslią molinę masę. Jie yra lengvai gryninami. Svarbią vietą tokių medžiagų tarpe užima organinės medžiagos, kurių molekulės yra sudarytos iš π -konjuguotų aromatinių sistemų. Pastaruoju metu medžiagų moksle didelis dėmesys yra skiriamas nelineinės struktūros, taip vadinamų „žvaigždės“ ir „banano“ formos, medžiagoms. Tokiose struktūrose yra daugiau galimybių derinti šoninių grandinių ir centrinio žiedo elektronines savybes, jų konjugacijos laipsnį ir tuo pačiu kurti medžiagas, pasižyminčias geresnėmis optinėmis, elektrinėmis bei morfologinėmis savybėmis. Neseni, pastarajame dešimtmetyje atlikti tyrimai parodė, kad azotinių aromatinių heterociklų (pvz., pirolo, piridino, pirazino, chinolino, chinazolino ir kt.) įkomponavimas į molekulių π -konjuguotą sistemą taip pat dažnai gerina minėtas medžiagų savybes [1-7]. Šiuo požiūriu pirimidino žiedas yra tinkamas struktūrinis vienetas. Pirimidino dariniai, kaip funkcinės medžiagos, nėra plačiai ištirtos. Nežiūrint to, literatūroje yra duomenų, kad kai kurios šio heterociklo pagrindu sukurtos π -konjuguotos sistemos gali būti naudojamos elektroluminescenciniuose prietaisuose [5,8]. Taigi, šiame darbe buvo nuspręsta susintetinti pirimidino darinius, turinčius įvairiose pirimidino padėtyse arilgrupes. Šių junginių sintezei buvo pasirinkta panaudoti Suzuki reakciją, kuri yra vienas iš efektyviausių metodų, formuojant C-C ryšį tarp aromatinių žiedų [8]. Be to, tai dažnai yra ir trumpiausias konjuguotų sistemų, sudarytų iš keleto aromatinių ir heteroaromatinių žiedų, sintezės kelias.

Šio darbo tikslas - susintetinti nelinijinės struktūros arilpirimidino darinius ir ištirti jų fotofizikines savybes.

Darbo uždaviniai:

1. Sukurti ekonomišką arilborono rūgščių sintezės metodą, panaudojant tarpinius arilmagnio organinius junginius, ir pritaikyti jį arilborono rūgščių sintezei multigraminiais kiekiais (20-300g).
2. Ištirti įvairių 2-chlor-, 4-chlor-, 4,6-dichlor-, 2,4-dichlorpirimidinų paladžiu katalizuojamas kryžminio jungimo reakcijas su arilborono rūgštimis ir paruošti atitinkamų arilpirimidinų sintezės metodus.
3. Sukurti 2,4-diarilpirimidinų, turinčių skirtingas aromatinės šoninės grandinės sintezės metodą.
4. Ištirti kai kurių susintetintų junginių optines savybes.

Darbo mokslinis naujumas. Ištirta katalizatoriaus, ligando, bazės ir tirpiklio įtaka 4,6-dichlorpirimidinų, turinčių metilto, metil-, amino-, cian-, formil ir nitrogrupės 2-oje ir/arba 5-oje pirimidino žiedo padėtyse, *Suzuki* kryžminio jungimo reakcijai su arilborono rūgštimis ir paruoštas atitinkamų 4,6-diarilpirimidinų sintezės metodas. Sukurti 2,4-diarilpirimidinų su skirtingomis bei vienodomis arilgrupėmis sintezės metodai ir susintetinti izomeriniai 2,4-diarilpirimidinai. Panaudojant atitinkamų 4,6-dimetilpirimidinų ir 2-brom-5-formilpiridino kondensacijos reakciją ir gautų 4,6-di{(E)-2-[5-brompiridin-2-il]vinil}pirimidinų kryžminio jungimo reakciją su arilborono rūgštimis, sukurtas iki šiol neaprašytų 4,6-bis{(E)-2-[6-arilpiridin-3-il]vinil}pirimidinų sintezės metodas. Ištyrus kai kurių junginių fotoluminescencines savybes tetrahidrofurano tirpaluose nustatyta, kad jų fluorescencijos efektyvumas priklauso ne tik nuo šoninėse grandinėse esančių π -konjuguotų aromatinių sistemų prigimties, bet ir nuo jų padėties pirimidino žiede: geriausiomis savybėmis pasižymi dariniai, turintys aromatinės sistemas ketvirtoje ir šeštoje pirimidino padėtyse.

Darbo praktinė reikšmė:

Optimizuotos arilborono rūgščių sintezės schemas ir metodika, įgalinanti sintetinti arilborono rūgštis multigraminiais kiekiais. Sukurti bendri 2,4-diaril-,

4,6-diaril- bei 2,4,6-triarilpirimidinų sintezės metodai. Atlikti susintetintų junginių optiniai tyrimai leidžia daryti prielaidą, kad kai kurie iš jų gali būti įdomūs kaip potencialūs spinduliuotai ir galėtų būti naudojami organiniuose šviesą spinduliuojančiuose įrenginiuose.

Pagrindiniai ginamieji disertacijos teiginiai:

1. 4,6-Dichlorpirimidinų, turinčių įvairius pakaitus antroje ir penktoje pirimidino žiedo padėtyse, *Suzuki* reakcijoje, naudojant ekvivalentinius arilborono rūgščių kiekius, susidaro mono- ir diarilpirimidino dariniai. Reakcijoje naudojant arilborono rūgščių perteklių ir esant $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3/\text{K}_3\text{PO}_4$ ar $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2/\text{K}_3\text{PO}_4$ katalitinėms sistemoms, geromis išėgomis susidaro atitinkami 4,6-diarilpirimidinai.
2. Naudojant $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ ir $\text{Pd}(\text{OAc})_2/(2\text{-bifenil})\text{dicikloheksilfosfinas}/\text{K}_3\text{PO}_4$ katalitines sistemas galima paeiliui atlikti Suzuki kryžminio jungimo reakcijas ketvirtoje ir antroje 2,4-dichlor-4-metilpirimidino padėtyse ir susintetinti 2,4-diaril-6-metilpirimidinus su skirtingomis arba vienodomis arilgrupėmis.
3. 4,6-Distirilpirimidinai gali būti susintetinti atitinkamų 4,6-dimetilpirimidinų reakcija su aromatiniais aldehidais, katalizatoriumi naudojant bevandenį cinko chloridą.
4. Pirimidino dariniai, turintys konjuguotas aromatinės šoninės grandinės, pasižymi UV-fluorescencinėmis savybėmis. Fluorescencijos charakteristikoms - emisijos maksimumui, fluorescencijos kvantinei išėgai - didelę įtaką turi ne tik konjuguotų aromatinių sistemų prigimtis, bet ir jų padėtis pirimidino žiede. Arilgrupės apsprėndžia pirimidino junginių fluorescenciją tirpaluose.

Disertacijos aprobavimas. Disertacijos tema yra paskelbti du straipsniai ISI Web of Science duomenų bazėse referuojamuose leidiniuose. Rezultatai pristatyti trijose Lietuvos ir penkiose tarptautinėse konferencijose.

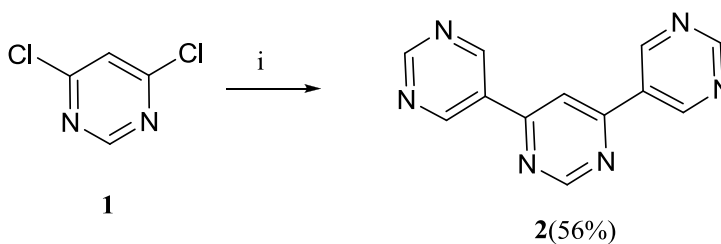
1. Literatūros apžvalga

1.1. Halogenpirimidinų kryžminio jungimo reakcijos, katalizuojamos paladžio junginiais

Šiame literatūros šaltinyje [9] aptariamos paladžio katalizuojamos reakcijos iki 2000 metų, tad literatūros apžvalgoje nutarėme aptarti literatūrą nuo 2001 metų.

Darbe [10] buvo parodyta, kad 4,6-dichlorpirimidino *Suzuki* reakcijoje su 5-pirimidinilborono rūgštimi, esant $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ir Na_2CO_3 , susidaro 4,6-di(5-pirimidinil)pirimidinas (**2**) (1 schema):

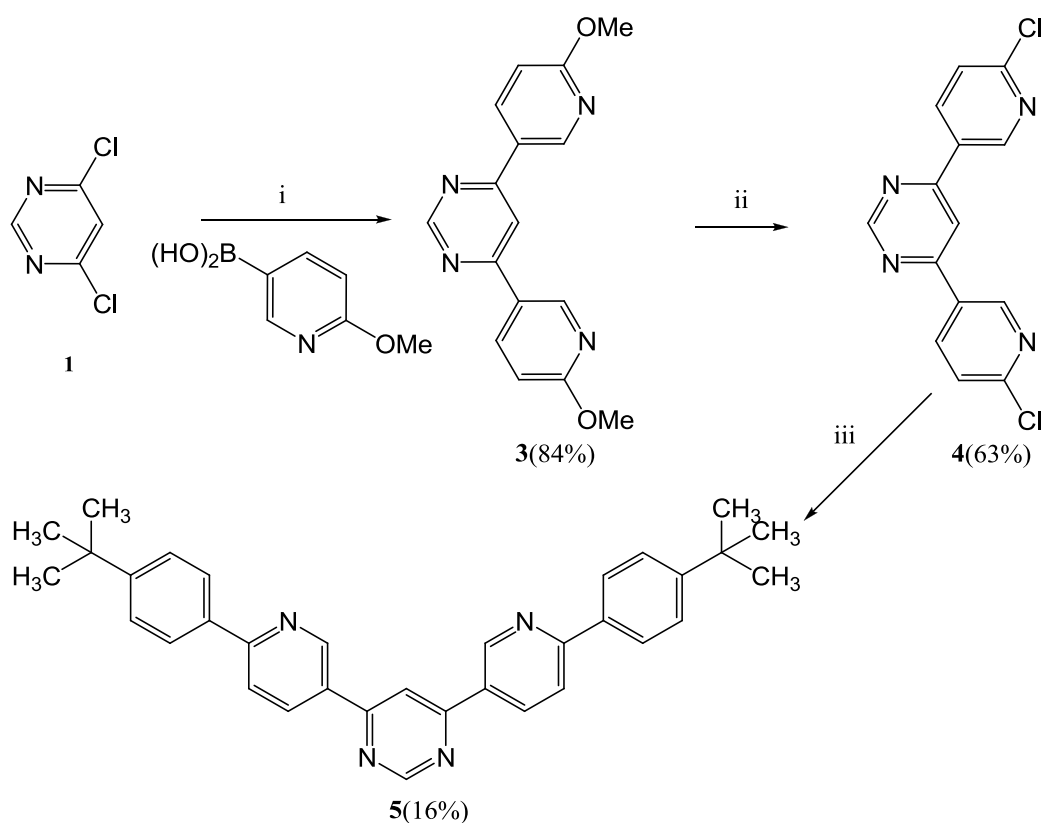
1 schema.



i: 4-B(OH)₂piridinas, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, Na_2CO_3 , 1,4-dioksanas, 95 °C

Taip pat šiame darbe [10] buvo aprašytas dar vienas tyrimas, kurio metu buvo naudojama 2-metoksi-5-piridilborono rūgštis bei 2-metoksi-3-piridilborono rūgštis. 4,6-Dichlorpirimidinui (**1**) reaguojant su 2-metoksi-5-piridilborono rūgštimi susidarė 4,6-di(2-metoksi-5-piridil)pirimidinas (**3**), kuris toliau buvo veikiamas POCl_3 ir katalitiniu $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ kiekiu, 110 °C temperatūroje. Susidaręs 4,6-di(2-chlor-5-piridil)pirimidinas (**4**), buvo panaudotas 4,6-di{2-[4-(*tert*-butil)fenil]-5-piridil}pirimidino (**5**) sintezei (2 schema):

2 schema.



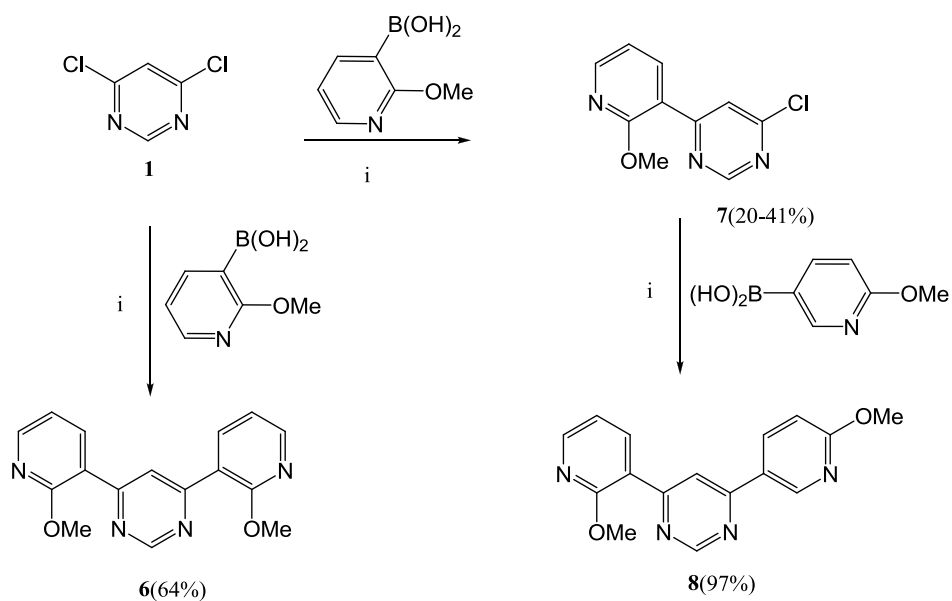
i: Pd(PPh₃)₂Cl₂, Na₂CO₃, 1,4-dioksanas, 95 °C

ii: POCl₃, DMF, 110 °C

iii: 4-(tert-Bu)C₆H₄B(OH)₂, Pd(PPh₃)₂Cl₂, Na₂CO₃, 1,4-dioksanas, 95 °C

Tiriant 4,6-dichlorpirimidino (**1**) reakciją su 2-metoksi-3-piridilborono rūgštimi, buvo nustatyta, kad vykdant reakciją iki visiškos 4,6-dichlorpirimidino konversijos, 64% išeiga susidaro 4,6-di(2-metoksi-3-piridil)pirimidinas (**6**). Norint susintetinti 4-chlor-6-(2-metoksi-3-piridil)pirimidiną (**7**), reikia nutraukti reakciją anksčiau nei įvyks visiška substrato konversija. Atliekant reakciją 20°C temperatūroje tikslinio produkto **7** susidarė 20%, o 95°C temperatūroje - 41%. Reaguojant **7** junginiui su 2-metoksi-5-piridinborono rūgštimi buvo susintetintas 4-(2-metoksi-5-piridil)-6-(2-metoksi-3-piridil)pirimidinas (**8**) (3 schema):

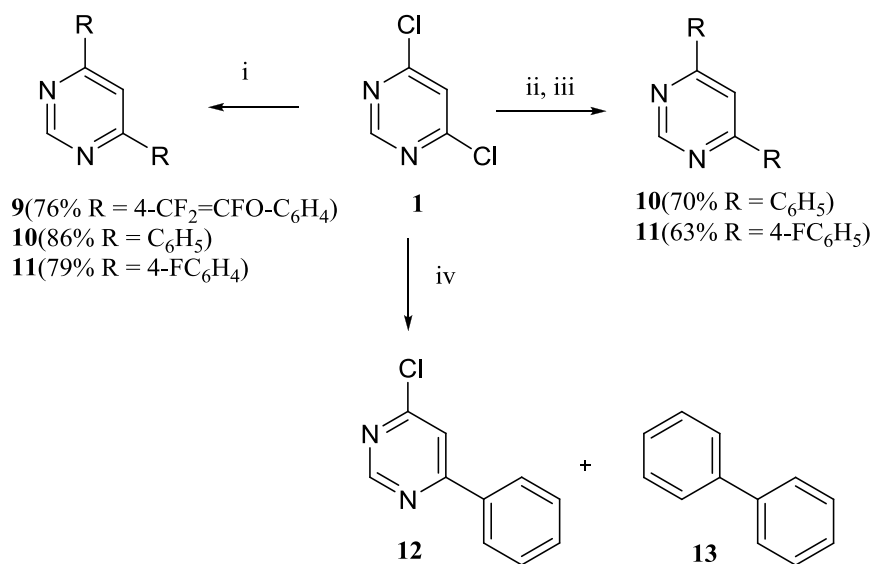
3 schema.



i: Pd(PPh₃)₂Cl₂, Na₂CO₃, 1,4-dioksanas, 95 °C

Viename iš darbų buvo palygintos *Suzuki* ir *Kumada* arilinimo reakcijos, naudojamos 4,6-dipakeistų pirimidino darinių sintezei [11] (4 schema):

4 schema.



i: 2 ekv. RB(OH)₂, Pd(PPh₃)₄, 2M Na₂CO₃, toluenas, Δ

ii: 2 ekv. RMgBr, Ni(dppp)Cl₂, THF

iii: 2M HCl, Et₂O

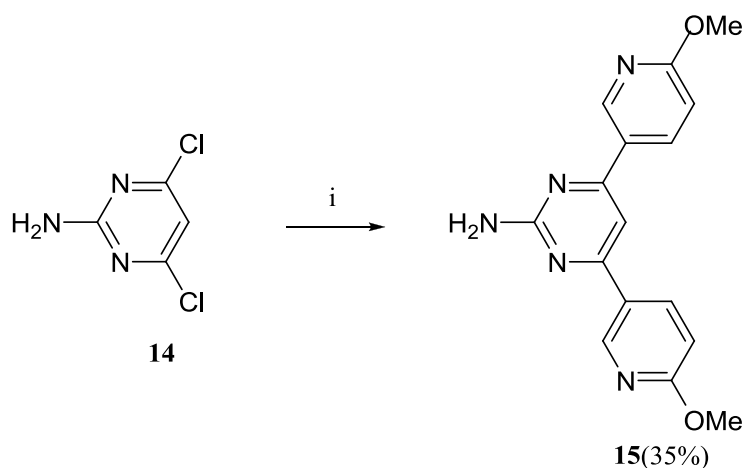
iv: C₆H₅MgBr, Et₂O

Palyginus abiejų reakcijų rezultatus matyti, kad geresnės išeigos buvo gautos, esant paladžio katalizatoriui. Taip pat buvo pamėginta atlikti 4,6-

dichlorpirimidino (**1**) reakciją su 4-(trifluorviniloksi)fenilmagnio bromidu be nikelio katalizatoriaus. Tačiau reakcijos metu joks produktas nesusidarė. O veikiant 4,6-dichlorpirimidiną (**1**) fenilmagnio bromidu be katalizatoriaus susidarė šiek tiek 4-chlor-6-fenilpirimidino (**12**), o vyraujantis reakcijos produktas buvo bifenilas (**13**).

Nemažas dėmesys literatūroje yra skiriamas aminopirimidinų arilinimui. Tai susiję su tuo, kad aminopirimidinais yra dažnai naudojami biologiškai aktyvių junginių sintezėje. Be to, aminopirimidinų C-arilinimas dažnai yra problematiškas dėl aminogrupės gebėjimo kompleksuotis su pereinamaisiais metalais. Pavyzdžiui, darbe [12] buvo iširta aminogrupę turinčių įvairių halogenpiridinų, pirazinų ir pirimidinų *Suzuki* reakcija. Buvo parodyta, kad naudojant $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2/\text{Na}_2\text{CO}_3$ katalitinę sistemą, produktai gaunami neblogomis išieigomis. Deja, reaguojant 2-amino-4,6-dichlorpirimidinui (**14**) su dvigubu 2-metoksi-5-piridilborono rūgšties kiekiu, gautas atitinkamas 2-amino-4,6-di[5-(2-metoksi)piridil]pirimidinas (**15**), viena iš mažiausių išieigų, lyginant su kitais aminogrupę turinčiais heterociklais (5 schema):

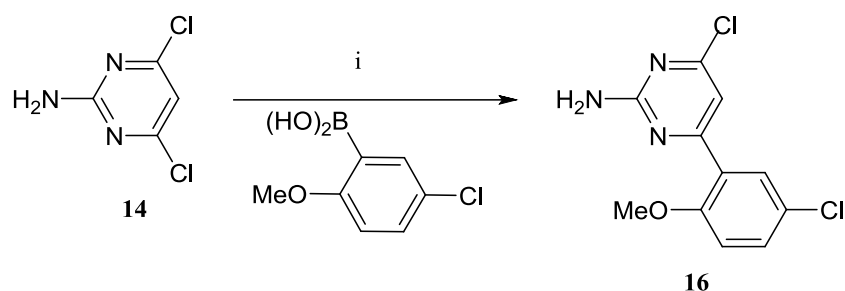
5schema.



i: 5-(2-MeOpy)B(OH)₂, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, Na_2CO_3 , 1,4-dioksanas, Δ , 8 val.

Naudojant ekvivalentinius 2-amino-4,6-dichlorpirimidino (**14**) ir 5-chlor-2-metoksifenilborono kiekius ir katalitinę sistemą $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ keičiamas vienas chloratomas arilgrupe [13] (6 schema):

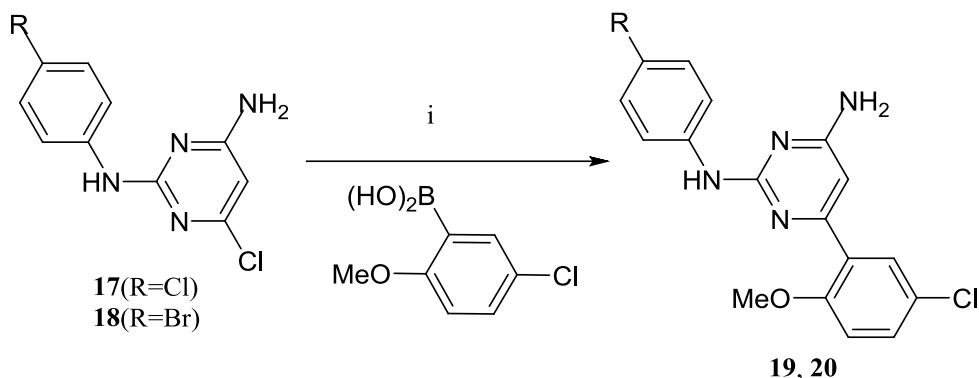
6 schema.



i: Pd(OAc)₂, PPh₃, Na₂CO₃, H₂O-monoglimas

Sėkmingai *Suzuki* reakcija buvo atlikta ir su 4-chlorpirimidiais **17**, **18** turinčiais dvi aminogrupes pirimidino žiede [13] (7 schema):

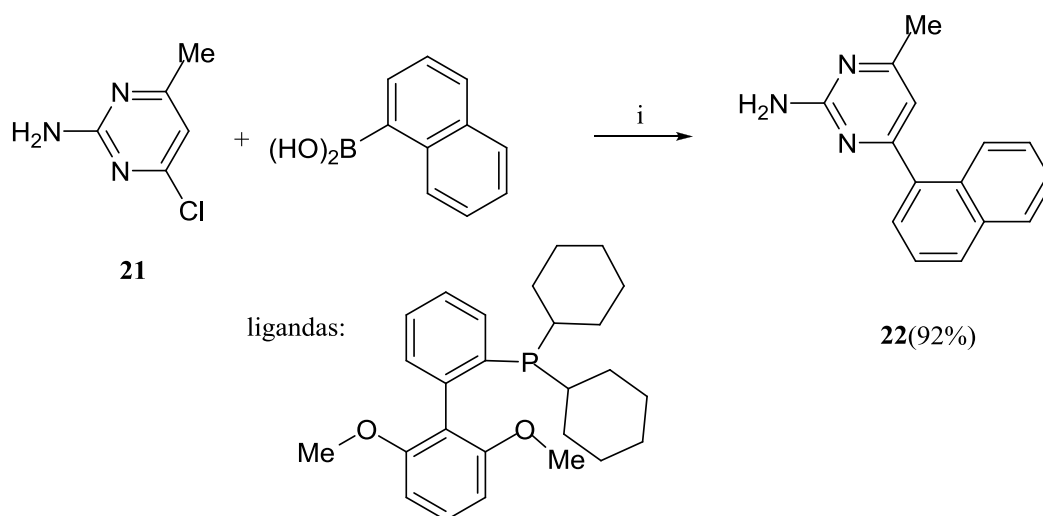
7 schema.



i: Pd(OAc)₂, PPh₃, Na₂CO₃, H₂O-monoglimas

Darbe [14] buvo pasiūlyta katalitinė sistema, kuri, leidžia geromis išeigomis sintetinti arilheterociklus, pradiniais junginiais naudojant atitinkamus amino(chlor)heterociklinius junginius **21** ir arilborono rūgštis. Svarbus metodo aspektas yra erdviškai ekranuotų ir elektronodonorinių fosfininių ligandų panaudojimas. Pavyzdžiui, ligandas – dicikloheksil-(2'6'-dimetoksi-2-bifenil)fosfinas yra efektyvus atliekant *Suzuki* reakciją su erdviškai ekranuotomis arilborono rūgštimis. Jis taip pat sumažina paladžio kompleksavimosi su aminogrupe tikimybę (8 schema):

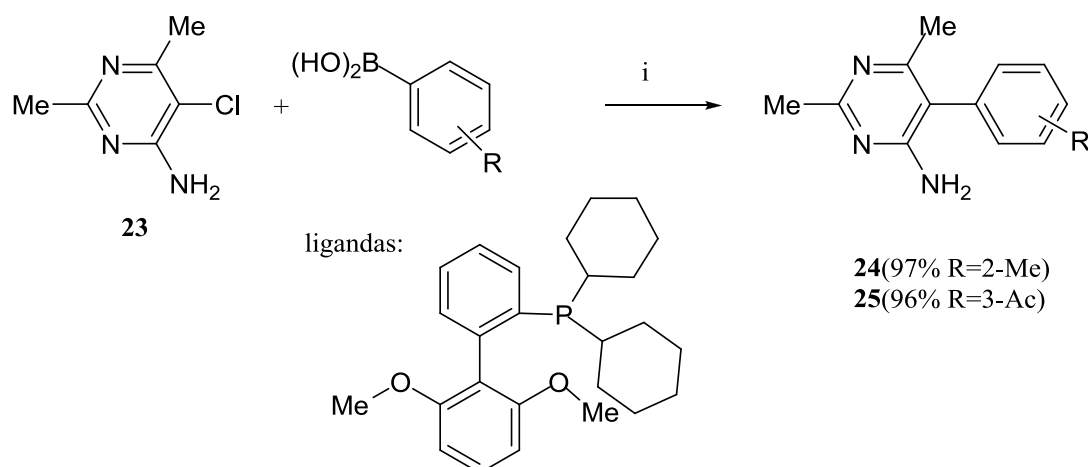
8 schema.



i: Pd(OAc)₂, ligandas, Na₃PO₄, 1,4-dioksanas

Minėta katalitinė sistema buvo efektyvi sintetinant ir 6-amino-5-arylpirimidinus **24**, **25** substratu naudojant atitinkamą 5-chlorpirimidino **23** darinį, kuriame chloratomas yra mažiausiai reaktingoje padėtyje (9 schema) [14]. Pažymėtina, kad visais šiais atvejais nereikia blokuoti aminogrupės:

9 schema.

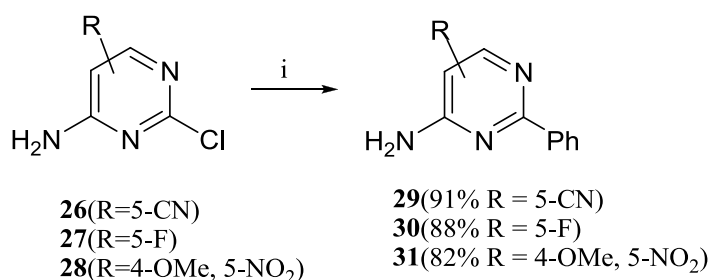


i: Pd(OAc)₂, ligandas, Na₃PO₄, 1,4-dioksanas.

Siekiant gauti biologiškai aktyvių junginių sintezei reikalingus 2-fenil-4-aminopirimidinus, darbe [15] buvo ištirta atitinkamų 2-chlorpirimidinų **26-28** reakcija su fenilborono rūgštimi, panaudojant paladžio acetatą ir įvairius ligandus. Šio tyrimo metu buvo nustatyta, kad ligandas *D-t*-BPF (1,1'-bis(*di-tret*-butilfosfino)ferocenas) yra efektyvesnis sintetinant 4-amino-2-

arilpirimidinus **29-31**, esant Pd(OAc)₂ katalizatoriui, nei vykstant jungimo reakcijai su arilborono rūgštimi, katalizatoriumi naudojant Pd(PPh₃)₂Cl₂ (10 schema). Vienas šio ligando privalumų yra tas, kad jį naudojant nereikia blokuoti ketvirtoje padėtyje esančios aminogrupės. Reakcijos yra atliekamos bevandenėje terpėje. Atitinkami 2-fenilpirimidinai **29-31** gauti geromis išieigomis:

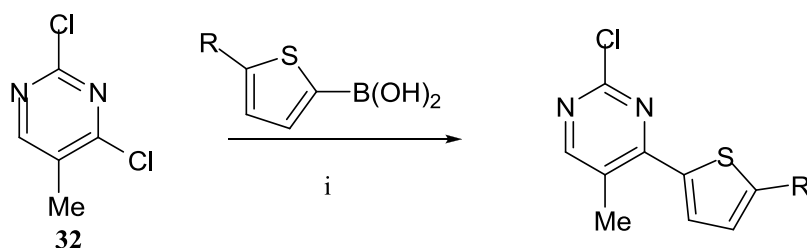
10 schema.



i: 1,5 ekv. PhB(OH)₂, 5 mol % Pd(OAc)₂, 5 mol % D-*t*-BPF, 2 ekv. K₃PO₄, 1,4-dioksanas, Δ

Kita svarbi C-arilinimo problema pirimidinuose yra šių reakcijų regio- ir chemoselektyvumas, pradiniais junginiais naudojant halogenatomus neekvivalentinėse pirimidino padėtyse. Pavyzdžiui, atliekant 2,4-dichlor-5-metilpirimidino (**32**) ir 2-tiofenborono rūgšties kryžminio jungimo reakciją, esant Pd(PPh₃)₄/K₂CO₃ katalitinei sistemai, buvo parodyta, kad vyksta tik 4-oje padėtyje esančios chloratomo pakeitimas [16] (11 schema):

11 schema.

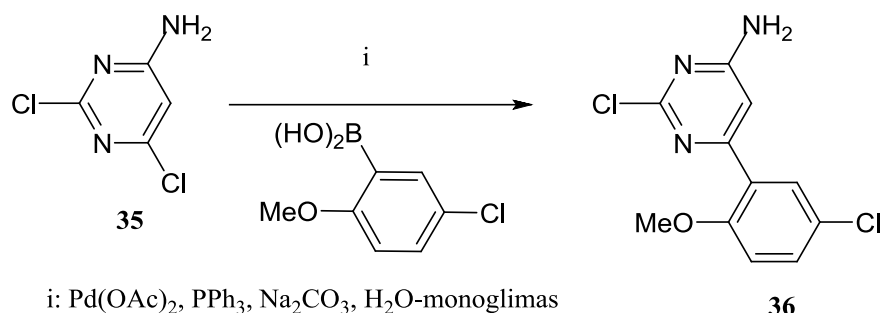


i: Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, DME, 110 °C, 20 val.

33(80% R = H)
34(40% R = Cl)

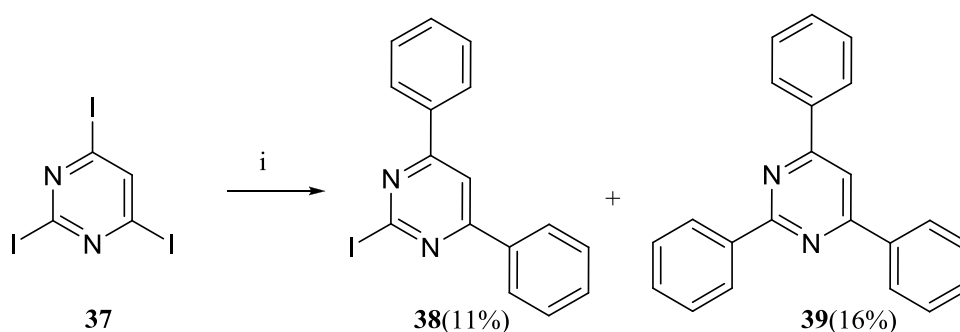
Monokryžminio jungimo reakcija lengvai vyksta substratu naudojant ir 4-amino-2,6-dichlorpirimidiną (**35**) [17] (12 schema):

12 schema.



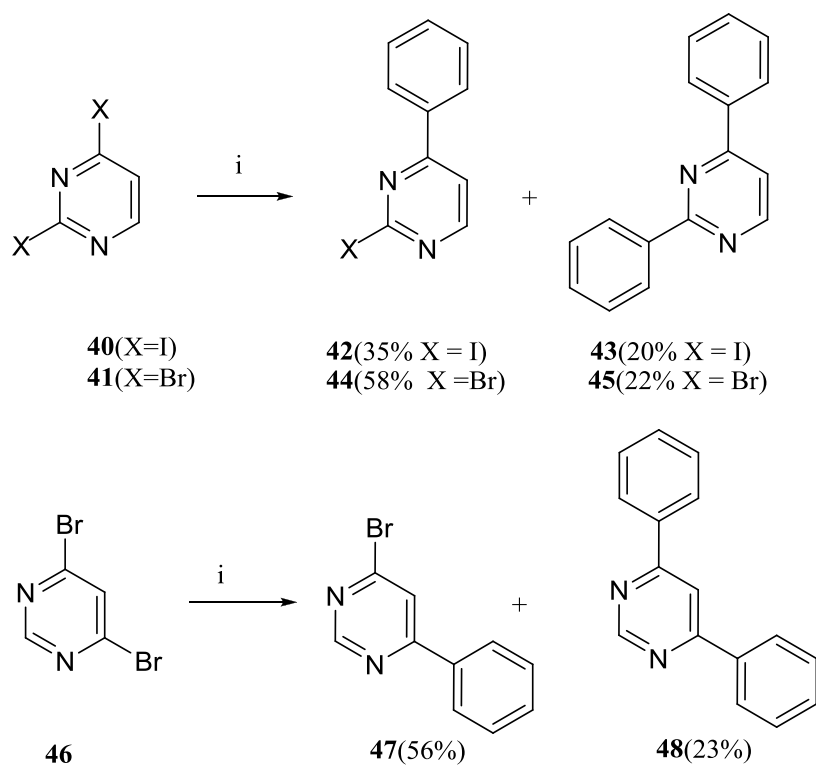
Siekiant įvertinti galimybę regioselektyviai pakeisti halogenatomus įvairiose pirimidino žiedo padėtyse, darbe [18] buvo ištirta įvairių 2,4,6-trihalogenpirimidinų *Suzuki* reakcija su fenilborono rūgštimi. Tyrimo metu buvo nustatyta, kad naudojant 2,4,6-trijodpirimidiną (**37**), susidaro 4,6-difenil-2-jod- (**38**) ir 2,4,6-trifenilpirimidinų (**39**) mišinys. Šioje reakcijoje borono rūgšties buvo naudojama tik 1.05 ekv. (13 schema):

13 schema.



Naudojant 2,4- **41** arba 4,6-dibrompirimidinus (**46**) bei 2,4-dijodpirimidinus (**40**), kryžminio kopuliavimo reakcija su fenilborono rūgštimi vyksta susidarant mono- (**42**, **44**, **47**) ir difenilpirimidinų (**43**, **45**, **48**) mišiniams. 2,4-dihalopirimidinų (**40**, **41**) reakcijoje buvo naudojama 1.1 ekv. fenilborono rūgšties, o 4,6-dibrompirimidinų (**46**) 1ekv.. Reakcija vykdoma glime (14 schema). Su fluorpirimidiniais reakcija visiškai nevyko:

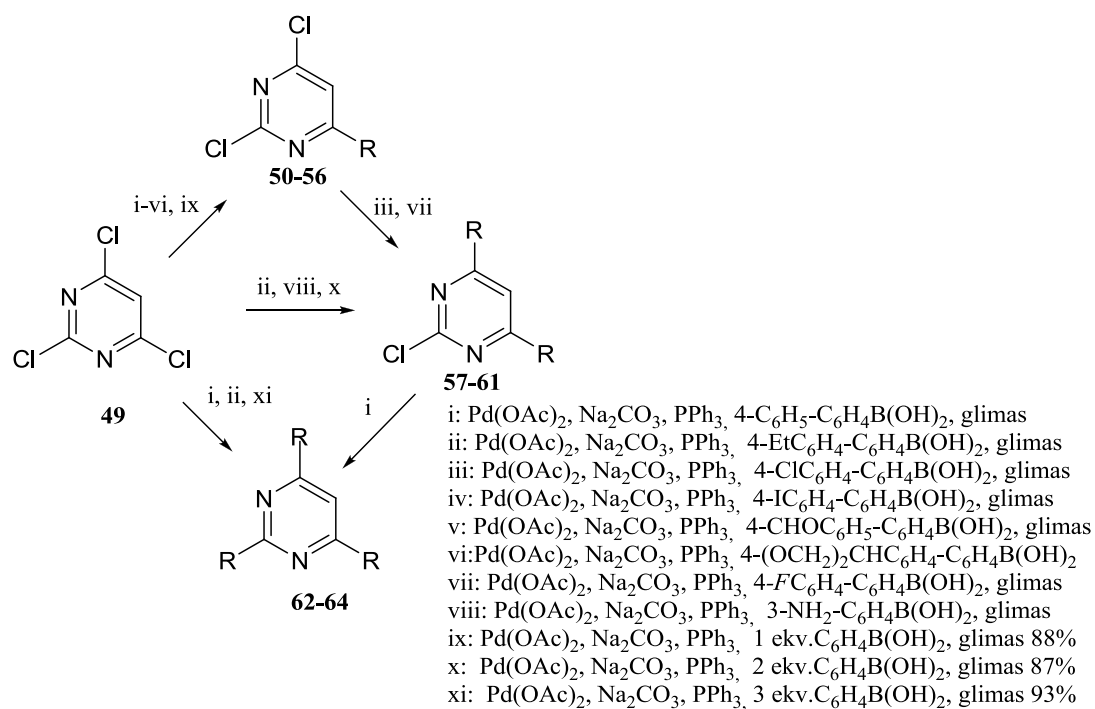
14 schema.



i: PhB(OH)₂, Pd(OAc)₂, PPh₃, Na₂CO₃, glimas 70 °C

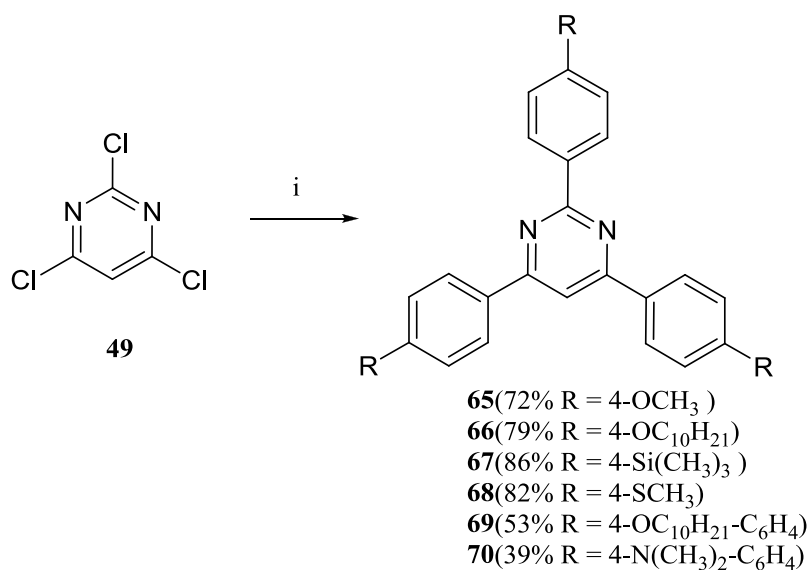
Vykdam chlorpirimidinų *Suzuki* reakciją su fenilborono rūgštimi, priklausomai nuo temperatūros, reakcija vyko selektyviai ir produktai susidarė gana didelėmis išeigomis (15 schema, bandymai ix-xi). Rezultatai rodo, kad reakcijoje aktyviausios yra pirimidino žiedo 4-oji ir 6-oji padėtys. Mažiausiai reaktinga yra 2-oji pirimidino žiedo padėtis. Naudojant skirtingą fenilborono rūgštis kiekį buvo gauti mono- **50-56**, di-**57-61** ir tripakeisti pirimidino dariniai **62-64**. Naudojant 2 ekv. borono rūgštis reakcija buvo vykdoma 70°C temperatūroje (bandymas x), kitais atvejais reakcijos mišinys virinamas (15 schema, bandymai i-ix,xi). Vėliau tie patys autoriai paskelbė darbą [19], kuriame, panaudodami ankstesnius savo rezultatus, susintetino keletą pirimidino darinių, turinčių bifenilgrupes (15 schema, bandymai i-vii). Reakcijos išeigos svyravo nuo 38% iki 88%:

15 schema.



Autoriai darbe [20], panaudodami tą patį substratą - 2,4,6-trichlorpirimidiną (49), susintetino seriją, vienodas ir skirtingas arilgrupes turinčius pirimidino darinius. Šiai sintezei buvo naudojamas 5 ekv. borono rūgšties perteklius. Vykdamat reakcijas su para-pakeistomis fenilborono rūgštimis išeigos svyravo nuo 72% iki 86%, o su para pakeistomis bifenilborono rūgštimis išeigos buvo ženkliai mažesnės 39%-53% (16 schema):

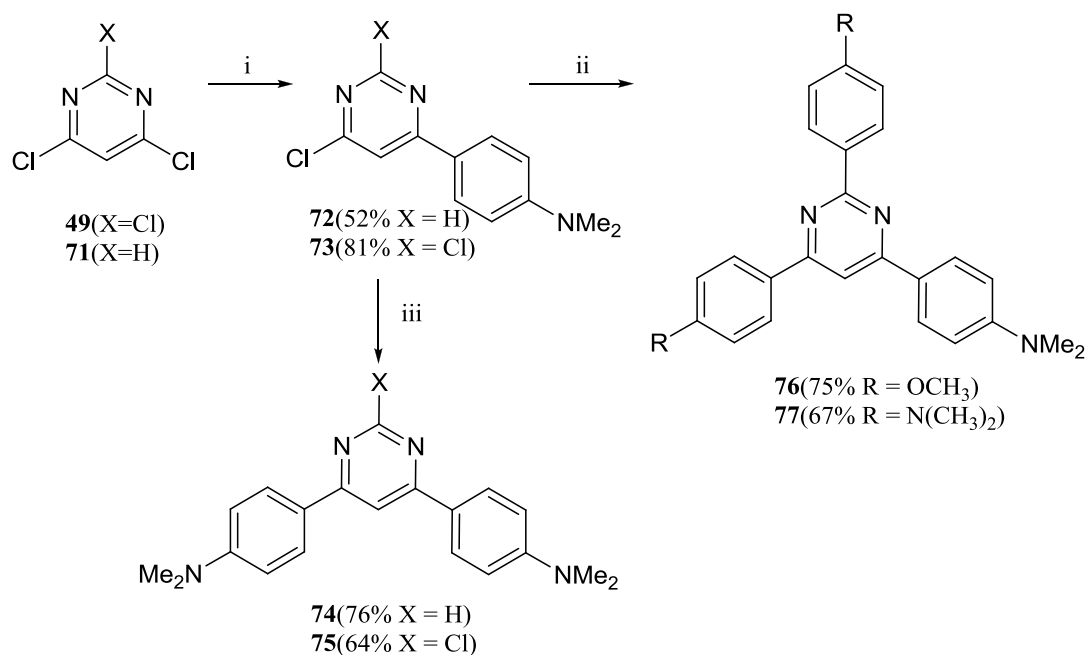
16 schema.



i: 4-RC₆H₄B(OH)₂, Pd(PPh₃)₄, Cs₂CO₃, toluenas, H₂O, 40 val., Δ

Atliekant reakciją su [4-*N,N*(dimetilamino)fenil]borono rūgšties pertekliumi (5 ekv.), pastebėta, kad susidaro tik monopakeistas (**73**) junginys. Tęsiant jungimo reakciją toliau, pridėjus dar tokį patį borono rūgšties kiekį, norimi triarilpirimidinai (**76**, **77**) buvo išskirti gana aukštomis išeigomis (17 schema). Taip pat šiame darbe [20] autoriai pastebėjo, kad substratų – 4,6-dichlor- (**71**) ar 2,4,6-trichlorpirimidinų (**49**) - chlorpakaito 4-oje bei 6-oje pirimidino padėtyje pakopinis pakeitimas gali būti pasiektas reakcijose su arilborono rūgštimis, turinčiomis -*N*(Me)₂ elektronodonorinį pakaitą. Pastebėta, kad paėmus mažesnę borono rūgšties kiekį, nors ir perteklinį (3 ekv.), buvo gauti monopakeisti 4-arilpirimidinai (**72**, **73**), o reakciją tęsiant toliau susidaro atitinkami 4,6-diarilpirimidinai (**74**, **75**) (17 schema):

17 schema.



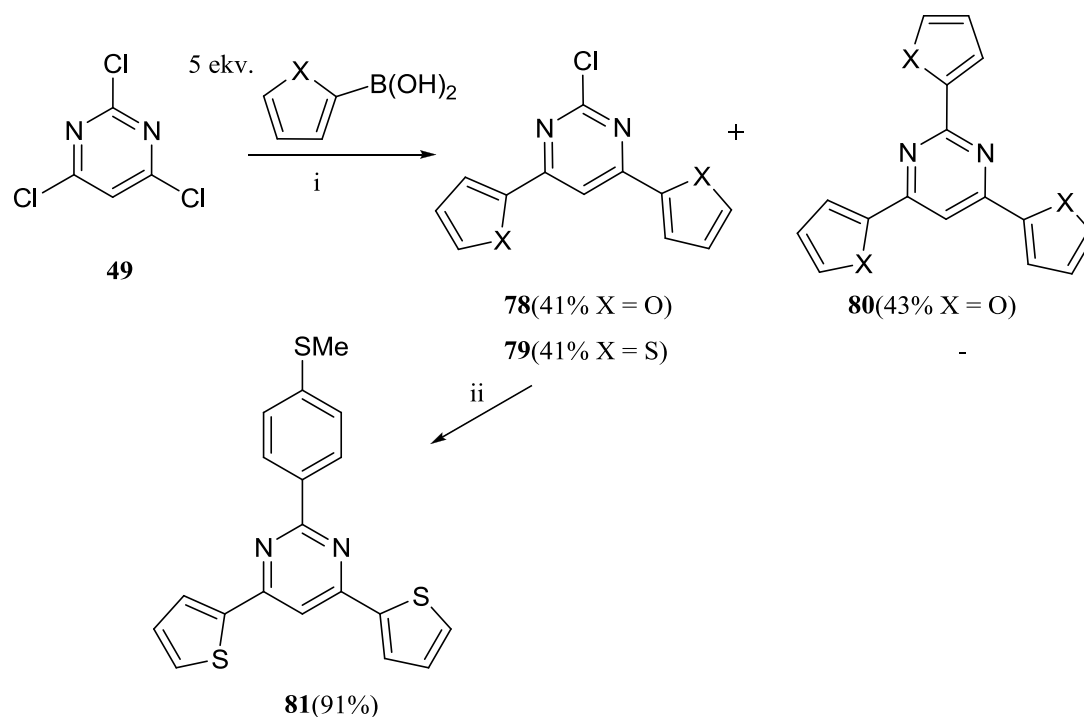
i: 4-Me₂NC₆H₄B(OH)₂, Pd(PPh₃)₄, Cs₂CO₃, toluenas, H₂O, 24 val., Δ

ii: 4-Me₂NC₆H₄B(OH)₂, Pd(PPh₃)₄, Cs₂CO₃, toluenas, H₂O, 48 val., Δ

iii: 4-RC₆H₄B(OH)₂, Pd(PPh₃)₄, Cs₂CO₃, toluenas, H₂O, 40 val., Δ

Suzuki reakcijoje buvo panaudotos ir borono rūgštys, turinčios π -elektronų donorinius 5-narius heterociklinius žiedus - furaną ar tiofeną. Reaguojant 2-furilborono rūgščiai buvo gauti 4,6-di- bei 2,4,6-trifurilpirimidinai (**78**, **80**) panašiomis išieigomis. Tuo tarpu vykdant reakciją su 2-tienilborono rūgštimi vienintelis reakcijos produktas buvo 2-chlor-4,6-ditienilpirimidinas (**79**). Atlikus 2-chlor-4,6-ditienilpirimidino (**79**) reakciją su 4-metiltiofenilborono rūgštimi buvo susintetintas 2-(4-metiltiofenil)-4,6-ditienilpirimidinas (**81**) (18 schema) [20]:

18 schema.

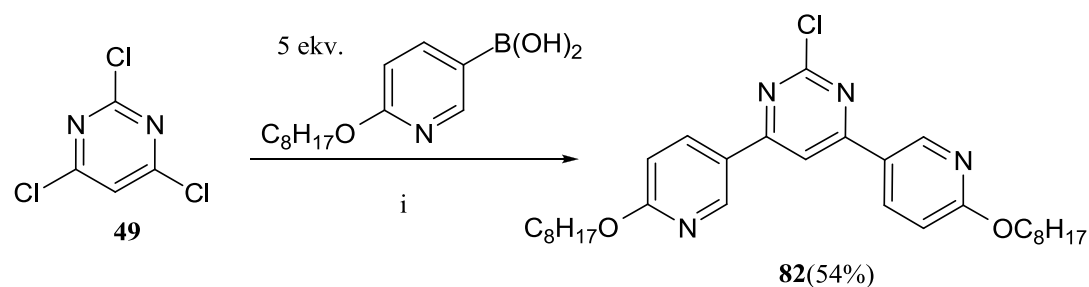


i: $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Cs_2CO_3 , toluenas, H_2O , 40 val., Δ

ii: 4-MeSC₆H₄B(OH)₂, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Cs_2CO_3 , toluenas, H_2O , 40 val., Δ

Literatūroje [20] aptariama 2,4,6-trichlorpirimidino (**49**) *Suzuki* kryžminio jungimo reakcija su 2-oktiloksi-5-piridilborono rūgštimi, panaudojant $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2/\text{Na}_2\text{CO}_3$ /dioksano katalitinę sistemą. Reakcija vyko 9 valandas ir jos metu buvo susintetintas junginys **82**, pasižymintis skystųjų kristalų savybėmis (19 schema):

19 schema.

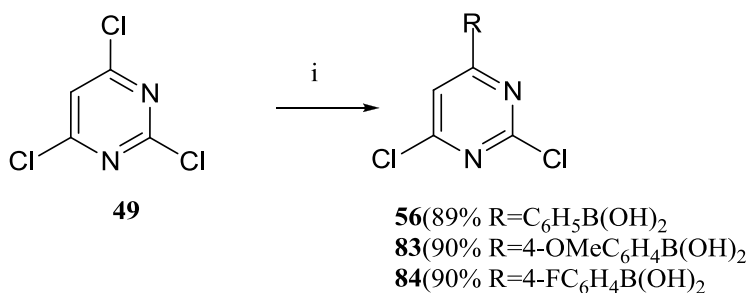


i: $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 1,4-dioksanas, Na_2CO_3 , 9 val.

Kitame darbe [21] autoriai aptaria 2,4,6-trichlorpirimidino (**49**) *Suzuki* kryžminio jungimo reakciją su 4-pakeistomis fenilborono rūgštimis. Nustatyta, kad esant $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ katalitinei sistemai, selektyviai susidaro 6-

aril-2,4-dichlorpirimidinai (**56**, **83**, **84**). Reakcijoje borono rūgšties buvo naudojama 0.66 ekv. (20 schema):

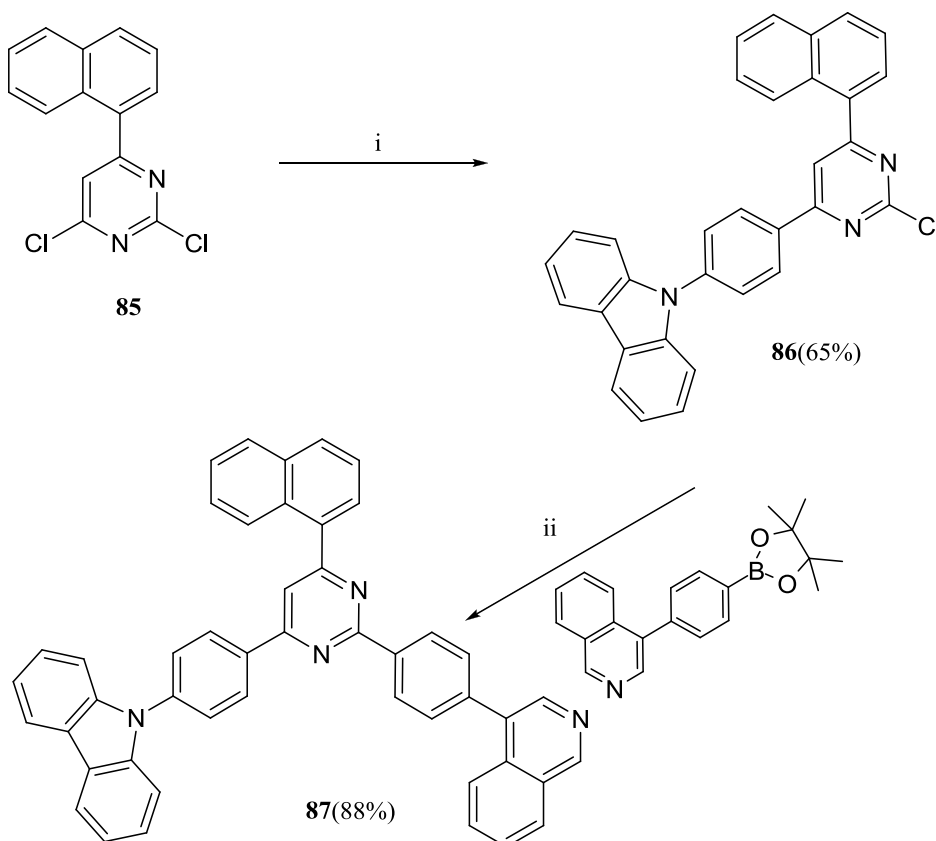
20 schema.



i: Pd(OAc)₂, PPh₃, Na₂CO₃, THF.

Iš 2,4-dichlor-4-(2-naftil)pirimidino (**85**), [22] naudojant Pd(PPh₃)₄/K₂CO₃/toluenas/H₂O katalitinę sistemą, buvo susintetintas pirimidino darinys (**87**), turintis tris skirtingas arilgrupes 2-oje, 4-oje ir 6-oje pirimidino padėtyse (21 schema):

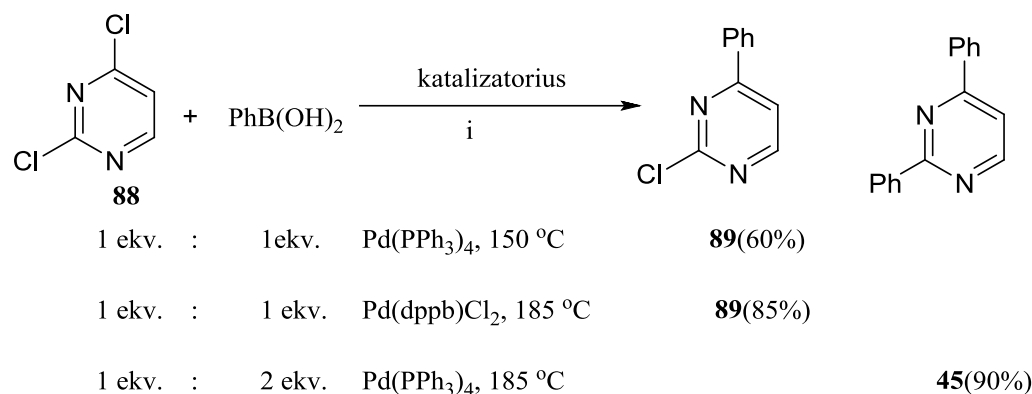
21 schema.



i: Pd(PPh₃)₄, 4-(9-karbazolil)C₄H₄B(OH)₂, K₂CO₃, toluenas, H₂O, Δ.
 ii: Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, toluenas, H₂O, Δ.

Literatūroje [23] yra aprašyta 2,4-di- (**88**) ir 2,4,5-trihalogenpirimidinų (**90**) *Suzuki* kryžminio jungimo reakcija su fenilborono rūgštimi, panaudojant mikrobangas. Nustatyta, kad reakcija vyksta greitai, esant Pd(PPh₃)₄ ar Pd(dppb)Cl₂ chloridui. Be to, pasiekiamas geras 2-oje ir 4-oje padėtyse esančių chloropakaitų pakeitimo selektyvumas (22 schema).

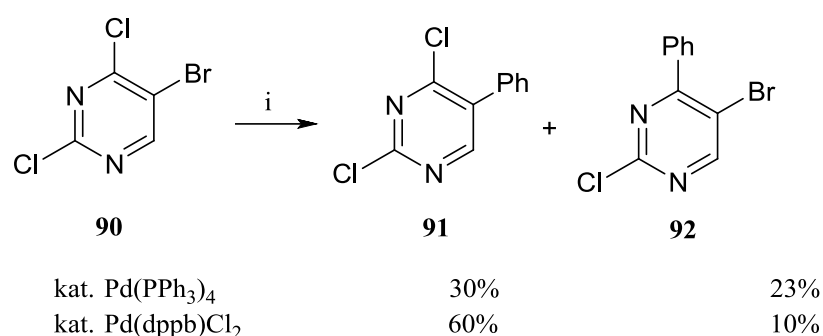
22 schema.



i: K₂CO₃, C₆H₅CH₃ / DMF, MW 2,5 GHz (10 min).

Reaguojant 2,4-dichlor-5-brompirimidinui (**90**) su fenilborono rūgštimi, esant skirtingiems katalizatoriams ir mikrobangų spinduliutei, susidarė produktų mišinys, kuriame daugiau buvo 5-bromatomo pakeitimo produkto (**91**) (23 schema) [23]:

23 schema.

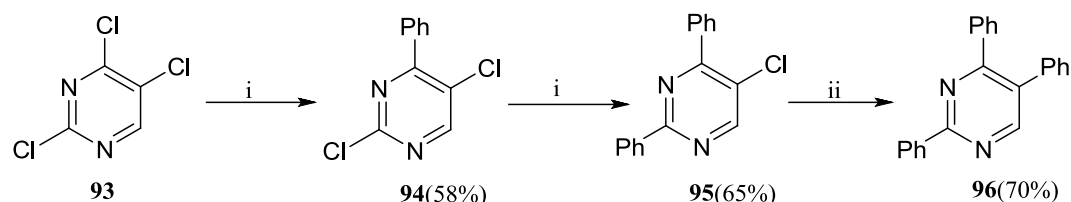


i: PhB(OH)₂, K₂CO₃, toluenas / DMF (9:1), 2,5 GHz (10 min), 185 °C.

Palyginimui tame pačiame darbe [23] buvo ištirta 2,4,5-trichlorpirimidino (**93**) reakcija su fenilborono rūgštimi, naudojant įvairius paladžio katalizatorius ir mikrobangų spinduliute. Buvo nustatyta, kad reakcija pirmiausiai vyksta 4-oje

pirimidino žiedo padėtyje. Toliau vykdant reakciją, sureagavo 2-oje padėtyje esantis chloratomas. Kadangi 5-oji padėtis yra mažiausiai reaktinga, todėl reikalingas aktyvesnis katalizatorius. Šiam tikslui puikiai tiko Pd[P(*t*-Bu)₃]₂ (24 schema):

24 schema.

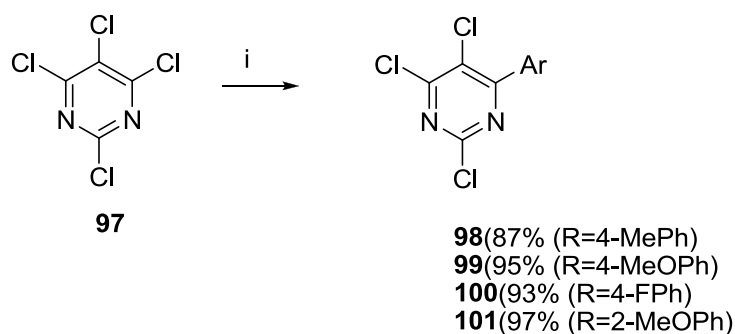


i: PhB(OH)₂, Pd(dppb)Cl₂ ar Pd(PPh₃), K₂CO₃, toluenas/DMF (9:1), 2,5 GHz (10 min), 185 °C.

ii: PhB(OH)₂, Pd[P(*t*-Bu)₃]₂, K₂CO₃, toluenas/DMF (9:1), 2,5 GHz (10 min), 185 °C.

Analogiški rezultatai apie chloratomų reaktumą Suzuki arilinimo reakcijoje buvo gauti ir darbe [24]. Tam tikslui autoriai substratu panaudojo 2,4,5,6-tetrachlorpirimidiną (97). Veikiant šį junginį vienu ekvivalentu arilborono rūgšties, esant 1 – 3 mol% Pd(PPh₃)₂Cl₂, 2M K₂CO₃, dioksane, vyksta chlorpakaito ketvirtoje pirimidino žiedo padėtyje pakeitimas (25 schema):

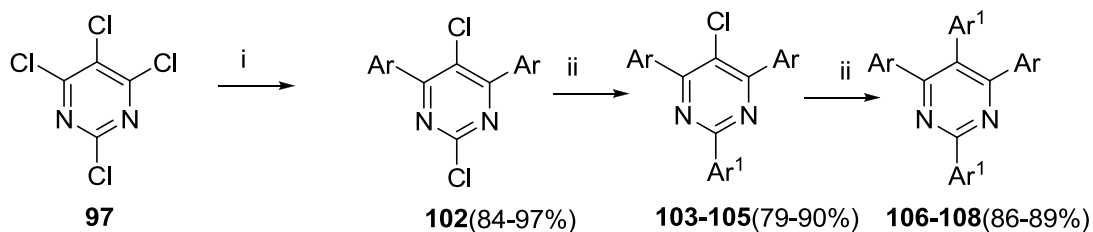
25 schema.



i: Ar-B(OH)₂, Pd(PPh₃)₂Cl₂, K₂CO₃.

Veikiant dviem ekvivalentais borono rūgšties, pakeičiami abu chloratomai 4-oje bei 6-oje padėtyse (26 schema). Toliau vykdant arilinimo reakciją su vienu arba dviem ekvivalentais arilborono rūgšties gaunami atitinkamai 2,4,6-tri- (103-105) arba 2,4,5,6-tetraarilpirimidinai (106-108). Šis darbas dar kartą parodo, kad skirtingų aktyvumų pirimidino padėtys gali būti arilinamos selektyviai. Aktyviausios yra 6-ta ir 4-ta padėtys, 2-oji pagal aktyvumą ir

galiausiai mažiausiai aktyvi – 5-oji. Nežiūrint į tai, *Suzuki* reakcija gerai vyksta ir šioje padėtyje. Atitinkami produktai (**106-108**) susidaro 86-89% išeigomis: 26 schema.

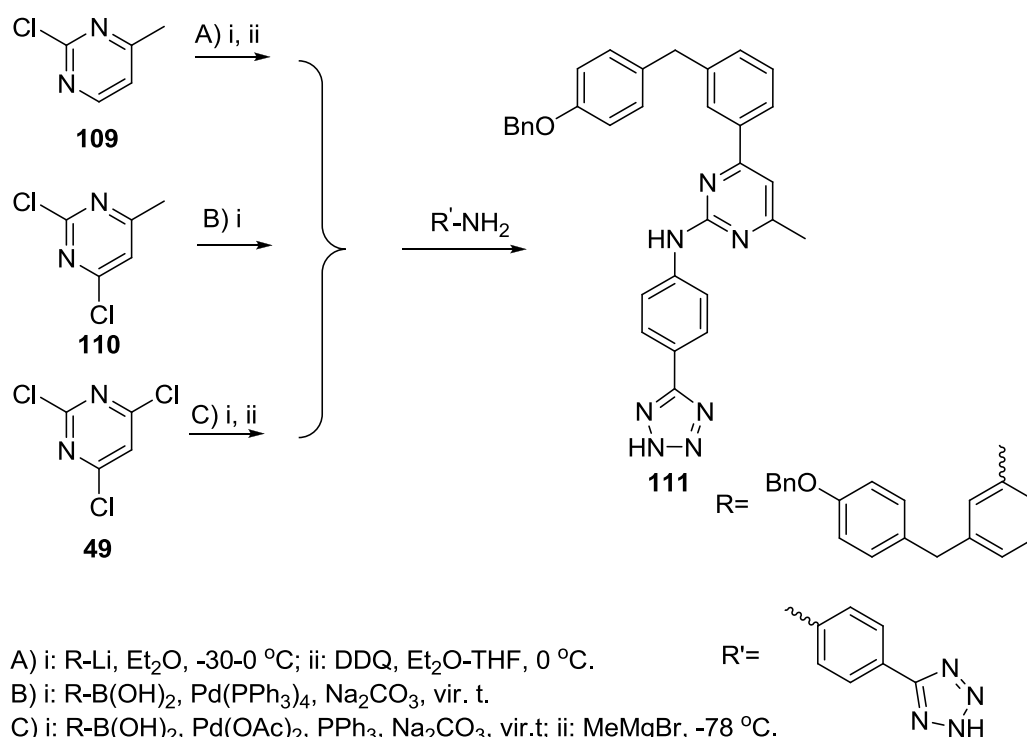


i: Ar-B(OH)₂, Pd(PPh₃)₂Cl₂, K₂CO₃.
 ii: Ar¹-B(OH)₂, Pd(PPh₃)₂Cl₂, K₂CO₃.

Ar= Ph, 3-CF₃C₆H₄,
 Ar¹=4-ClC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 4-EtC₆H₄

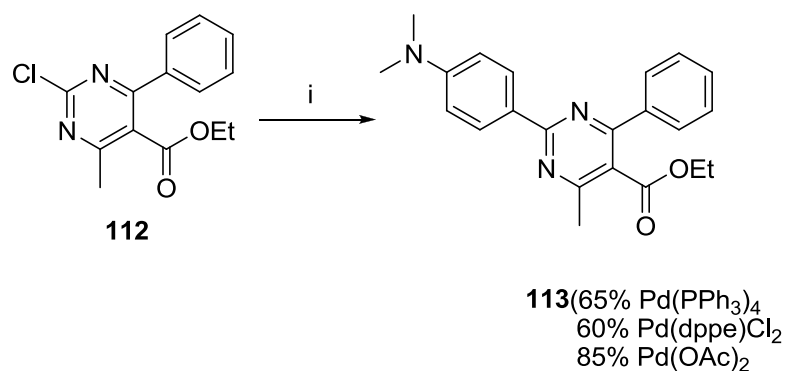
Darbe [25] ištirtos 2-{N-[4-(2H-tetrazol-5-il)]aminofenil}-4-{3-[(4-benziloksi)benzil]fenil}-6-metilpirimidino (**111**) sintezės galimybės trimis sintezės keliais. Šis junginys pasižymi biologiniu bei citotoksiniu aktyvumu ir galėtų būti naudojamas kaip priešnavikinis preparatas. Pradiniais junginiais gali būti pasirinkti 2-chlor-4-metil- (**109**), 2,4-dichlor-6-metil- (**110**) ir 2,4,6-trichlorpirimidinai (**49**). Produkto sintezei gali būti panaudotas arilinimas arillichio junginiu ir gauto dihidropirimidino oksidavimas (27 schema) (kelias A) bei paladžio katalizuojamos kryžminio jungimo reakcijos (keliai B ir C) bei reakcija su *Grignard'o* reagentu (kelias C). Kadangi visi keliai yra įdomūs ir geri, visais trimis keliais šis pirimidino darinys buvo susintetintas. Mano manymu, kelio [26-29] pasirinkimas priklauso nuo to, kokio kiekio galutinio junginio reikia ir kam jis bus naudojamas. Jei tyrimams, tai sintetinama trumpesniu (keliu B) jei pramoniniu mastu, tada bus pasirenkamas kelias, kuriame yra mažesni sintezės kaštai:

27 schema.



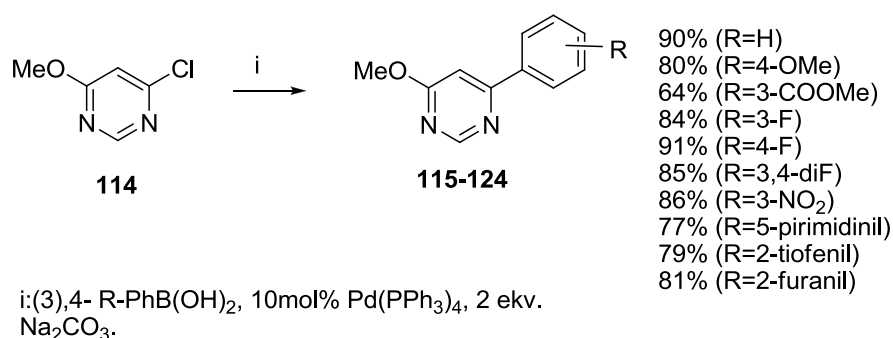
Kitame darbe [30] buvo tiriama katalizatoriaus įtaka etil-2-[(4-dimetilamino)fenil]-6-fenil-4-metilpirimidin-5-karboksilato (**113**) sintezei. Buvo iširtos trys katalitinės sistemos. Pirmoji – $Pd(PPh_3)_4$, DME- H_2O (8:2), baze naudojant Na_2CO_3 , antroji – 1,2- $Pd(dppe)Cl_2$ dioksane, baze naudojant Na_2CO_3 . Didžiausia išeiga (85%) pasiekta reakciją vykdant Na_2CO_3 vandeninio tirpalo ir dioksano (4:6) mišinyje, katalizatoriumi naudojant $Pd(OAc)_2$ (28 schema):

28 schema.



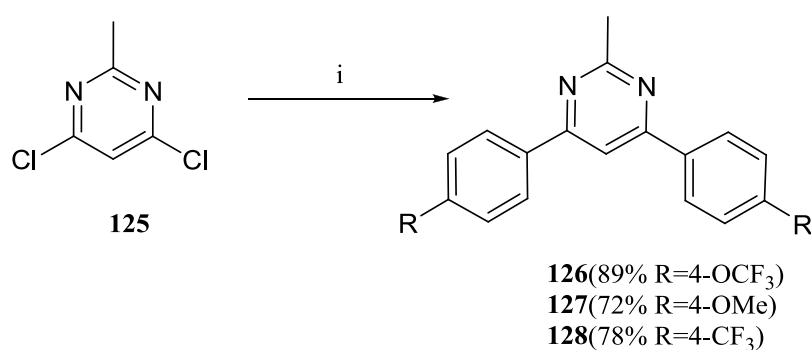
Arilinant 6-chlor-4-metoksipirimidiną (**114**) *Suzuki* reakcijos sąlygomis, darbe [31] susintetinti 6-aril-4-metoksipirimidinai (**115-124**). Produktų sintezei buvo panaudotos arilborono rūgštys, benzeno žiede turinčios elektronodonorinius, arba ir elektronoakceptorinius pakaitus. *Suzuki* reakcija atliekama naudojant katalitinę sistemą – 10 mol%. Pd(PPh₃)₄, 2 ekv Na₂CO₃ ir 1,4 ekv. arilborono rūgšties (29 schema). Nustatyta, kad produktų išeigos praktiškai nepriklauso nuo pakaitų elektroninių efektų:

29 schema.



Literatūroje [32] yra aprašyta 4,6-dichlorpirimidino (**125**) *Suzuki* kryžminio jungimo reakcija su arilborono rūgštimis panaudojant mikrobangas. Tyrimo metu buvo nustatyta, kad naudojant mikrobangas, reakcija 4-oje ir 6-oje padėtyse vyksta labai greitai (30 schema):

30 schema.

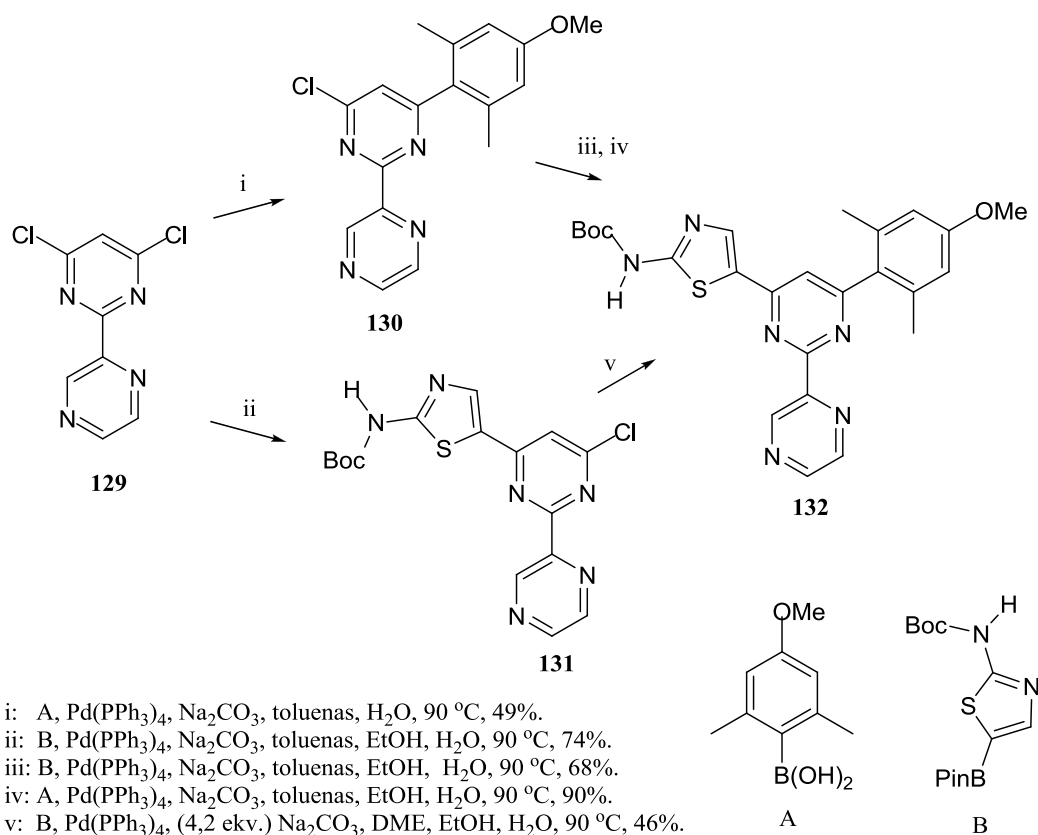


i: 4-RC₆H₄B(OH)₂, K₂CO₃, Pd(PPh₃)₄, H₂O/EtOH/1,4-dioksanas, MW, 170 °C, 6 min.

Pradiniu junginiu panaudojant 4,6-dichlor-2-(2-pirazinil)pirimidiną (**129**) buvo susintetintas atitinkamas dipakeistas pirimidinas, turintis skirtingus pakaitus 4-oje bei 6-oje pirimidino žiedo padėtyse [33]. 4,6-Dichlor-2-(2-pirazinil)pirimidinas (**129**) buvo veikiamas atitinkamai 4-metoksi-2,6-

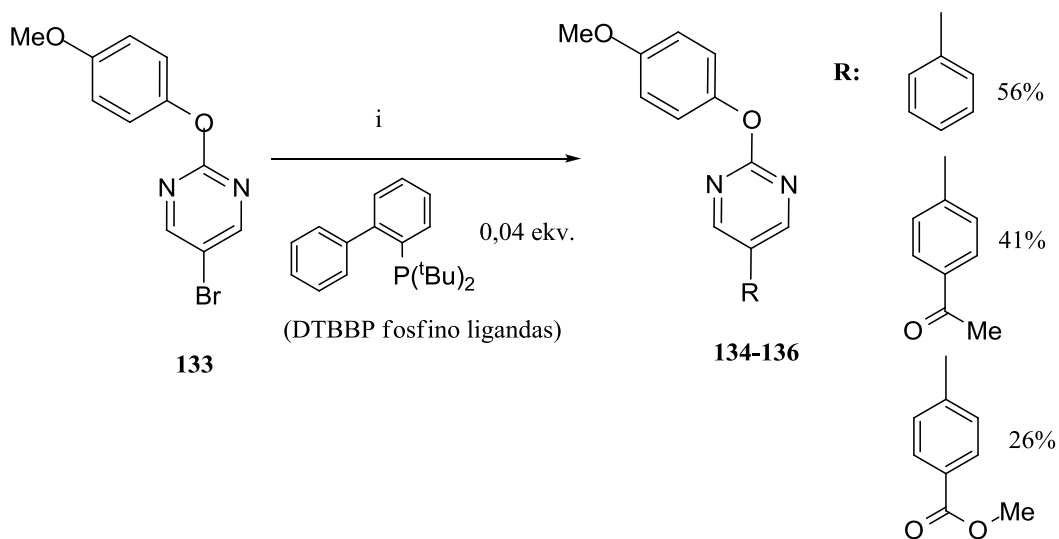
dimetilfenilborono rūgštimi (A) ir 2-amino-5-boriltiazolu (B), esant $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$. Pastebėta, kad naudojant 4-metoksi-2,6-dimetilfenilborono rūgštį (A), gauto produkto (**130**) išeiga yra gana maža. Be to, papildomai susidaro nedidelis kiekis 4,6-dipakeisto pirimidino. Bandant pagerinti galutinio reakcijos produkto (**132**) išeigą, pirma buvo atlikta reakcija su borono rūgštimi (B). Dichlorpirimidino pakopinės reakcijos metu su tiazolu (B) bei borono rūgštimi (A) buvo pasiektos aukštesnės išeigos per trumpesnę laiką (31 schema):

31 schema.



Darbe [34] buvo pasiūlyta katalitinė sistema, kuri, anot autorių, yra efektyvi sintetinant 5-arilpirimidino darinius (**134-136**), 2-oje pirimidino padėtyje turinčius ariloksigrupę. (32 schema):

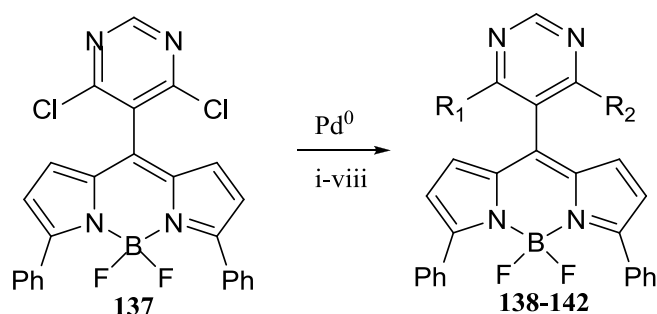
32 schema.



i: 1,5 ekv. 4-RB(OH)₂, 2 ekv. Cs₂CO₃, 0,02 ekv. Pd(OAc)₂, toluenas, 80 °C, N₂, 6 val.

Siekiant gauti pirimidinilborazino heterociklinius junginius **138-142** buvo iširtos skirtingos metalų katalizuojamos pakeitimo reakcijos, tokios kaip *Suzuki*, *Stille*, *Sonogashira* bei *Hartwig-Buchwald*'o reakcijos [35]. Pastebėta, kad, pritaikius mikrobangas, *Suzuki* kryžminio jungimo reakcija pagreitėja ir padidėja produktų išeigos. Be to, priklausomai nuo borono rūgšties kiekio galima pakeisti vieną ar abu chloratomus pirimidino žiede. Nustatyta, kad *Stille*, *Sonogashira* bei *Hartwig-Buchwald*'o reakcijos vyko gana greitai ir nenaudojant mikrobangų. Tačiau produktų išeigos buvo vidutinės (33 schema):

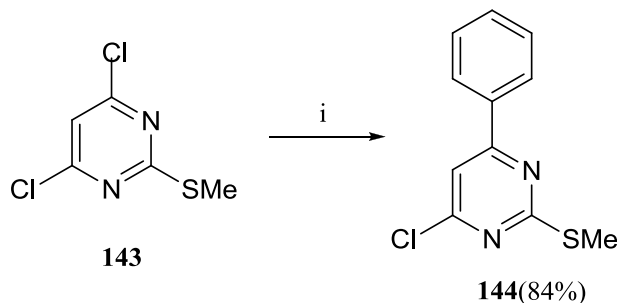
33 schema.



- i: $R_1 = \text{Ph}$, $R_2 = \text{Cl}$, PhB(OH)_2 , $\text{Pd(PPh}_3)_4$, Na_2CO_3 , toluenas, 72 val., 22%.
- ii: $R_1 = \text{Ph}$, $R_2 = \text{Cl}$, toluenas, 150 W, 15 min., 63%.
- iii: $R_1 = \text{Ph}$, $R_2 = \text{Ph}$, toluenas, 150 W, 15 min., 89%.
- iv: $R_1 = \text{Ph}$, $R_2 = \text{Cl}$, Ph_4Sn , $\text{Pd(PPh}_3)_4$, Na_2CO_3 , toluenas, 16 val., 72%.
- v: $R_1 = \text{Ph}$, $R_2 = \text{Ph}$, Ph_4Sn , $\text{Pd(PPh}_3)_4$, Na_2CO_3 , toluenas, 24 val., 64%.
- vi: $R_1 = \text{C=CPh}$, $R_2 = \text{Cl}$, fenilacetilenas, $\text{Pd(PPh}_3)_4$, CuI , $\text{THF}/i\text{-Pr}_2\text{EtN}$, 16 val., 69%.
- vii: $R_1 = \text{C=CPh}$, $R_2 = \text{C=CPh}$, fenilacetilenas, $\text{Pd(PPh}_3)_4$, CuI , $\text{THF}/i\text{-Pr}_2\text{EtN}$, 24 val., 56%.
- viii: $R_1 = \text{piperidino}$, $R_2 = \text{Cl}$, piperidino, Pd_2dba_3 , KHMDS , toluenas, 1 val., 51%.

4,6-Dichlor-2-metiltiopirimidino (**143**) reakcijoje su fenilborono rūgštimi, esant $\text{Pd(OAc)}_2/\text{PPh}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ katalitinei sistemai, buvo sėkmingai susintetintas 4-fenil-6-chlor-2-metiltiopirimidinas (**144**) (34 schema) [36]:

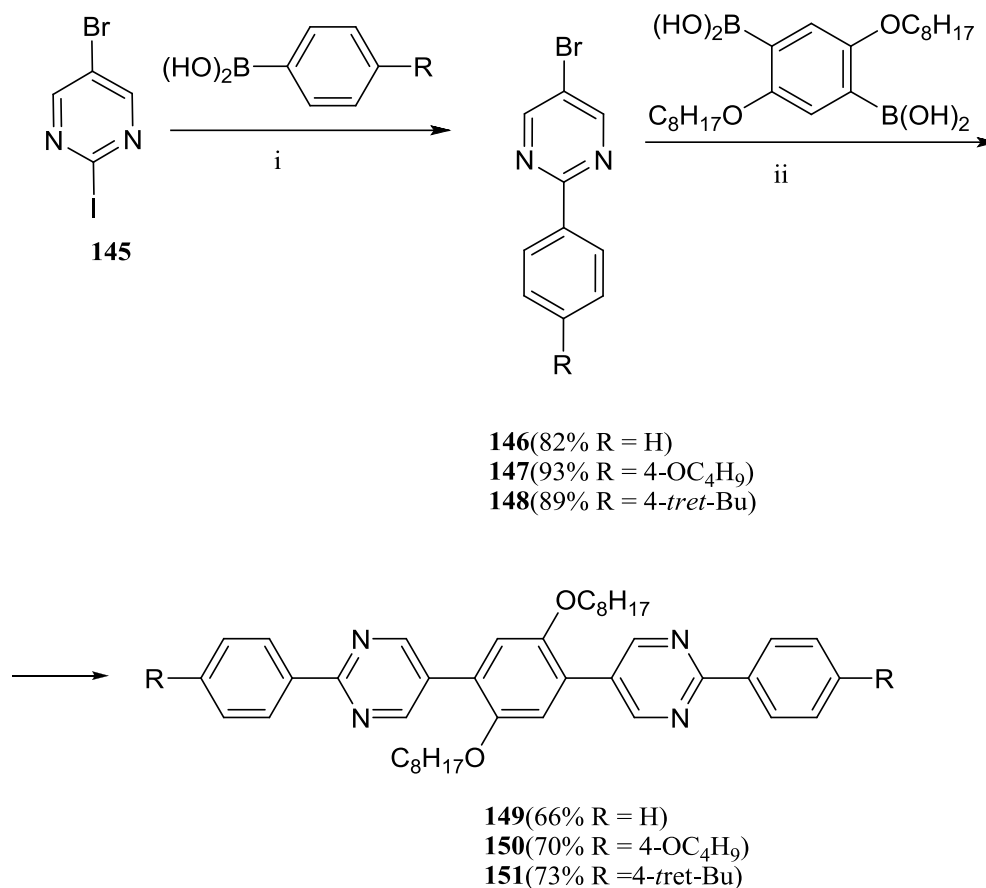
34 schema.



- i: $\text{C}_6\text{H}_5\text{B(OH)}_2$, Pd(OAc)_2 , PPh_3 , Na_2CO_3 , 18 val.

Panaudojant *Suzuki* reakciją, buvo susintetinti linijiniai oligoarenai **149-151**, pradiniu junginiu naudojant 5-brom-2-jodpirimidiną (**145**) [3]. Selektyviai kopuliavimo reakcija buvo atlikta, pasinaudojant skirtingu halogenatomų reakingumu. Nustatyta, kad reakcijoje pirma dalyvavo 2-oje pirimidino padėtyje esantis jodatomas (35 schema). Gauti pirimidino oligoarilenai **149-151** mėlynai fluorescuoja praskiestuose tirpaluose (35 schema):

35 schema.

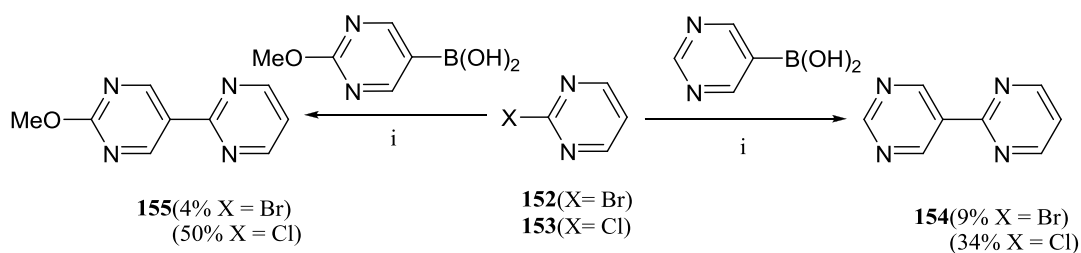


i: Pd(PPh₃)₄, Na₂CO₃, PhCH₃, Δ.

ii: Pd(PPh₃)₄, P(*t*-Bu)₃, Na₂CO₃, PhCH₃, Δ.

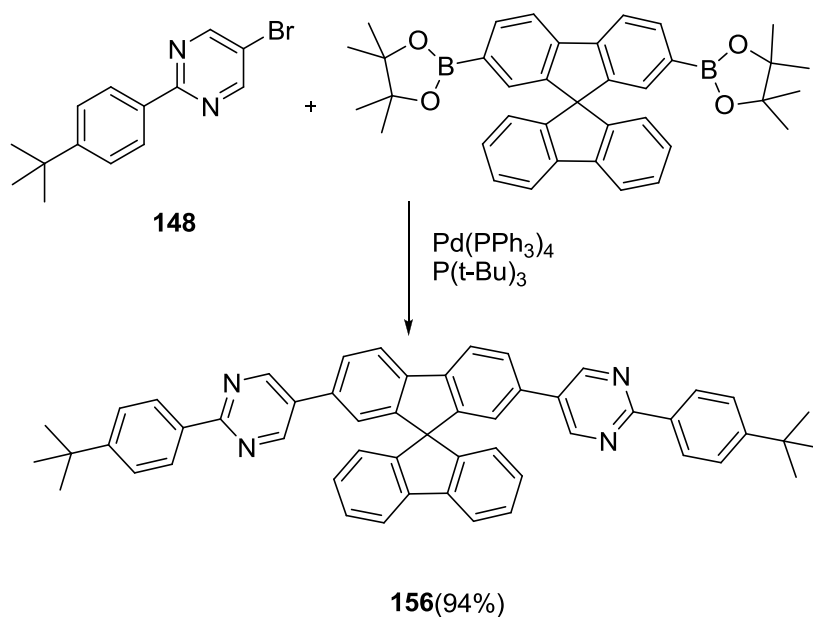
Siekiant gauti 2,5-bipirimidinus **154-155**, darbe [10] buvo ištirta ir 2-halogenpirimidinų (**152-153**) *Suzuki* reakcija su pirimidinborono rūgštimis. Nustatyta, kad 2-brompirimidinas daug sunkiau dalyvauja *Suzuki* reakcijoje nei 2-chlorpirimidinas. Pastarasis sudaro kryžminio jungimo produktus žymiai geresnėmis išeigomis (36 schema):

36 schema.



Literatūroje yra keletas pirimidino darinių pavyzdžių, kurie fluorescuoja ir gali būti geri OLED komponentai. Šaltinyje [5] aprašomas pirimidino darinys, turintis spirofluoreno fragmentą **156**. Reakcija atliekama reaguojant 2-(4-tret-butilfenil)-5-brompirimidinui (**148**) su 9,9'-spirofluoreno-2,7-diborono rūgšties esteriu, esant Pd(PPh₃)₄/P(t-Bu)₃ katalitinei sistemai (37 schema):

37 schema.

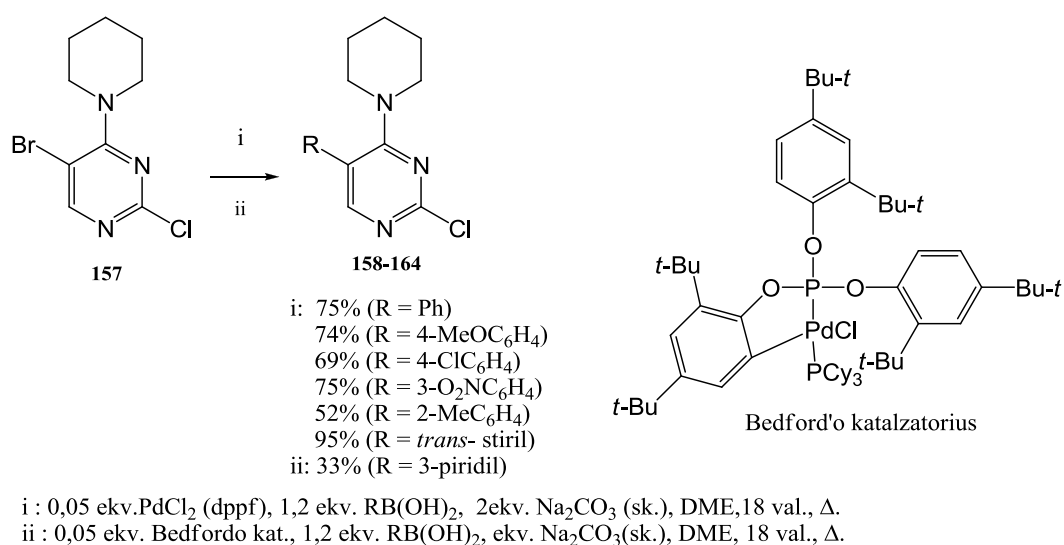


Nustatyta, kad TBPSF (**156**) pasižymi skyliniu laidumu bei fluorescuoja mėlynai. Spektre absorbcijos juosta yra ties 430 nm., ištyrus kitus parametrus nustatyta, kad junginys emituoja skyles esant didelėms srovėms 5000mA/cm². Pavyko pasiekti rekordinį šviestuko ryškumą 80000cd/m², naudojant TBPSF

kartu su perileno dariniais. Nors junginio molekulinė masė maža, tačiau stiklėjimo temperatūra T_g -195C° gana didelė.

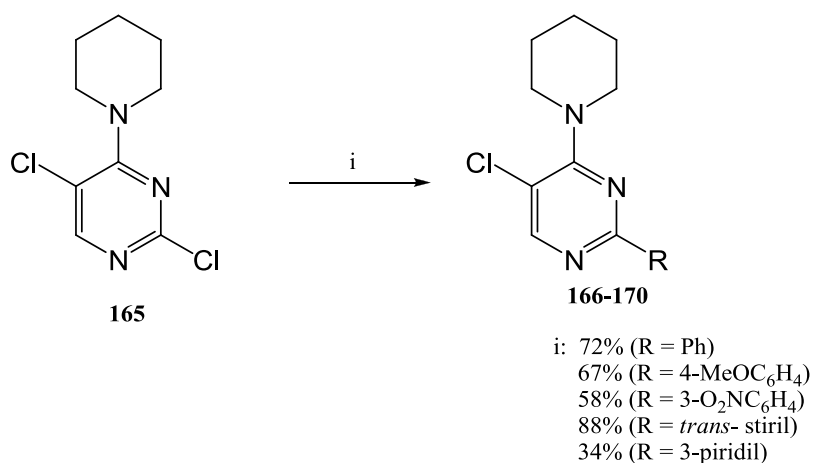
Darbe [37] buvo iširta 5-brom-2-chlor-4-piperidinilpirimidino (**157**) *Suzuki* reakcija, naudojant penkis skirtingus paladžio katalizatorius: Pd(PPh₃)₄, Pd(PPh₃)₂Cl₂, Pd(*o*-Tol₃P)₂Cl₂, PdCl₂(dppf) ir *Bedford'o* paladžio ciklą. Atlikus tyrimus buvo pastebėta, kad naudojant PdCl₂(dppf) katalizatorių, reakcijoje yra aktyvesnis penktoje padėtyje esantis brompakaitas (38 schema):

38 schema.



2,5-Dichlor-4-piperidilpirimidinas (**165**) analogiškomis sąlygomis sudaro atitinkamus 5-chlor-2-arilpirimidinus (**166-170**) (39 schema). Produktai geriausiomis išėigomis buvo gauti, katalizatoriumi naudojant Pd(PPh₃)₄:

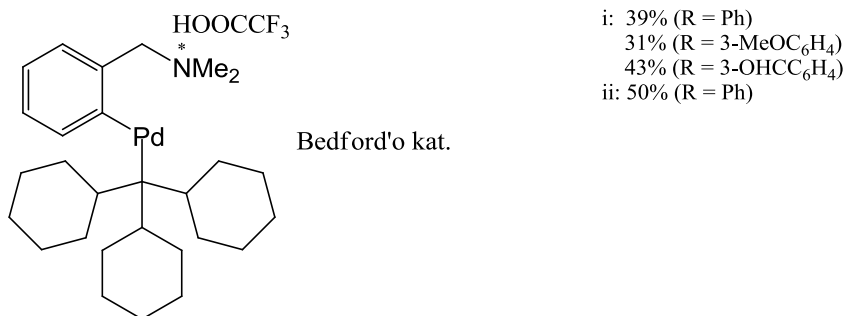
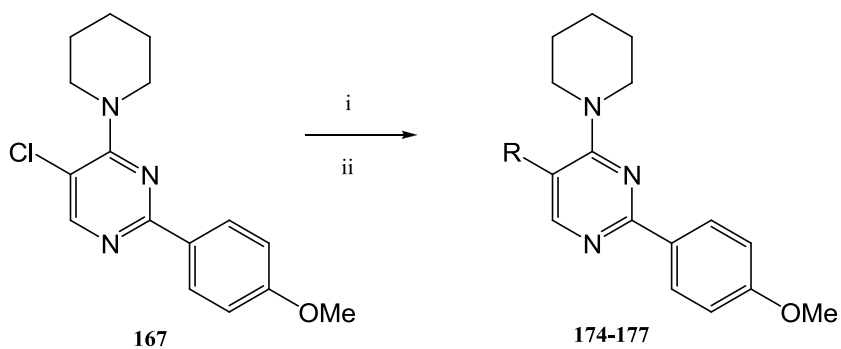
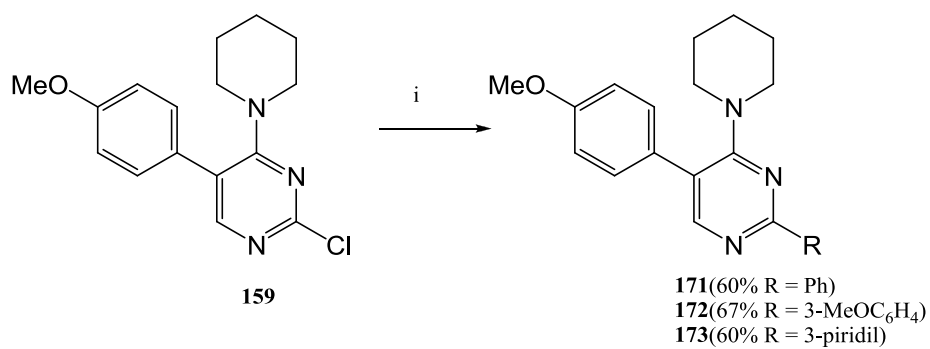
39 schema.



i : 0,05 ekv. Pd(PPh₃)₄, 1,5ekv. RB(OH)₂, 2ekv. Na₂CO₃ (sk.), DME, Δ

Iš sėkmingai susintetintų (4-metoksifenil)pakeistų 2- (**159**) arba 5-chlorpirimidino (**167**) darinių buvo nuspręsta susintetinti tripakeistus pirimidinus (**171-177**). Šiuo atveju geriausios išeigos gaunamos naudojant *Bedford*'o katalizatorių (42 schema):

42 schema.



i: 0,05 ekv. Bedfordo kat., 3 ekv. RB(OH)₂, 2 ekv. Na₂CO₃ (sk.), DME, Δ.

ii: 0,05 ekv. Bedfordo kat., 3 ekv. RB(OH)₂, 2 ekv. Na₂CO₃ (sk.), DME, 145 °C.

2. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

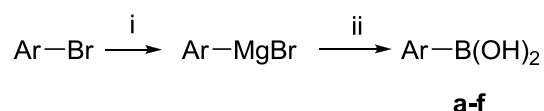
Kaip jau buvo minėta, vienas iš šio darbo tikslų - susintetinti nelinijinius „žvaigždės“ ir/arba „banano“ formos pirimidino darinius, turinčius savo sudėtyje π -konjuguotus aromatinius žiedus. Vienas iš efektyviausių C-C ryšio sudarymo tarp aromatinių ir heteroaromatinių žiedų metodų yra *Suzuki* reakcija [34, 35]. Nors reakcija labai priklauso nuo daugelio faktorių (katalizatoriaus, ligando, substrato, bazės, tirpiklio prigimties ir t.t.), tačiau, suradus tinkamas sąlygas, ji dažnai duoda gerus rezultatus. Taigi, *Suzuki* reakcijos tyrimams ir pirimidino oligoarilenų sintezei, buvo susintetinta keletas arilborono rūgščių ir chlorpirimidino darinių.

2.1. Pradinių junginių sintezė

2.1.2 Arilborono rūgščių sintezė

Borono rūgščių sintezės būdų nėra daug. Populiarus būdas alkil- ir arilborono rūgštims gauti yra reakcijų seka, pagal kurią atitinkami halogenidai paverčiami organiniais ličio junginiais, kurie reakcijoje su trialkilboratais sudaro atitinkamus borono rūgščių esterius. Pastarieji nesunkiai yra hidrolizuojami iki atitinkamų alkil- ar arilborono rūgščių [39]. Paprastesnėms borono rūgštims gauti galima naudoti alkil- arba arilmagnio organinius junginius, kurie taip pat reaguoja su trialkilboratais [11]. Reikalingi ganėtinai dideli kiekiai pradinių junginių, todėl šiame darbe buvo nuspręsta pabandyti susintetinti reikiamas arilborono rūgštis, tarpiniais junginiais naudojant paprasčiau sintetinamus Grinjaro reagentus (1 schema):

1 schema.

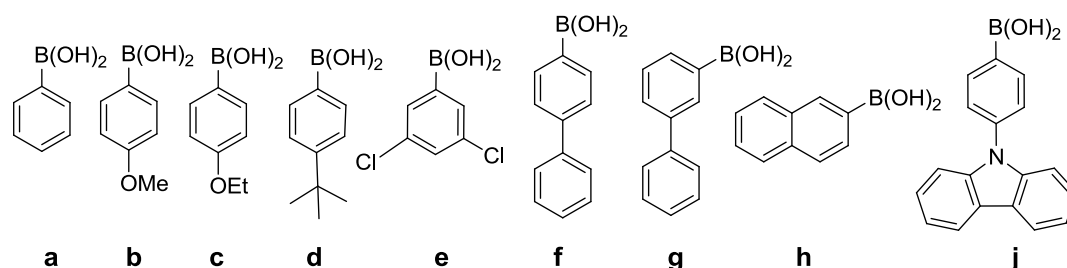


i: Mg, THF, Δ .

ii: 1) B(OMe)₃, -60 ...-70°C, THF; 2) H₂SO₄, H₂O.

Antroje stadijoje reakcija atliekama žemoje temperatūroje $-60^{\circ} \div -70^{\circ}\text{C}$. Gautas arilborono rūgštis esteris yra hidrolizuojamas sieros arba druskos rūgščių tirpalais. Susintintų borono rūgščių kiekiai buvo nuo 20 g iki 300 g.

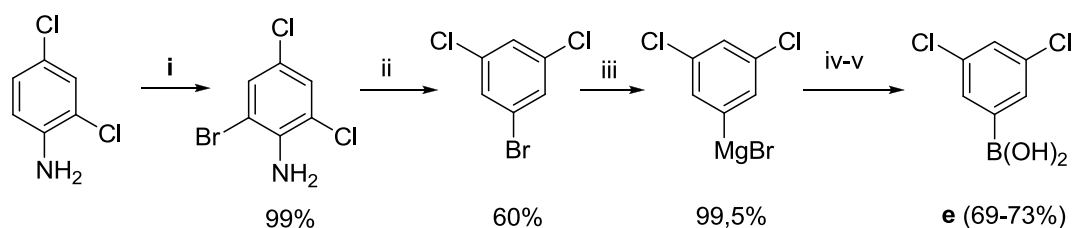
Naudojant šį metodą, geromis išėigomis buvo susintintos arilborono rūgštys **c**, **e-j** (1 paveikslas). Reikalingus sintezei arilhalogenidus buvo tikslinga sintetinti iš paprastų, nebrangių ir prieinamų reagentų. Kiekvienos arilborono rūgštis sintezė trumpai aptariama atskirai. Borono rūgštys **a**, **b**, **d** buvo komerciškai prieinamos.



1 paveikslas. Arilborono rūgštys **a-j**

3,5-Dichlorfenilborono rūgštis (**e**) sintezė buvo atlikta pradiniu junginiu naudojant 2,4-dichloraniliną (2 schema). Brominant 2,4-dichloraniliną acto rūgštyje, gautas 2-brom-4,6-dichloranilinas 99% išėiga [40]. 2-Brom-4,6-dichloranilino deaminimas atliktas per tarpinę diazonio druską [41], ją skaidant 2-propanoliu. Iš 3,5-dichlorbrombenzeno buvo gaminamas Grignard'o reagentas, kurį paveikus trimetilboratu, gaunamas borono rūgštis esteris. Esterį suskaidžius sieros rūgštimi, 69-73% išėiga buvo išskirta 3,5-dichlorfenilborono rūgštis (**e**):

2 schema.



i: Br₂, AcOH, 0-30 °C.

ii: NaNO₂, H₂SO₄, 2-PrOH, 70 °C.

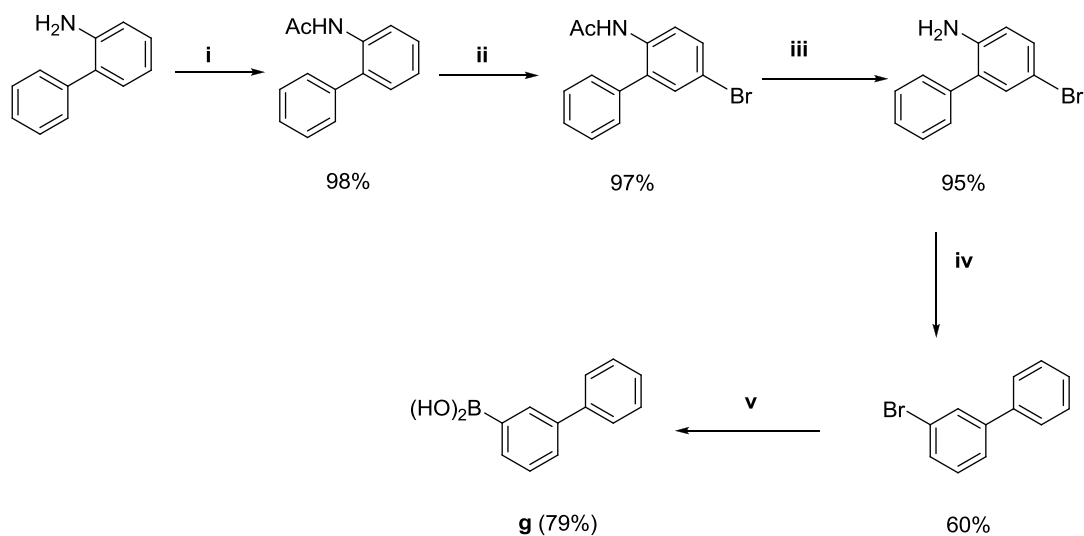
iii: Mg, THF, Δ.

iv: B(OMe)₃, -70 °C.

v: H₂SO₄, 69-73%.

3-Bifenilborono rūgštis (**g**) buvo sintetinama, naudojant 3,5-dichlorfenilborono rūgšties sintezės metodologiją, t.y., siekiant įvesti bromo atomą į reikiamą bifenilo padėtį, buvo vėlgi panaudota amino grupė, kaip aktyvuojanti substratą ir elektrofilus kreipianti į *o*, *p* – padėtis grupė. Taigi, borono rūgščiai **g** sintetinti pradiniu junginiu buvo pasirinktas 2-aminobifenilas (3 schema). Acilinant 2-aminobifenilą acto rūgšties anhidridu acto rūgštyje, 98% išeiga gautas *N*-acetil-2-aminobifenilas [42]. Acetildarinys toliau brominamas bromu acto rūgštyje, susidarant 2-*N*-acetilamino-5-brombifenilui 97% išeiga. Brominto junginio rūgštinė hidrolizė acto rūgštyje, esant konc. druskos rūgšties, vyko praktiškai kiekybiškai, ir 2-amino-5-brombifenilas buvo išskirtas 95% išeiga (3 schema). Gautas aminodariny deaminintas atitinkamos diazonio druskos reakcija su 2-propanoliu [43]. Iš gauto brombifenilo borono rūgšties **e** [44] sintezės sąlygomis per organinį magnio junginį 79 % išeiga susintetinta 3-bifenilborono rūgštis (**g**) (3 schema). Šios borono rūgšties sintezei naudojant BuLi išeiga siekia 43-73% [45]:

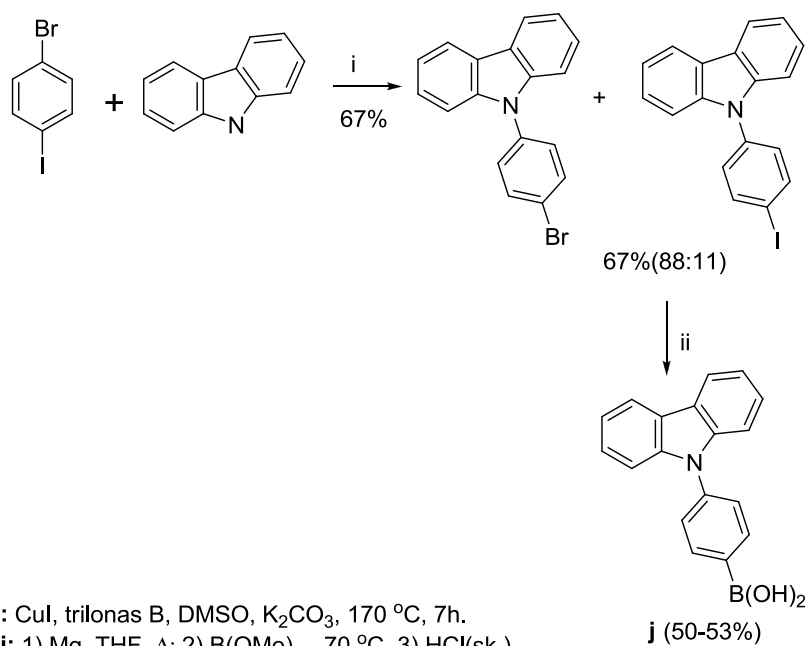
3 schema.



i: Ac_2O , AcOH ; ii: Br_2 , AcOH ; iii: 1) HCl , AcOH , H_2O ; 2) KOH ; iv: 1) H_2SO_4 , NaNO_2 ; 2) 2-PrOH , $70\text{-}80\text{ }^\circ\text{C}$. v: 1) Mg , THF , D ; 2) $\text{B}(\text{OMe})_3$, $-70\text{ }^\circ\text{C}$; 3) H_2SO_4 .

4-Karbazolilfenilborono rūgštis (**j**) buvo sintetinama iš atitinkamo bromido, kuris gaunamas *N*-arilinant karbazolą *p*-bromjodbenzenu dimetilsulfoksido, esant vienvalenčio vario jodido, trilono B ir baze naudojant šviežiai iškaitintą $350\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje bevandenį kalio karbonatą (4 schema). Reakcijoje susidaro jod- ir bromdarinių mišinys santykiu 11:88 (GC-MS duomenimis). Šio halogenidų mišinio išeiga siekė 67%. Naudojant šį mišinį buvo pabandyta pasigaminti organinį magnio junginį, tačiau arilhalogenidų mišinio reakcija su magniu vyko sunkiai. Dalis susidariusio Grignard'o reagento reagavo su arilhalogenidu, susidarant 4,4'-dikarbazolilbifenilui. Tuomet buvo nuspręsta gaminti Grignard'o reagentą, esant reakcijos iniciatoriui 1,2-dibrometanui. Magnio drožlės visą reakcijos laiką buvo papildomai aktyvuojamos, reakcijos konversija siekė 92%, o nepageidaujamo dimero susidarė tik 7%. Toliau gautas reakcijos mišinys sulašinamas į trimetilboratą ir hidrolizuojamas druskos rūgštimi. Borono rūgštis **j** [46], išeiga siekė 50-53%:

4 schema.



4-Bifenilborono (**f**), 4-etoksifenilborono (**c**) bei 2-naftilborono rūgštys (**h**), sintetamos iš atitinkamų 4-bromarenų pagal borono rūgščių **e**, **f**, **j** sintezės metodiką, naudojant Grignard'o reagentus. Arilborono rūgščių išeigos buvo tokios: **c** – 80%, **f** - 80-85%, **h** – 55%. Borono rūgštys **f** ir **h** dažniausiai yra sintetamos naudojant BuLi ir sudėtingesnius boratus, o borono rūgščių **c**, **f**, **h** literatūroje skelbtos išeigos yra atitinkamai 47%, 67%, 70% [47, 49, 50].

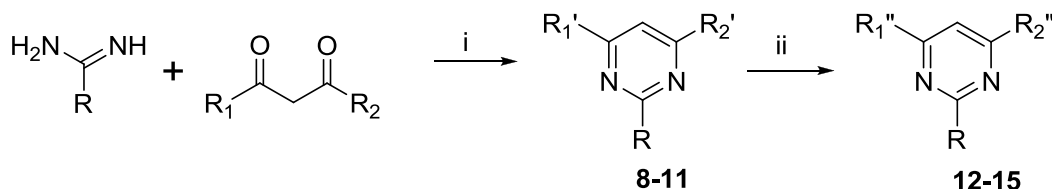
2.1.3 4,6-dichlor- ir 4-chlorpirimidinų sintezė

4,6-Dichlor-2-metilpirimidinas (**1**) [51], 4,6-dichlor-2-metiltiopirimidinas (**2**) [52], 4,6-dichlor-5-cian-2-metiltiopirimidinas (**3**) [53], 4,6-dichlor-5-formil-2-metiltiopirimidinas (**4**) [54], 2-amino-4,6-dichlor-5-formilpirimidinas (**5**) [55], 2-amino-4,6-dichlorpirimidinas (**6**) [56], 4,6-dichlor-5-nitropirimidinas(**7**) [57] buvo susintetinti iš atitinkamų 4,6-dihidroksipirimidinų pagal literatūroje aprašytas metodikas.

Kiti 2-pakeisti-4,6-dichlor- ir 4-chlor-6-metilpirimidinai buvo susintetinti kondensuojant atitinkamą 1,3-dikarbonilinį junginį su amidiniais, esant natrio

metoksido ir vėliau chlorinant susidariusius hidroksipirimidinus fosforilchloridu (5 schema, 1 lentelė):

5 schema.



i: NaOMe, MeOH, 6-12 val, Δ.

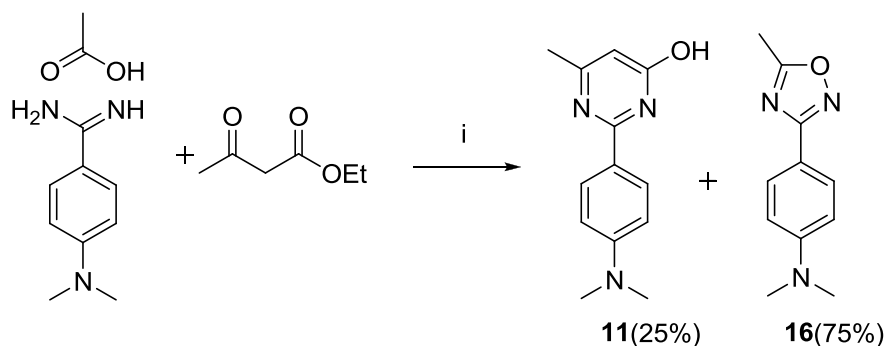
ii: POCl₃, 4-8 val, Δ.

1 lentelė. Hidroksipirimidinių **8-11** ir chlorpirimidinių **12-15** sintezės duomenys

Nė	R	R ₁	R ₂	R ₁ '	R ₂ '	Išeiga, %	Nė	R ₁ ''	R ₂ ''	Išeiga, %
8	4-EtC ₆ H ₄	OMe	OMe	OH	OH	86	12	Cl	Cl	78
9	4-Me ₂ NC ₆ H ₄	OMe	OMe	OH	OH	26	13	Cl	Cl	70
10	4-EtC ₆ H ₄	OMe	Me	OH	Me	70	14	Cl	Me	60
11	4-Me ₂ NC ₆ H ₄	OMe	Me	OH	Me	25	15	Cl	Me	76

Junginių **1**, **8** sintezei buvo naudojami atitinkamų amidinų hidrochloridai. 2-[(4-*N,N*-dimetilamino)fenil]-4-metil-6-pirimidono (**11**) sintezėje buvo panaudotas 4-(*N,N*-dimetilamino)fenilamidino acetatas. Reakcijoje 75% išeiga netikėtai susidarė *N,N*-dimetil-4-(5-metil-1,2,4-oksadiazol-3-il)anilinas (**16**) [58]. Tikslinio produkto buvo išskirta tik 25% (6 schema):

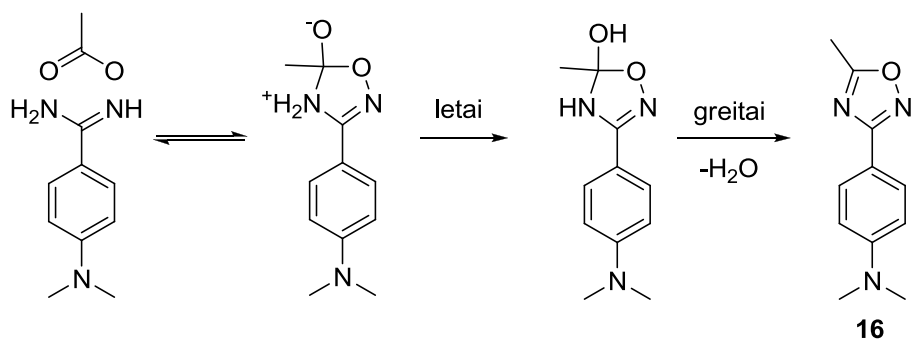
6 schema.



i: NaOMe, MeOH, 20val., Δ.

Atidžiau panagrinėjus literatūrą, buvo rasta duomenų, kad amidino acetatas šarminėje terpėje kondensuojasi į atitinkamą 1,2,4-oksadiazolą [58] (7 schema):

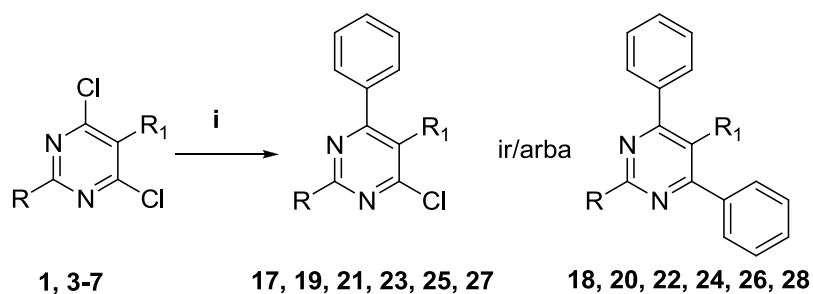
7 schema.



2.2. 2-ir/ar 5-dipakeistų-4,6-dichlorpirimidinų (1, 3-7) Suzuki reakcijos su arilborono rūgštimis tyrimas

Suzuki kryžminio jungimo reakcijos tyrimui buvo pasirinkti 4,6-dichlorpirimidinai (1, 3-7), turintys 2-oje ir/arba 5-oje žiedo padėtyse metil-, metiltio-, amino-, nitro-, cian- ir formilgrupes (8 schema):

8 schema.



i: $C_6H_5B(OH)_2$, baze, katalizatorius, tirpiklis, reakcijos temperatūra.

1: R=Me, R_1 =H; 3: R=SMe, R_1 =CN; 4: R=SMe, R_1 =CHO;

5: R= NH_2 , R_1 =CHO; 6: R= NH_2 , R_1 =H; 7: R=H, R_1 = NO_2 .

2 lentelė. 2- ir/ar 5-dipakeistų-4,6-dichlorpirimidinų (**1**, **3-7**) *Suzuki* reakcijos su arilborono rūgštimis tyrimas.

Band.	Junginys	PhB(OH) ₂ ekv.	Katalizatorius/ ligandas	Bazė/ tirpiklis	kamb. temp. °C/ laikas. val.	Produkto Išeiga, %
1	3	1.08	Pd(OAc) ₂ /PPh ₃	Na ₂ CO ₃ / H ₂ O/THF	Δ/35 val.	3
2	3	1.08	Pd(OAc) ₂ /PPh ₃	Cs ₂ CO ₃ / H ₂ O /THF	Δ/33val.	19+20 (pėdsakai)**
3	3	1.08	Pd ₂ (dba) ₃ /PPh ₃	Cs ₂ CO ₃ / H ₂ O /THF	Δ/28 val.	19:20=1:3* *
4	3	2.16	Pd(OAc) ₂ /PPh ₃	Cs ₂ CO ₃ /H ₂ O /THF	Δ/11 val.	20(29%)
5	3	1.08	Pd(OAc) ₂ /PPh ₃	K ₃ PO ₄ /dioksanas	70°C /25 val.	19(26%)
6	3	2.16	Pd(OAc) ₂ /PPh ₃	K ₃ PO ₄ /dioksanas	Δ/2.7 val.	20(51%)
7	4	1.08	Pd(OAc) ₂ /PPh ₃	K ₃ PO ₄ /dioksanas	70°C /35 val.	21 (34%)
8	4	1.08	Pd ₂ (dba) ₃ /PPh ₃	K ₃ PO ₄ /dioksanas	k.t./72 val.	21(42%)
9	4	2.16	Pd(OAc) ₂ /PPh ₃	K ₃ PO ₄ /dioksanas	Δ/2,75 val.	22(62%)
10	5	2.16	Pd(OAc) ₂ /PPh ₃	K ₃ PO ₄ /dioksanas	Δ/13 val.	24(68%)
11	5	2.16	Pd(OAc) ₂ /dppb	K ₃ PO ₄ /dioksanas	Δ/3 val.	5
12	5	2.16	Pd(OAc) ₂ /P(o- tolil) ₃	K ₃ PO ₄ /dioksanas	Δ/13 val.	5
13	5	2.16	Pd(OAc) ₂ /(2- biph)PCy ₂	K ₃ PO ₄ /dioksanas	Δ/5 val.	Išskirtas 5
14	5	2.16	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	K ₃ PO ₄ /dioksanas	Δ/7 val.	24(85%)
15	6	2.16	Pd(OAc) ₂ /PPh ₃	K ₃ PO ₄ /dioksanas	Δ/25 val.	26(59%)***
16	6	2.16	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	K ₃ PO ₃ /dioksanas	Δ/3.5 val.	26(51%)
17	1	2.16	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	K ₃ PO ₄ /dioksanas	Δ/3 val.	18(75%)***
18	7	2.16	Pd(OAc) ₂ /PPh ₃	K ₃ PO ₄ /dioksanas	Δ/2 val.	28(21%)

* Išeigos pateiktos po gryninimo chromatografine kolonėle.

** Nustatyta ¹H BMR spektroskopijos pagalba.

*** Junginių **23**, **27** [59, 60], kurie buvo sintetinami pradiniais junginiais, naudojant akrilo rūgšties darinius.

Pirmiausia buvo ištirta junginių **1**, **3-7** reakcija su fenilborono rūgštimi. Pradžioje junginys **3** buvo veikiamas nedideliu fenilborono rūgšties pertekliumi, katalitine sistema naudojant Pd(OAc)₂/PPh₃/Na₂CO₃ (1M vandeninis tirpalas). Nustatyta, kad virinant reakcijos mišinį THF tirpale, junginys **3** labai lėtai reaguoja ir susidaro sudėtingas produktų mišinys (1 bandymas). Panašus rezultatas buvo gautas ir baze naudojant cezio karbonatą.

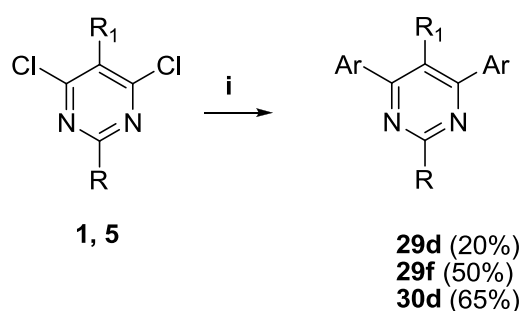
Pakeitus $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ dibenzilidenacetono paladžiu norimo rezultato taip pat nepavyko gauti. Susidarė mono- ir diarilinto produktų **19** ir **20** mišinys santykiu 1:3 (^1H BMR duomenys) (2 lentelė, 3 bandymas). Reikia pažymėti, kad nors reakcijoje ir buvo naudotas ekvivalentinis fenilborono rūgštis kiekis, junginio **3** kryžminio jungimo reakcijoje susidarydavo diarildarinys (2 lentelė, 2, 3 bandymai). Padidinus fenilborono rūgštis kiekį iki 2,16 ekv., buvo išskirtas junginys **20** nedidele 29% išeiga (4 bandymas). Reakcijos metu buvo stebimas ir kitų junginių susidarymas, tačiau išskirti jų nepavyko. Kitų junginių susidarymas ir maža junginio **20** išeiga galėjo būti sąlygota kelių priežasčių. Yra žinoma, kad chloro grupės pirimidino žiedo 4-oje ir 6-oje padėtyse yra gana aktyvios reakcijose su įvairiais nukleofilais [61-64]. Esant reakcijos mišinyje vandens, gali vykti ne tik pašalinės dehalogeninimo, homojungimo reakcijos, dažnai lydinčios *Suzuki* reakciją, bet ir chloro grupių hidrolizės reakcijos. Dėl šios priežasties tolimesniame tyrime nusprendėme baze ir tirpikliu naudoti bevandenį kalio fosfatą ir bevandenį dioksaną. Atlikus pirimidino **3** reakciją su 1,08 ekv. fenilborono rūgštis dioksane, esant $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3/\text{K}_3\text{PO}_4$, buvo gautas reakcijos produktų mišinys, iš kurio junginį **19** pavyko išskirti tik 26% išeiga (5 bandymas). Padidinus borono rūgštis kiekį iki 2.16 ekv. ir naudojant ta pačią katalitinę sistemą susidarė 4,6-difenilpirimidinas **20** (išeiga 51%) (6 bandymas). Reaguojant 4,6-dichlor-5-formil-2-metiltiopirimidinui (**4**) [65] su 1.08 ekv. fenilborono rūgštis, esant katalitinei sistemai $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3/\text{K}_3\text{PO}_4$ dioksane 70 °C temperatūroje, 6-chlor-5-formil-4-fenil-2-metiltiopirimidinas (**21**) susidarė 34% išeiga (7 bandymas). Šiek tiek geresnis rezultatas buvo gautas naudojant $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ir reakciją atliekant kambario temperatūroje. Junginys **21** išskirtas 42% išeiga (8 bandymas). Padidinus borono rūgštis kiekį dvigubai iki 2.16 ekv. ir reakciją vykdant dioksano virimo temperatūroje 4,6-difenilpirimidinas **22** susidarė 62% išeiga (9 bandymas).

Pirimidino dariniai **5** ir **6** [66, 67], turintys stiprią elektronodonorinę aminogrupę 2-oje pirimidino padėtyje, ir galintys sudaryti kompleksus su Pd(0) [15], reagavo su fenilborono rūgštimi aukštesnėje temperatūroje. To

priežastimi gali būti ir sumažintas dėl aminogrupės elektroninio efekto chloro grupių reakingumas. Abiejų substratų **5** ir **6** reakcijose su 1.08 ekv. fenilborono rūgštimi vyko konkuruojančios reakcijos, ko pasekoje junginiai **23**, **25** nebuvo išskirti. Padidinus fenilborono rūgšties kiekį iki 2.16 ekv. susidarė junginiai **24**, **26** su atitinkamomis 68% ir 59% išeigomis (10, 15 bandymai). Siekiant padidinti produktų išeigas, buvo nuspręsta panaudoti elektronais turtingesnius ir erdviškai labiau ekranuotus ligandus - tri(o-tolil)fosfiną (P(o-tol)₃) ir 2-(1,1'-bifenil)dicikloheksilfosfiną (2-bPh)Pcy₂) bei bidentatinį ligandą - 1,4-ditriphenilfosfinobutaną (dppb). Paaiškėjo, kad reakcijos nevyko (13 bandymas) arba vyko susidarant neatskiriamausiems produktų mišiniams (11, 12 bandymai). Kai kuriais atvejais geresni rezultatai buvo gauti, vietoj Pd(OAc)₂ katalizatoriaus naudojant Pd(PPh₃)₂Cl₂ (bandymas 11 ir 14). Be to, naudojant Pd(PPh₃)₂Cl₂ nėra būtina pridėti papildomo trifenilfosfino kiekio. Šiomis sąlygomis pirimidinui **1** reaguojant su 2.16 ekv. borono rūgšties, katalizatoriumi naudojant Pd(PPh₃)₂Cl₂ išskirtas junginys **18** (17 bandymas) 75% išeiga. 4,6-Dichlor-5-nitropirimidino (**7**) [68] reakcija su fenilborono rūgštimi vyko nevienareikšmiškai. Nitrogrupė, pasižyminti elektronoakceptorinėmis savybėmis, aktyvuoja chloratomus pirimidino žiede, to pasekoje dominuojančiomis tampa pašalinės reakcijos. Po 2 valandų reakcijos mišinyje junginio **7** jau nebebuvo (plonasluoksnės chromatografijos duomenimis). Tačiau norimą junginį - 4,6-difenil-5-nitropirimidiną (**28**) pavyko išskirti tik 21% išeiga (18 bandymas).

Atlikus 4,6-dichlorpirimidinų **1,3-7** su fenilborono rūgštimi reakciją, buvo nuspręsta atlikti ir 4,6-dichlorpirimidinų **1**, **5** reakcijas su kitomis arilborono rūgštimis – **d**, **e**, **f**:

9 schema.



i: 2.16 ekv. Ar-B(OH)₂, 2.5 mol% Pd(PPh₃)₂Cl₂, 6.2 ekv. K₃PO₄, 1,4-dioksanas, argonas, D
29d: R = NH₂, R₁ = CHO, Ar = 4- tret-butilfenil; **29f:** R = NH₂, R₁ = CHO, Ar = 4-bifenil;
30d: R = Me, R₁ = H, Ar = 4- tret-butilfenil.

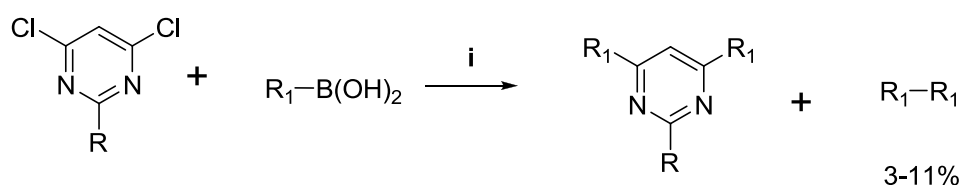
Katalizatoriumi naudojant Pd(PPh₃)₂Cl₂, atitinkami 4,6-diarilpirimidinai **29f**, **30d** buvo gauti atitinkamai 50 ir 65% išeigomis (9 Schema).

Apibendrinant gautus rezultatus galima konstatuoti, kad 6-aril-4-chlorpirimidinų, turinčių įvairius pakaitus 2-oje ir 5-oje pirimidino žiedo padėtyse, reakcija vyksta susidarant mono- ir diarilpirimidinams. 4,6-Dichlorpirimidinų *Suzuki* reakcija su dvigubu arilborono rūgščių kiekiu, esant Pd(OAc)₂/PPh₃/K₃PO₄ arba Pd(PPh₃)₂Cl₂/K₃PO₄ katalitinėms sistemoms, vyksta susidarant atitinkamiems 2- ir/arba 5-pakeistiems 4,6-diarilpirimidinams.

2.3 2-Pakeistų 4,6-diarilpirimidinų sintezė

Atlikus anksčiau pateiktą reakcijos sąlygų tyrimą, kitų 4,6-diarilpirimidinų, turinčių labiau išplėstą π -konjuguotą sistemą, sintezei buvo nuspręsta katalizatoriumi naudoti Pd(PPh₃)₂Cl₂ ir reakcijas atlikti dioksane, baze naudojant bev. K₃PO₄. Dėl susidarančių homojungimo reakcijos produktų atitinkamos arilborono rūgšties buvo imamas nedidelis perteklius (10 schema, 3 lentelė):

10 schema.



1, 2, 12, 13

30-32(c, e-j), 33c, 33f, 33j

i: Pd(PPh₃)₂Cl₂, Ar, K₃PO₄, 1,4-dioksanas, Δ.

3 lentelė. 2-pakeistų 4,6-diarilpirimidinų **30-32(c, e-j), 33c, f, j** sintezės duomenys.

Jung.	R ₁	c*	e*	f*	g*	h*	j*
	R						
30	Me	60%	50%	82%	13%	30%	55%
31	4- EtC ₆ H ₄	65%	53%	91%	43%	25%	76%
32	4- NMe ₂ C ₆ H ₄	25%	64%	42%	30%	49%	64%
33	SMe	60%	-	60%	-	-	51%

* **c)** 4-etoksifenil, **e)** 3,5-dichlorfenil, **f)** 4-biPh, **g)** 3-biPh, **h)** 2-naftil, **j)** 4-(N-karbazolil)fenil.

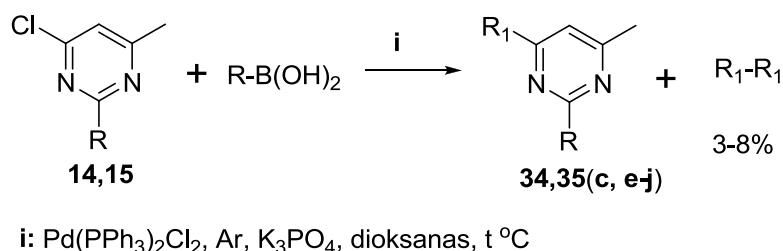
Visiška 4,6-dichlorpirimidinų **30, 32, 33(c, e, f, j)** konversija, priklausoma nuo substrato ir arilborono rūgščių prigimties, ir pasiekta 4-11 val. laikotarpyje. Daugelio atliktų Suzuki reakcijų produktų išeigos yra vidutinės. Tik reakcijų su 3-bifenil- ir 2-naftilborono rūgštimis išeigos nėra didelės ir siekė 13-49% (3 lentelė). To priežastimi gali būti borono rūgščių erdviniai trukdymai bei sudėtingas jų atskyrimas nuo atitinkamų homojungimo reakcijos produktų kolonėlinės chromatografijos būdu.

2.4 4-Aril-6-metil-2-pakeistų pirimidinų **34, 35(c, e-j)** sintezė

Siekiant įvertinti oligoarileninių grupių padėties pirimidino žiede įtaką pirimidino oligoarilenų fotofizikinėms savybėms buvo nuspręsta susintetinti 2,4-diaril-6-metilpirimidinus. Norimi junginiai buvo sintetinti dviem keliais. 2,4-Diaril-6-metilpirimidinai **34, 35(c, e-j)**, turintys 2-oje padėtyje (4-etilfenil)- (**14**) ir (4-dimetilaminofenil)grupės (**15**) buvo gauti atitinkamų 2-aril-4-chlor-

6-metilpirimidinų **14**, **15** (11 schema) *Suzuki* reakcija su arilborono rūgštimis. Reakcijos buvo atliekamos virinant dioksane ir naudojant 2 mol% Pd(PPh₃)Cl₂, 1.2 ekv. atitinkamos arilborono rūgšties bei bazę - kalio fosfatą. Pastebėta, kad šios reakcijos metu taipogi susidaro pašalinis borono rūgšties homojungimo reakcijos produktas:

11 schema.



4 lentelė. Junginių **34**, **35(c, e-j)** sintezės duomenys

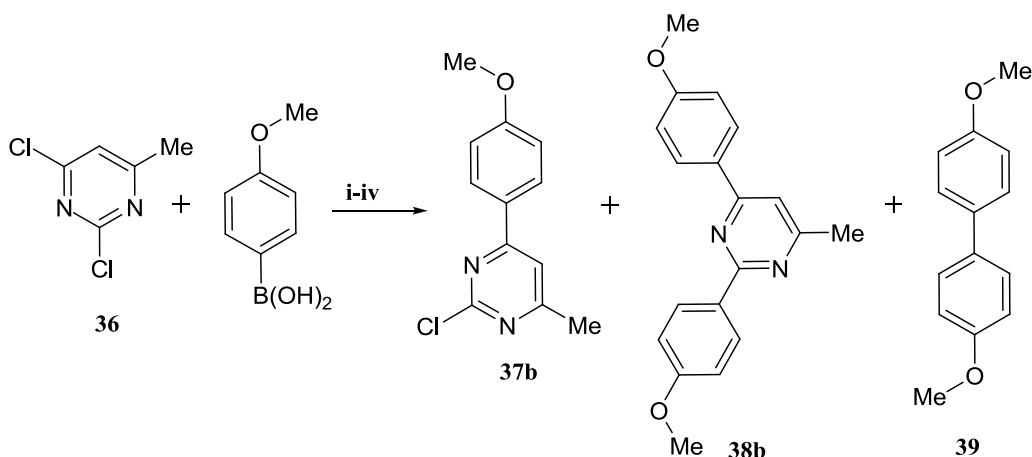
Jung.	R ₁	c*	e*	f*	g*	h*	j*
	R						
34	4-EtC ₆ H ₄	78%	72%	58%	24%	70%	17%
35	4-NMe ₂ C ₆ H ₄	75%	34%	93%	36%	70%	23%

*c) 4-etoksifenil, e) 3,5-dichlorfenil, f) 4-biPh, g) 3-biPh, h) 2-naftil, j) 4-(N-karbazolil)fenil.

Kitų 2,4-diaril-6-metilpirimidinų sintezei pradiniu junginiu buvo pasirinktas 2,4-dichlor-6-metilpirimidinas (**36**). Literatūrinėje šio darbo dalyje pateikti duomenys byloja, kad *Suzuki* reakcijoje 4-oji pirimidino žiedo padėtis yra reaktingesnė už antrąją. Taigi, parinkus reakcijos sąlygas, galima selektyviai atlikti kryžminio jungimo reakciją 4-oje pirimidino padėtyje. Tam buvo pasinaudota literatūroje [19] aprašyta metodika. *Suzuki* reakcija buvo atliekama dioksane, imant 1,2 ekv. 4-metoksifenilborono rūgšties ir katalizatoriumi naudojant paladžio(II) acetatą, ligandu - trifenilfosfiną. Baze buvo naudojamas natrio karbonato vandeninis tirpalas. Gauti rezultatai parodė, kad reakcijos metu susidaro junginių **37b** ir **38b** mišinys santykiu 73:27 bei borono rūgšties homojungimo reakcijos produktas, kurio išeiga siekė 4% (12

schema, i sąlygos). Junginių **37b** ir **38b** nei frakcinės kristalizacijos, nei kolonelinės chromatografijos metodais atskirti nepavyko. Tuomet buvo padidintas borono rūgšties kiekis ir reakcijos laikas prailgintas nuo 3,5 iki 6,5 val. Šiomis sąlygomis kryžminio 2-chlor-4-(4-metoksifenil)-6-metilpirimidino (**37b**) išeiga siekė 40% (12 schema, ii sąlygos). Pastebėta, kad reakcijos metu mišinį virinant, o ne šildant 70 °C temperatūroje, reakcijos išeiga pagerėja. Sumažinus natrio karbonato kiekį dvigubai bei prailginus reakcijos laiką iki 11 valandų, monopakeisto junginio **37b** išeigą pavyko padidinti iki 48% (12 schema, iii sąlygos). Vietoj natrio karbonato vandeninio tirpalo naudojant kalio fosfato monohidratą buvo išskirtas mono- ir dipakeistų produktų mišinys bei borono rūgšties homokopuliavimo produktas. Pageidaujamas monopakeistas junginys **37b** buvo išskirtas tik 4% išeiga (12 schema, iv sąlygos):

12 schema.



i: 1,2 ekv. $4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{B(OH)}_2$, 5 mol% Pd(OAc)_2 , 10 mol% PPh_3 , 2,9 ml Na_2CO_3 , 3,5 val., 1,4-dioksanas, 70 °C, Ar; **37b** ir **38b** mišinys (73:27), **39** (4%).

ii: 2,4 ekv. $4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{B(OH)}_2$, 5 mol% Pd(OAc)_2 , 10 mol% PPh_3 , 2,9 ml Na_2CO_3 , 6,5 val., 1,4-dioksanas, Δ , Ar; **37b** (40%), **39** (3%).

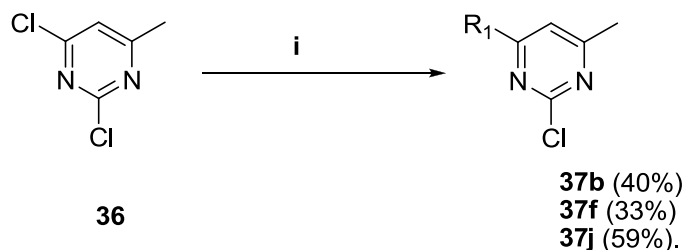
iii: 1,2 ekv. $4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{B(OH)}_2$, 5 mol% Pd(OAc)_2 , 10 mol% PPh_3 , 1,8 ml Na_2CO_3 , 11 val., 1,4-dioksanas, 70 °C, Ar. **37b** (48%), **39** (pėdsakai).

iv: 1,2 ekv. $4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{B(OH)}_2$, 5 mol% Pd(OAc)_2 , 10 mol% PPh_3 , 2,9 ml $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 3 val. 40 min., 1,4-dioksanas, 70 °C, Ar. **37b** (4%), **39** (7%).

Siekiant į 4-ąją padėtį įvesti 4-bifenil- bei 4-(9-karbazolil)fenilgrupes, junginio **36** Suzuki reakcijoje su atitinkamomis arilborono rūgštimis buvo naudotos sąlygos (12 schema, iii sąlygos), kuriomis junginys **37b** buvo gautas geriausia išeiga. Abiejų reakcijų metu susidarė pageidaujami monoarildariniai. 2-Chlor-

4-(4-metoksifenil)-6-metilpirimidino (**37b**) 4-(bifenil-4-il)-2-chlor-6-metilpirimidino (**37f**), 2-chlor-4-[4-(9*H*-karbazol-9-il)fenil]-6-metilpirimidino (**37j**) išeigos siekė 40%, 33%, 59% (13 schema):

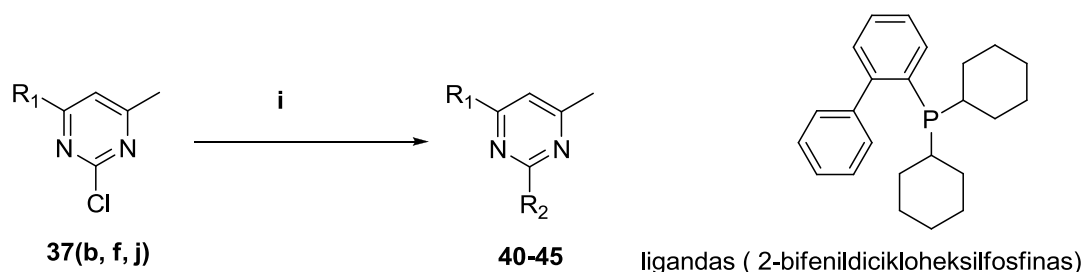
13 schema.



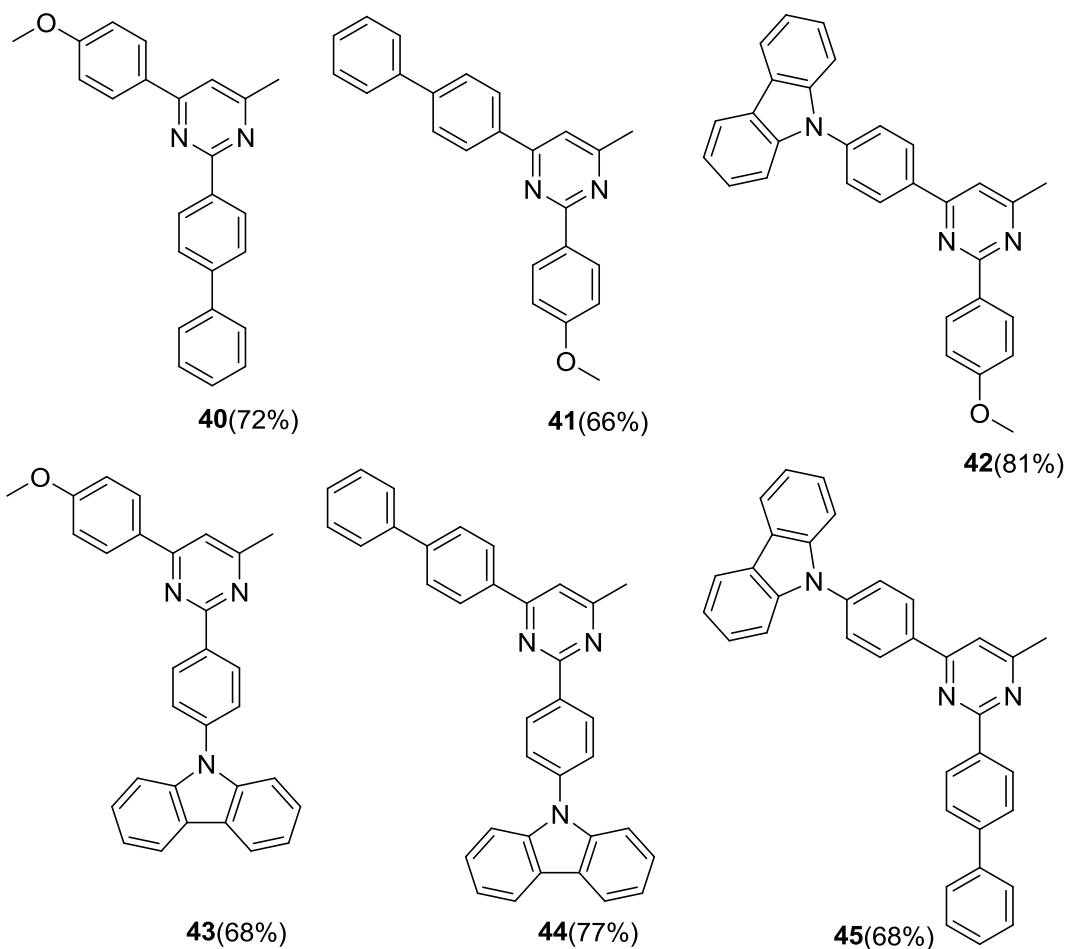
i: 1.2 ekv $R_1\text{-B(OH)}_2$, 5mol% Pd(OAc)_2 , PPh_3 , Na_2CO_3 (vand.)
1,4-dioksanas, 70°C.

Susintetinus 4-aril-2-chlor-6-metilpirimidinus **37(b, f, j)**, toliau buvo siekiama pakeisti arilgrupėmis ir 2-oje pirimidino žiedo padėtyje esantį chloro atomą. Išbandžius junginio **37b** sintezei naudotą katalitinę sistemą – $\text{Pd(OAc)}_2/\text{PPh}_3/\text{vand. Na}_2\text{CO}_3$, nustatyta, kad šiomis sąlygomis 4-aril-2-chlorpirimidinai **37(b, f, j)** nereaguoja su pasirinktomis arilborono rūgštimis. Tuomet buvo nutarta išbandyti sąlygas, kurios buvo naudojamos giminingo heterociklo - pirolo[2,3-*d*]pirimidino - 2-oje padėtyje esančio chloratomo kryžminio jungimo reakcijoje su arilborono rūgštimis, susidarant atitinkamiems 2-arilpirolo[2,3-*d*]pirimidinams [69-71]. Naudojant paladžio acetatą, ligandą - 2-bifenildicikloheksilfosfiną, bazę – K_3PO_4 2,4-diaril-6-metilpirimidinai **40-45** buvo susintetinti geromis 66-81% išeigomis:

14 schema.

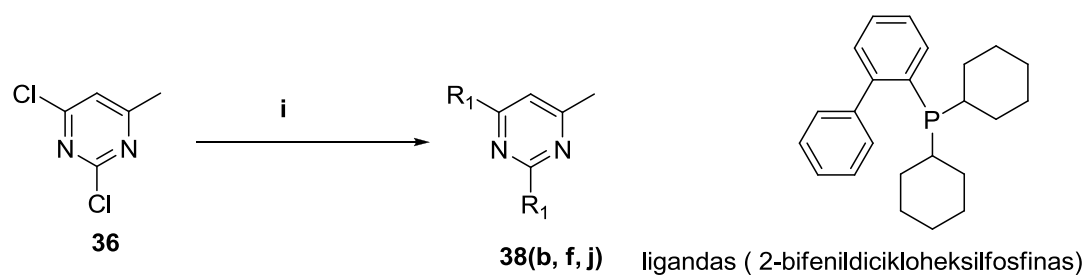


i: 1.2 ekv $R_2\text{-B(OH)}_2$, 2mol% Pd(OAc)_2 , ligandas, Ar, K_3PO_4 , 1,4-dioksanas, Δ .

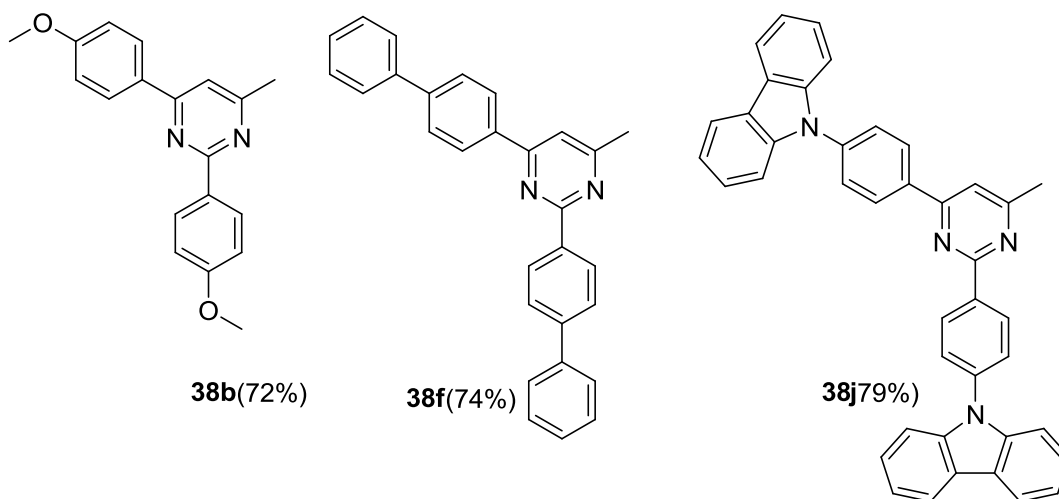


Naudojant tas pačias reakcijos sąlygas, tik arilborono rūgštis imant 2.4 ekv., susintetinti ir atitinkami 2,4-diaril-6-metilpirimidinai **38(b, f, j)**, turintys vienodas arilgrupes 2-oje ir 4-oje pirimidino padėtyse (15 schema):

15 schema.



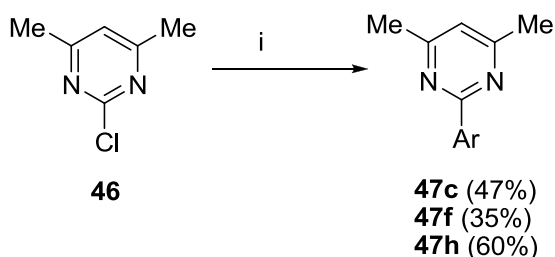
i: 2.4 ekv R_1 -B(OH)₂, 2mol% Pd(OAc)₂, ligandas, Ar, K₃PO₄, dioksanas, D.



2.5. 2-Aril-4,6-dimetilpirimidinų sintezė

2-Aril-4,6-dimetilpirimidinai buvo sintetinami, atliekant 2-chlor-4,6-dimetilpirimidino kryžminio jungimo reakcijas su 4-bifenil (**f**), 4-etoksifenil (**c**), 2-naftilborono (**h**) rūgštimis. Naudojant (16 schemoje) nurodytas salygas, gauti trys 2-aryl-4,6-dimetilpirimidinai **47(c, f, h)**. Reakcijos metu buvo stebimas borono rūgščių dimerizacijos produktų susidarymas. Šie pašaliniai junginiai labai trukdė tikslinio produkto išskyrimui. Dėl šios priežasties galutinės produktų išeigos nėra didelės:

16 schema.



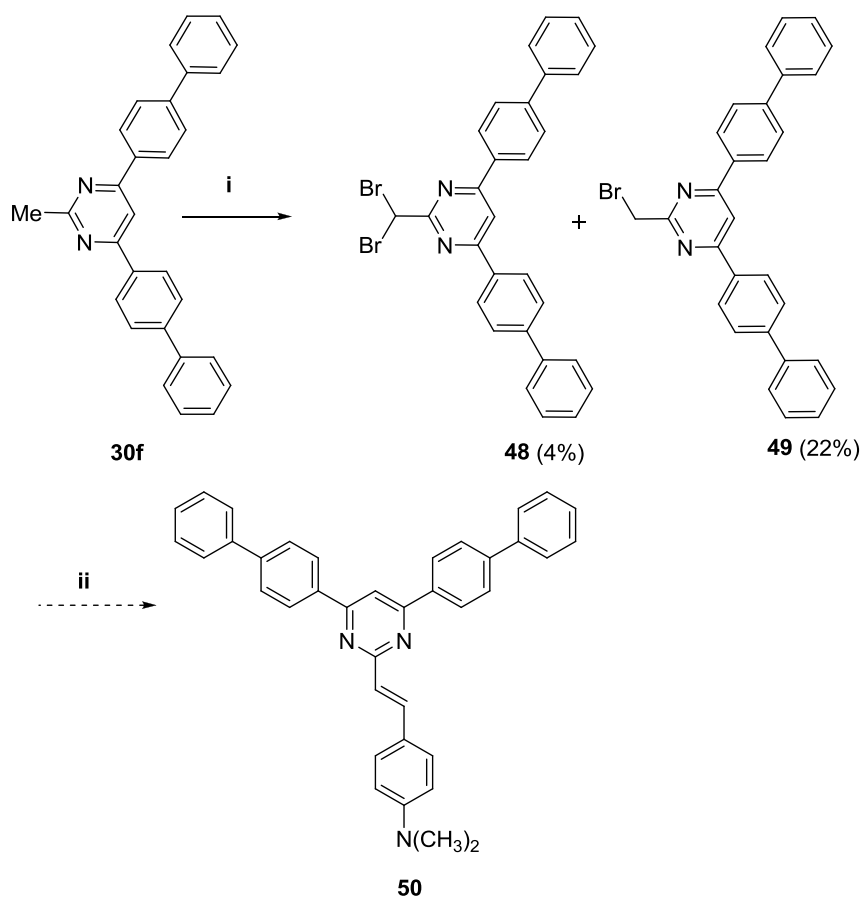
i: 2,5 mol% Pd(PPh₃)₂Cl₂, 1,2 ekv. ArB(OH)₂, Ar, K₃PO₄, 1,4-dioksanas, Δ.

2.6. Stirilpirimidinų sintezės tyrimas

Siekiant susintetinti junginius su išplėsta π -konjuguota sistema, buvo nuspręsta susintetinti atitinkamus 2-stirilpirimidino darinius, pradiniu junginiu naudojant 4,6-di(4-bifenil)-2-metilpirimidiną (**30f**). Tam tikslui buvo išbandyta keletas

tokio tipo junginių sintezės metodų. Vienas metodų *trans*-alkenamams gauti yra *Wittig*'o reakcija. Norint šią reakciją pritaikyti norimų junginių sintezei, buvo pabandyta susintetinti 2-brommetilpirimidino darinį, pasinaudojus literatūroje [32] aprašyta metodika. Atlikus 2-metilpirimidino (**30f**) brominimo reakciją N-bromsukcinimidu, esant AIBN, paaiškėjo, kad susidaro ne tik reikalingas brommetilpirimidinas (**49**), bet ir nepageidaujamas 2-(dibrommetil)pirimidinas (**48**) (17 schema). Susidarę junginiai **48** bei **49** buvo išskirti atitinkamai 4% bei 22% išeiga. Pastebėta, kad prailginus reakcijos laiką nuo 18 iki 24 valandų ir padidinus N-bromsukcinimido ir AIBN kiekį dvigubai, pageidaujamo monobrominto junginio **49** bei nepageidaujamo geminalinio dibromido **48** išeigos siekė atitinkamai 26% bei 9%. Kadangi junginio **49** išeiga buvo nedidelė, panaudoti šį junginį 2-stirilpirimidinų sintezei atrodė netikslinga ir tyrimas šia kryptimi buvo nutrauktas.

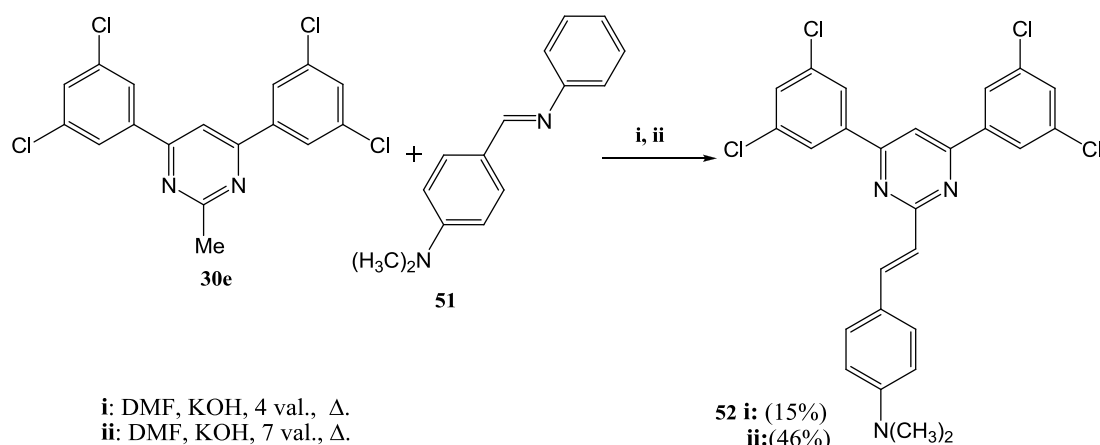
17 schema.



i: NBS, AIBN, CCl₄, 85 °C, 18 val. ii: PPh₃, NaOMe ar NaOBu-t, 4-N,N-dimetilaminobenzaldehidas.

Literatūroje [72] yra aprašyta, kad piridino eilės stirildariniai neblogomis išeigomis gali būti susintetinti atitinkamų metilpiridinų kondensacijos reakcija su aromatiniais aldehidais, esant bazinio katalizatoriaus - piperidino. Buvo nuspręsta panaudoti šį metodą junginio **30f** reakcijoje su 4-*N,N*-dimetilaminobenzaldehidu. Kondensacijos reakcija buvo vykdoma 18 valandų, tačiau norimas junginys **50** taip ir nebuvo gautas. Iš reakcijos mišinio buvo išskirtas pradinis junginys **30f**. Todėl buvo nuspręsta pritaikyti kitą stirildariniams gauti naudojamą metodą – *Siegrist'o* reakciją [73]. Tolimesniems modeliniams tyrimams pasirinktas junginys **30e**. Atlikus kelias 4,6-di(3,5-dichlorfenil)-2-metilpirimidino (**30e**) kondensacijos reakcijas su anksčiau pasigaminta pagal bendrą metodiką [72-75] *Schiff'o* baze **51**, buvo susintetintas junginys (**52**) ir pastebėta, kad, prailginus reakcijos trukmę nuo 4 val. iki 7 val. produkto išeiga padidėjo nuo 15% iki 46 % (18 schema).

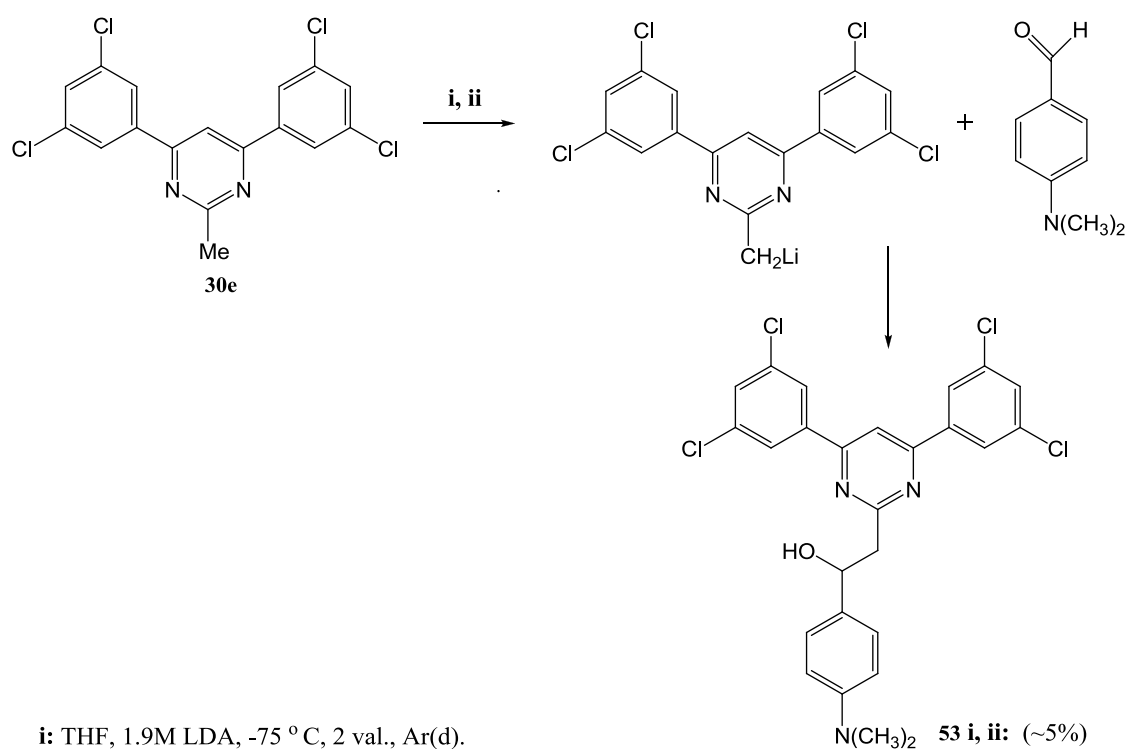
18 schema.



Tačiau visiškos junginio **30e** konversijos dėl vykstančio proceso kai kurių stadijų grįžtamumo pasiekti nepavyko. Tai labai apsunkino junginio **52** gryninimą. Todėl stirildarinį **52** buvo nuspręsta sintetinti per ličio organinį junginį, kuris, kaip stipresnis nukleofilas, lengvai turėtų reaguoti su aromatiniais aldehidais, susidarant atitinkamam alkoholiui **53**. Pastarąjį dehidratavus, gautume norimą 2-stirilpirimidino darinį **52**. 4,6-Bis(3,5-dichlorfenil)-2-metilpirimidinas (**30e**) buvo maišomas vieną valandą -75 °C temperatūroje su nedideliu LDA pertekliumi. Po to, pridėjus 4-*N,N*-

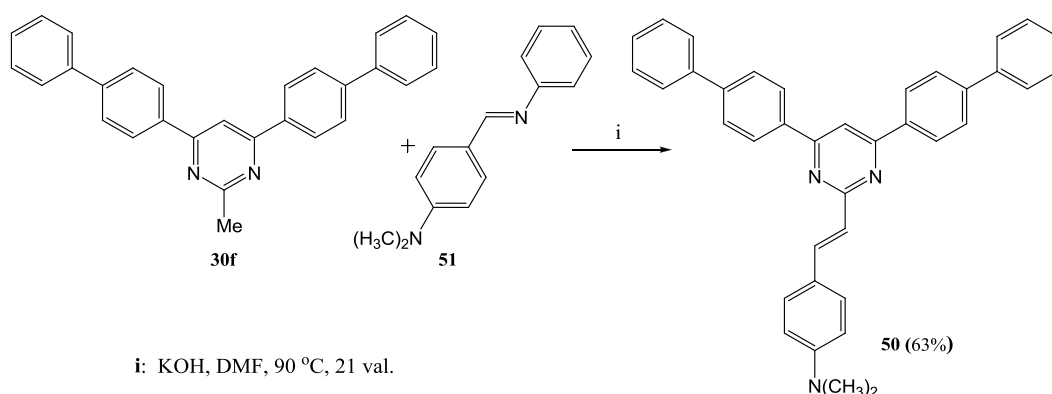
dimetilaminobenzaldehidą, reakcija atliekama kambario temperatūroje. Nežiūrint to, kad ličio metilidas tikrai susidaro (intensyviai žalia reakcijos mišinio spalva), reakcijos produktas buvo išskirtas tik nedidele 5% išeiga. Reikia pažymėti, kad pridėjus aktyvuojančio karbonilgrupę magnio bromido etileterato, kaip ir pirmojo bandymo atveju, pageidaujamo junginio **53** buvo išskirti tik pėdsakai (19 schema).

19 schema.



Taigi, atliktas tyrimas parodė, kad geriausias rezultatas 2-stirilpirimidinų sintezėje buvo gautas panaudojus *Siegrist'o* reakciją. Todėl buvo nuspręsta panaudoti ją ir kitų stirildarinių sintezėje. Atlikus 4,6-bis(4-bifenil)-2-metilpirimidino (**30f**) kondensacijos reakciją su *Schiff'o* baze **51**, buvo susintetintas junginys **50**, kurio išeiga siekė 63% (20 schema).

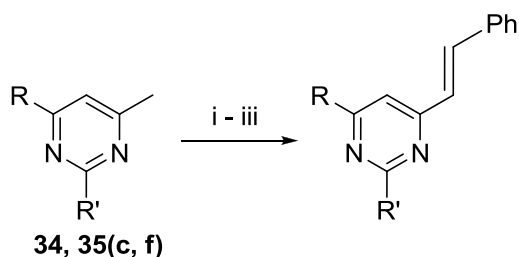
20 schema.



Tačiau, atlikus 4,6-bis[4-(9H-karbazol-9-il)fenil]-2-metilpirimidino (**30j**) kondensacijos reakciją su *Schiff'o* baze (**51**), analogiškėmis reakcijos sąlygomis, pageidaujamo junginio išskirti nepavyko.

Kaip matyti junginių **50**, **52**, **53** sintezė turi šiokių tokių trūkumų: sudėtingas produktų gryninimas, nedidelės išeigos. Buvo nuspręsta atlikti kondensacijos reakcijas, pradiniais junginiais naudojant pirimidinus **34-35(c, f)** (21 schema). Reakcija buvo atliekama tiek rūgštinėmis, tiek šarminėmis sąlygomis. Reakcijos vyko sklandžiai, tačiau išskyrimo metu buvo pastebėta, kad produktai skyla ore.

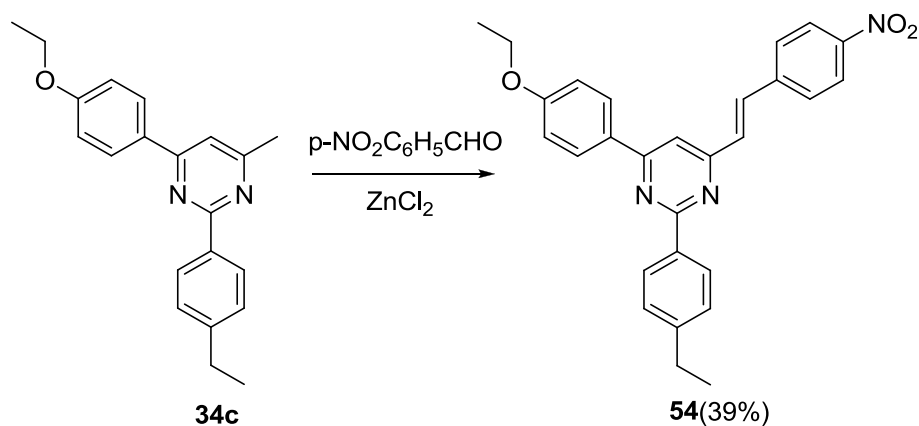
21 schema.



- i: C₆H₅CHO, tetrabutilamoniohidrosulfatas, NaOH, **34c**, **34f**, **35c**, **35f**.
- ii: 4-(CH₃)₂NC₆H₄CH=NC₆H₅, KOH, **34c**.
- iii: C₆H₅CHO, ZnCl₂ bevand., **34c**, **34f**, **35c**, **35f**.
- iv: 4-(CH₃)₂N-C₆H₄CHO, ZnCl₂, **35f**.

Tuomet nusprendėme atlikti junginio **34c** kondensaciją esant rūgštinio katalizatoriaus - bevandenio cinko chlorido, su aldehidu, turinčiu elektronų akceptorinę grupę. Kondensaciją vykdant lydale, buvo susintetintas atitinkamas 4-stirilpirimidinas **54** 39% išeiga:

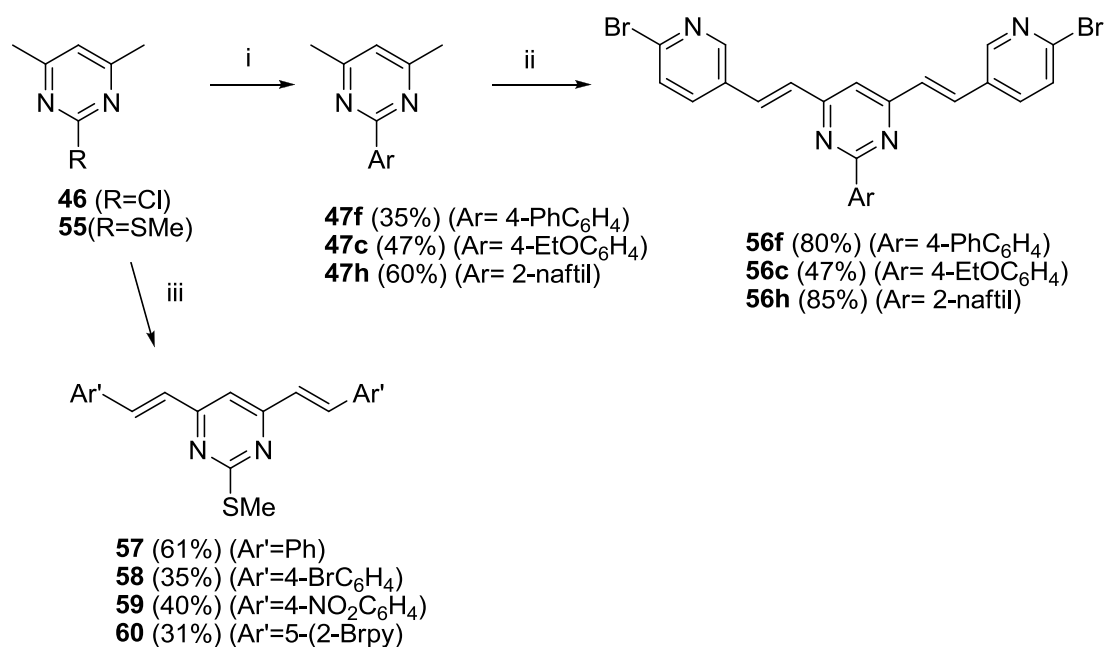
22 schema.



ii: $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, ZnCl_2 , 150 °C.

Analogiškai, naudojant cinklo chloridą, iš atitinkamų 2-aril-4,6-dimetilpirimidinų **47(c, f, h)** gautų iš 2-chlor-4,6-dimetilpirimidino (**46**) Suzuki reakcijos pagalba su atitinkamomis arilborono rūgštimis, ir iš 2-metiltio-4,6-dimetilpirimidino (**55**), buvo susintetinti junginiai **56(c, f, h)**, **57-60**, turintys du stililfragmentus 4-oje ir 6-oje pirimidino žiedo padėtyse (23 schema).

23 schema.



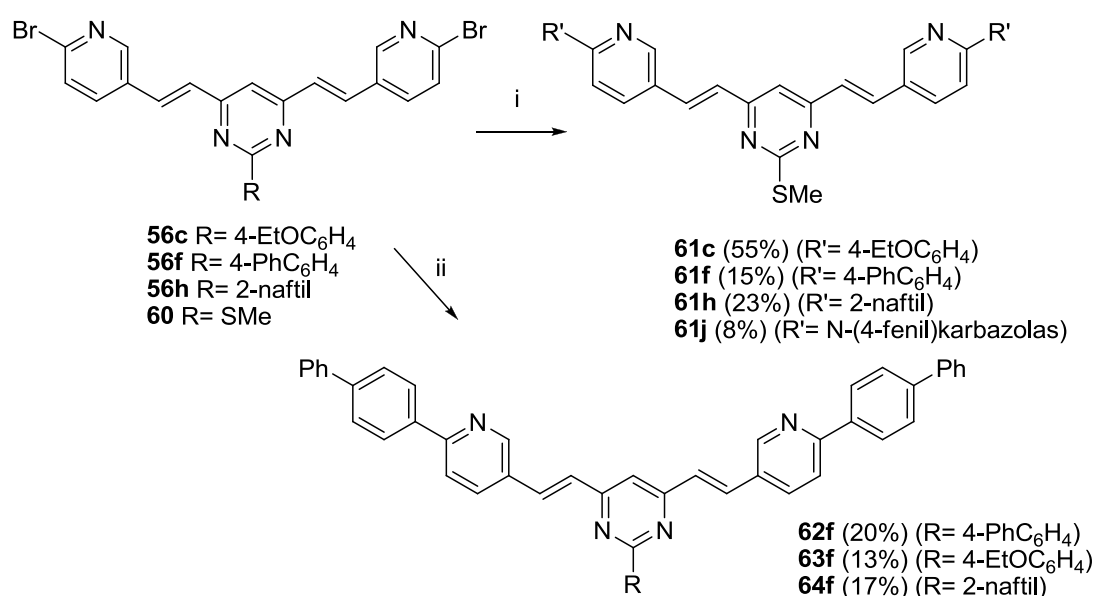
i: 2.5mol% $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 1.2 ekv. $\text{ArB}(\text{OH})_2$, K_3PO_4 , 1,4-dioksanas, Δ .

ii: ZnCl_2 , 2-brom-5-formilpiridinas, 150 °C.

iii: ZnCl_2 , $\text{Ar}'\text{CHO}$, 150 °C.

Buvo nuspręsta susintetintus 4,6-bis{(E)-2-[6-brompiridin-3-il]vinil}-2-metiltiopirimidiną (**60**) ir 4,6-di{(E)-2-[6-brompiridin-3-il]vinil}-2-(2-aril)pirimidinus (**56(c, f, h)**) toliau modifikuoti panaudojant Suzuki reakciją pagal anksčiau surastas sąlygas. Susintetinti keturi pirimidino dariniai **61(c, f, h, j)** (24 schema). Bandant išskirti junginius **62f-64f** pastebėta, kad jie skyla koncentruojant metileno chlorido ekstraktus sumažintame slėgyje. Nustatant junginių lydimosi temperatūras buvo pastebėta, kad bandinys ima sparčiai anglėti.

24 schema.



2.7 Arilpirimidinų UV ir FL 2-aril-4,6-diarilpirimidinų spektroskopiniai tyrimai. (Tyrimus atliko dr. K. Kazlauskas ir L. Skardžiūtė Vilniaus Universiteto Taikomųjų mokslų institute, vadovaujant prof. S. Juršėnas,)

Kai kurių susintetintų junginių optinės savybės buvo ištirtos užrašant jų sugerties ir fotoluminescencijos spektrus. Efektyvesnių spindulių charakterizavimui taip pat buvo atlikti fluorescencijos gesimo laikų (τ) ir fluorescencijos kvantinio našumo (Φ_F) matavimai bei, esant

vieneksponentiniam gesimo laikų kitimui, apskaičiuotos spindulinės spartos (k_r), ir nespindulinės spartos konstantos (k_{nr}). k_r ir k_{nr} vertės buvo skaičiuojamos, naudojant lygtis $k_r = \Phi_F / \tau$ and $k_r + k_{nr} = \tau^{-1}$ [70].

Preliminarūs kai kurių susintetintų junginių optinių savybių tyrimai parodė, kad geresnėmis fluorescencinėmis savybėmis daugeliu atveju pasižymėjo junginiai, savo sudėtyje turintys karbazolo fragmentą. Todėl šiame darbe didesnis dėmesys buvo skirtas junginių, turinčių šį fragmentą, FL savybių tyrimui.

2.7.1 Kai kurių 2-pakeistų pirimidinų, turinčių 4,6-padėtyse konjuguotas aromatinės sistemas, UV ir FL spektroskopiniai tyrimai

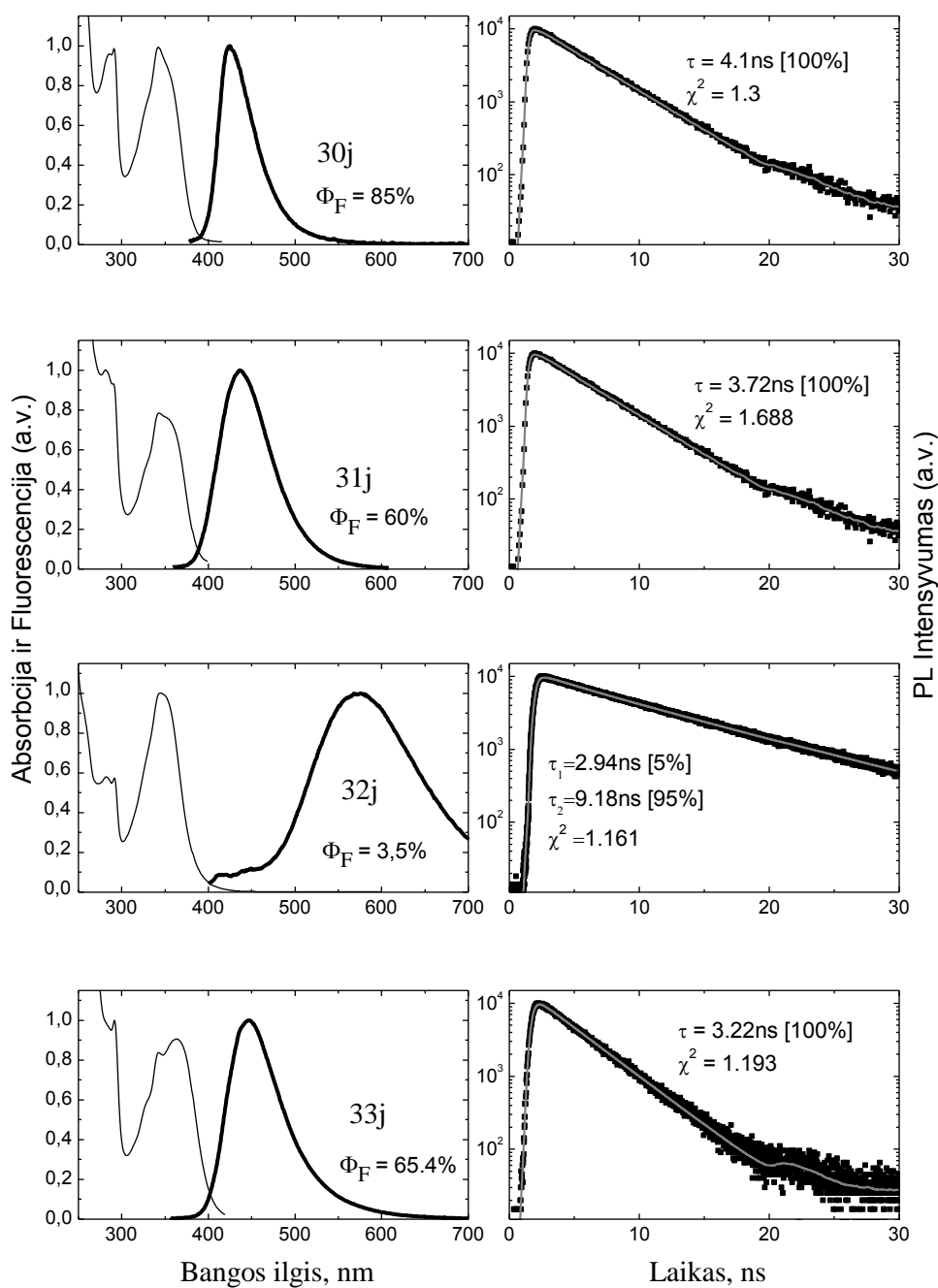
Siekiant įvertinti susintetintų pirimidinų **30-31(f, g, j)**, **32j**, **33j** optines savybes, buvo užrašyti jų UV spektrai THF tirpaluose. Lyginant izomerinių junginių **30f** ir **30g** UV spektrus, galima pastebėti, kad junginio **30f** UV spektre sugerties juosta ties 323 nm yra daug intensyvesnė, nei atitinkama junginio **30g** juosta, kuri UV spektre stebima kaip petys ties 316 nm. Pirimidinų **30f** ir **30g** stebimi visų absorbcijos juostų maksimumų 6-7 nm batochrominiai poslinkiai. Junginio **30j** UV spektre stebima intensyviausia absorbcijos juosta ties $\lambda_{max}=343$ nm. Lyginant **30j-33j** absorbcijos juostos maksimumus ties 343-363 nm, stebimas **31j** junginio absorbcijos juostos maksimumo 20 nm batochrominis poslinkis.

1 lentelė. 30-31(f, g, j), 32j, 33j junginių UV-VIS sugerties ir FL spektrų duomenys THF tirpale ($c = 1 \times 10^{-5}$ M).

Bandyto Nr.	Jung.	λ_{abs} , nm	ϵ , l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹	λ_{em} ,* nm	Φ_{F} , %	Stokes'o			
						poslinkis, cm ⁻¹	τ , ns	$k_{\text{r}} \cdot 10^9$, s ⁻¹	$k_{\text{nr}} \cdot 10^9$, s ⁻¹
1	30f	274	$3,3 \cdot 10^4$						
		301	$4,3 \cdot 10^4$	-	-	-	-	-	-
		323	$5,2 \cdot 10^4$						
2	30g	274	$7,2 \cdot 10^4$						
		295	$2,9 \cdot 10^4$	-	-	-	-	-	-
		316	$1,7 \cdot 10^4$						
3	30j	291	$3,50 \cdot 10^4$	437	85	5514	4.1	0.21	0.04
		343	$3,64 \cdot 10^4$						
4	31f	295	$6,32 \cdot 10^4$						
		333	$3,21 \cdot 10^4$	369	0.5	2930	<0.1	-	-
5	31g	257	$8,08 \cdot 10^4$						
		326	$8,88 \cdot 10^4$	-	-	-	-	-	-
6	31j	265	$4,11 \cdot 10^4$						
		287	$2,49 \cdot 10^4$	436	60	7552	3.72	0.16	0.11
		343	$2,13 \cdot 10^4$						
7	32j	282	$1,72 \cdot 10^4$						
		291	$1,71 \cdot 10^4$	576	3.5	11624	9.18	0.004	0.11
		344	$2,98 \cdot 10^4$						
8	33j	292	$3,42 \cdot 10^4$						
		343	$2,71 \cdot 10^4$	447	65.4	5177	3.22	0.20	0.11
		363	$3,63 \cdot 10^4$						

Dėl silpnos junginių **30f** ir **30g** emisijos nepavyko gauti patikimų rezultatų apie jų FL spektrus. Junginys **30f**, turintis 4-oje, 6-oje padėtyse 4-bifenilo fragmentus taip pat silpnai fluorescuoja ($\Phi_{\text{f}} = 0,5\%$). Be to, jo λ_{em} yra daug trumpesnių bangų srityje nei junginių **30j-33j**, turinčių šonines karbazolifenil grandines 4-oje ir 6-oje pirimidino žiedo padėtyse. Junginių **30j-33j** emisijos juostų padėtis priklauso nuo 2-oje pirimidino žiedo padėtyje esančios grupės. 2-Metil- (**30j**) ir 2-(4-eilfenil)darinių (**31j**) λ_{em} yra praktiškai toks pat ir

stebimas, atitinkamai, ties 437 nm ir 436 nm (1 lentelė, nr. 4, 6). 2-Metiltiogrupė (junginys **33j**) iššaukia apie 10 nm batochrominį emisijos juostos poslinkį. Ypač didelis emisijos juostos batochrominis bei Stokes'ο poslinkis yra stebimas junginio **32j** atveju. Lyginant su kitų junginių fluorescencijos juostų padėtimis, šio junginio emisijos juosta ilgesnių bangų pusėn pasislenka net apie 140 nm. Tai gali būti susiję su krūvio pernaša tarp elektronodonorinės dimetilaminogrupės ir elektronodeficitinio pirimidino žiedo sužadintoje būsenoje. Fluorescencijos kvantiniai našumai taip pat labai priklauso nuo pakaito 2-oje pirimidino žiedo padėtyje prigimties (1 lentelė). Didžiausiu kvantiniu našumu pasižymi junginys **30j** ($\Phi_f=85\%$). Tai vienas didžiausių žinomų kvantinių našumų pirimidino junginių tarpe. 2-(4-etilfenil)-(**31j**) bei 2-metiltiopirimidino (**33j**) darinių fluorescencijos kvantiniai našumai THF tirpale yra atitinkamai 60% ir 65,4%. Florescenciją ypač gesina [*p*-dimetilaminofenil]grupė: junginio **32j** fluorescencijos kvantinė išeiga yra tik 3,5%. Junginių **31j** ir **33j** kvantinio našumo sumažėjimas iš esmės yra apspręstas nespindulinės spartos procesų indėlio padidėjimu fluorescencijai (1 lentelė, nr. 6, 8). Tuo tarpu junginio **32j** atveju fluorescencijos kvantinio našumo sumažėjimas yra dėl ženkliai (apie 50 kartų) sumažėjusios spindulinės spartos konstantos k_r . 2 paveiksle yra pateikti junginių **30j** ir **31j** UV sugerties ir FL spektrai tetrahidrofurano tirpale:

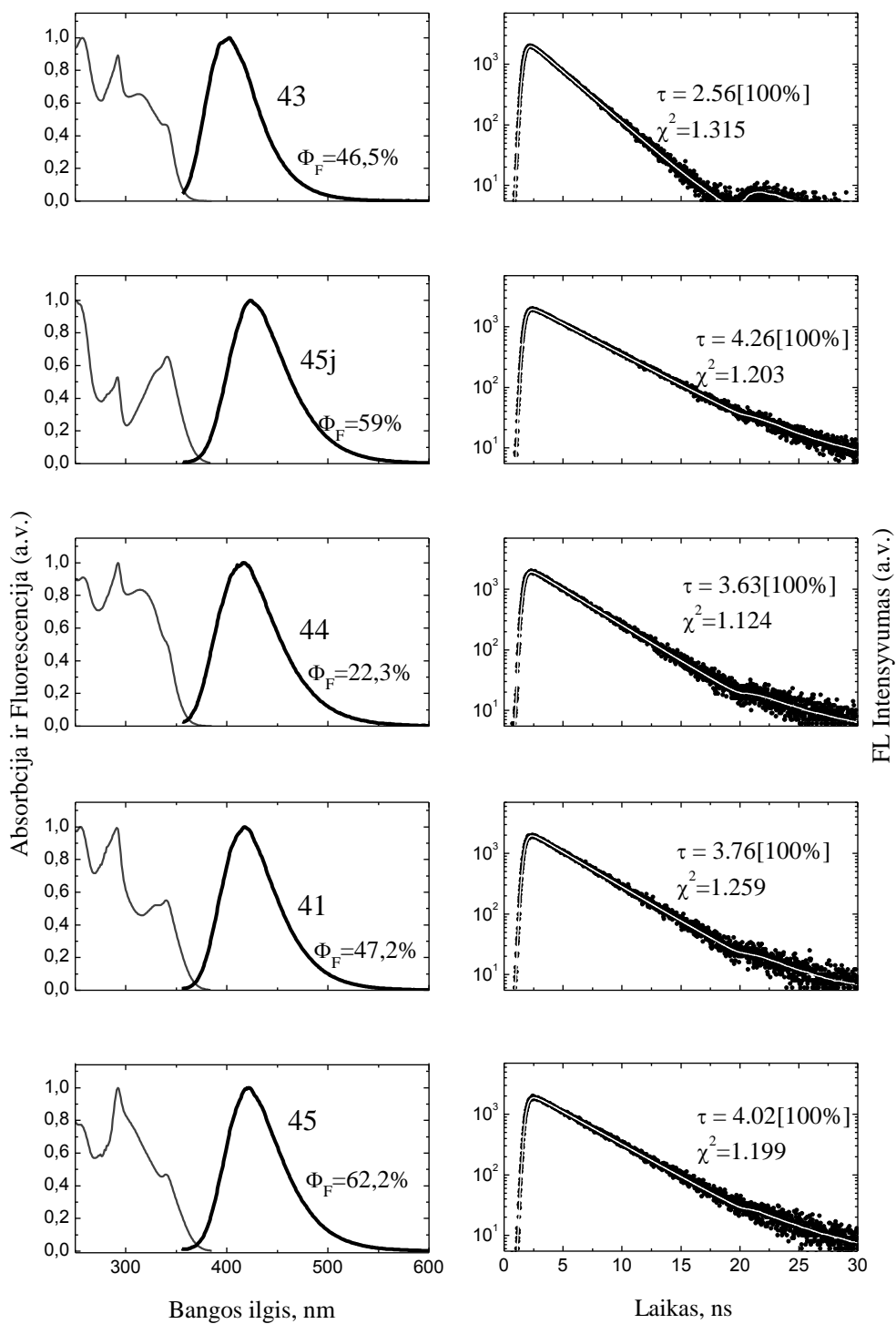


2 paveikslas. Junginių **30j**, **31j**, **32**, **33j** UV absorbcijos (juoda linija) ir fluorescencijos spektrai tetrahidrofurano tirpale (juoda stora linija) (Φ_F - kvantinis našumas). Junginių **30j**, **31j**, **32**, **33j** fluorescencijos kinetikos išmatuotos laike koreliuotų pavienių fotonų skaičiavimo metodu (τ – gesimo trukmė).

THF tirpale junginių **30j**, **31j**, **32j** ir **33j** fluorescencija gęsta pagal vienekspONENTINĮ dėSNĮ ir gesimo trukmė τ siekia nuo 3.22 iki 9.18 ns.

2.8. 2,4-Diaril-6-metilpirimidinų UV sugerties ir FL spektroskopiniai tyrimai

Siekiant įvertinti, kokią įtaką junginių fluorescencinėms savybėms turi pakaito padėtis žiede buvo ištirtos 2,4-diaril-6-metilpirimidinų (**38b**, **f**, **j**, **40-45**) optinės savybės. Nustatyta, kad junginiai **38b,f** ir **40**, **41** nepasižymi fluorescencinėmis savybėmis. Junginių **38j**, **42-45** UV ir FL spektrai bei fluorescencijos gesimo kinetikos kreivės yra pateiktos 3 paveiksle, charakteristikos – 2 lentelėje:



3 paveikslas. Junginių **38j**, **42-45** UV absorbcijos (juoda siaura linija) ir fluorescencijos spektrai tetrahidrofurano tirpale. Junginių **38j**, **42-45** fluorescencijos kinetikos išmatuoti laike koreliuotų pavienių fotonų skaičiavimo metodu.

2 lentelė. 38j, 42-45 UV-VIS sugerties ir FL spektrų duomenys THF tirpale ($c = 1 \times 10^{-5}$ M).

Bandyto Nr.	Jung.	λ_{abs} , nm	ϵ , l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹	λ_{em} ,* nm	Φ_{F} , %	Stokes'o			
						poslinkis, cm ⁻¹	τ , ns	$k_{\text{r}} \cdot 10^9$, s ⁻¹	$k_{\text{nr}} \cdot 10^9$, s ⁻¹
1	38j	292	$3.40 \cdot 10^4$	423	59	5684	4.26	0.14	0.10
		341	$4.23 \cdot 10^4$						
2	42	255	$3.43 \cdot 10^4$	418	47.2	5488	3.76	0.13	0.14
		291	$3.42 \cdot 10^4$						
		340	$1.89 \cdot 10^4$						
		257	$3.28 \cdot 10^4$						
3	43	292	$2.92 \cdot 10^4$	402	46.5	4623	2.56	0.18	0.21
		312	$2.14 \cdot 10^4$						
		339	$1.53 \cdot 10^4$						
		258	$3.21 \cdot 10^4$						
4	44	292	$3.53 \cdot 10^4$	418	22.3	5402	3.63	0.06	0.21
		314	$2.94 \cdot 10^4$						
		341	$1.78 \cdot 10^4$						
		257	$3.46 \cdot 10^4$						
5	45	293	$4.19 \cdot 10^4$	422	62.2	5715	4.02	0.15	0.09
		341	$1.97 \cdot 10^4$						

Sužadinta prie 356nm.

Junginių **38j**, **42-45** UV sugerties spektruose yra stebimos kelios sugerties juostos 255-341 nm srityje. (2 lentelė, 3 paveikslas). Nors junginių **42-45**, turinčių vieną [(karbazolil)fenil]grupę UV spektrai yra panašūs, tačiau lyginant izomerinių junginių **42**, **43** ir **44**, **45** UV spektrus galima pastebėti ir keletą skirtumų. Junginių **42-45** $\pi \rightarrow \pi^*$ sugerties juosta ties 292 nm yra beveik dvigubai intensyvesnė nei ilgabangė sugerties juosta ties 341 nm. (2 lentelė, nr. 2-5). Junginių **42**, **45**, kuriuose [(karbazolil)fenil]grupė yra 4-oje pirimidino žiedo padėtyje, sugerties juostų ties 292 nm ir 340 nm intensyvumas yra didesnis nei junginių **43**, **44** atitinkamų juostų intensyvumas. Antros (karbazolil)fenilgrupės įvedimas į molekulę (junginys **38j**) neturi įtakos šių juostų padėčiai (2 lentelė, nr. 1), tačiau žymiai padidina ilgabangės juostos ties 341 nm intensyvumą.

Junginiai **38j**, **42-45** pasižymi mėlyna fluorescencija 402-423 nm srityje. Jų λ_{em} , Φ_F priklauso ne tik nuo arilgrupių prigimties, bet ir nuo jų padėties pirimidino žiede. Junginių **42**, **45**, kuriuose [(karbazolil)fenil]grupė yra 4-oje pirimidino žiedo padėtyje, emisijos juosta yra stebima ilgesnių bangų pusėje, lyginant su atitinkamų 2-[(karbazolil)fenil]pirimidinų **43**, **44** fluorescencijos juostų maksimumais. Ši tendencija stebima ir *Stokes*'o poslinkių vertėse (2 lentelė, nr. 3 ir 4). Izomerinių junginių **42**, **43** fluorescencijos efektyvumas yra panašus (2 lentelė, nr. 2, 3). Abiejų junginių fluorescencijoje dominuoja nespinduliniai procesai. Didesni skirtumai yra stebimi junginių **44** ir **45** fluorescencijoje. Didesnis junginio **45** fluorescencijos kvantinis našumas ($\Phi_F = 62,2\%$), lyginant su junginio **44** atitinkama charakteristika ($\Phi_F = 22,3\%$), yra paseka sumažėjusios nespindulinių procesų spartos ($k_{nr} = 0,09$). Tuo tarpu junginio **44** atveju tokiu pat laipsniu sumažėja spindulinės spartos konstanta ($k_r = 0,06$). Įvedus į pirimidino žiedo 2-ąją padėtį antrą [(karbazolil)fenil]grupę (junginys **38j**), fluorescencijos kvantinis našumas yra artimas junginio **45** fluorescencijos kvantiniam našumui (2 lentelė, nr. 1, 5) ir yra net šiek tiek mažesnis. Palyginus izomerinių di[(karbazolil)fenil]pirimidinų **30j** (1 lentelė, nr. 4) ir **38j** (2 lentelė, nr. 1) fluorescencijos charakteristikas matyti, kad 4,6-di[(karbazolil)fenil]pirimidino **30j** fluorescencijos kvantinis našumas ($\Phi_F = 85\%$) yra apie 1,44 karto didesnis nei atitinkamo 2,4-di[(karbazolil)fenil]pirimidino **38j** ($\Phi_F = 59\%$). Abiejų junginių fluorescencijos gesimo laikai skiriasi nedaug (jung. **30j**: $\tau = 4,1$ ns; jung. **38j**: $\tau = 4,26$ ns). Junginio **30j** didesnę fluorescencijos efektyvumą lemia didesnė spindulinių procesų sparta ($k_r(\mathbf{30j})/k_r(\mathbf{38j}) = 1,5$) ir susilpnėję nespinduliniai procesai ($k_{nr}(\mathbf{30j})/k_{nr}(\mathbf{38j}) = 0,4$). Taigi, galima padaryti išvadą, kad fluoroforų išsidėstymas 4-oje ir 6-oje pirimidino padėtyse yra efektyvesnis nei 2-oje ir 4-oje padėtyse.

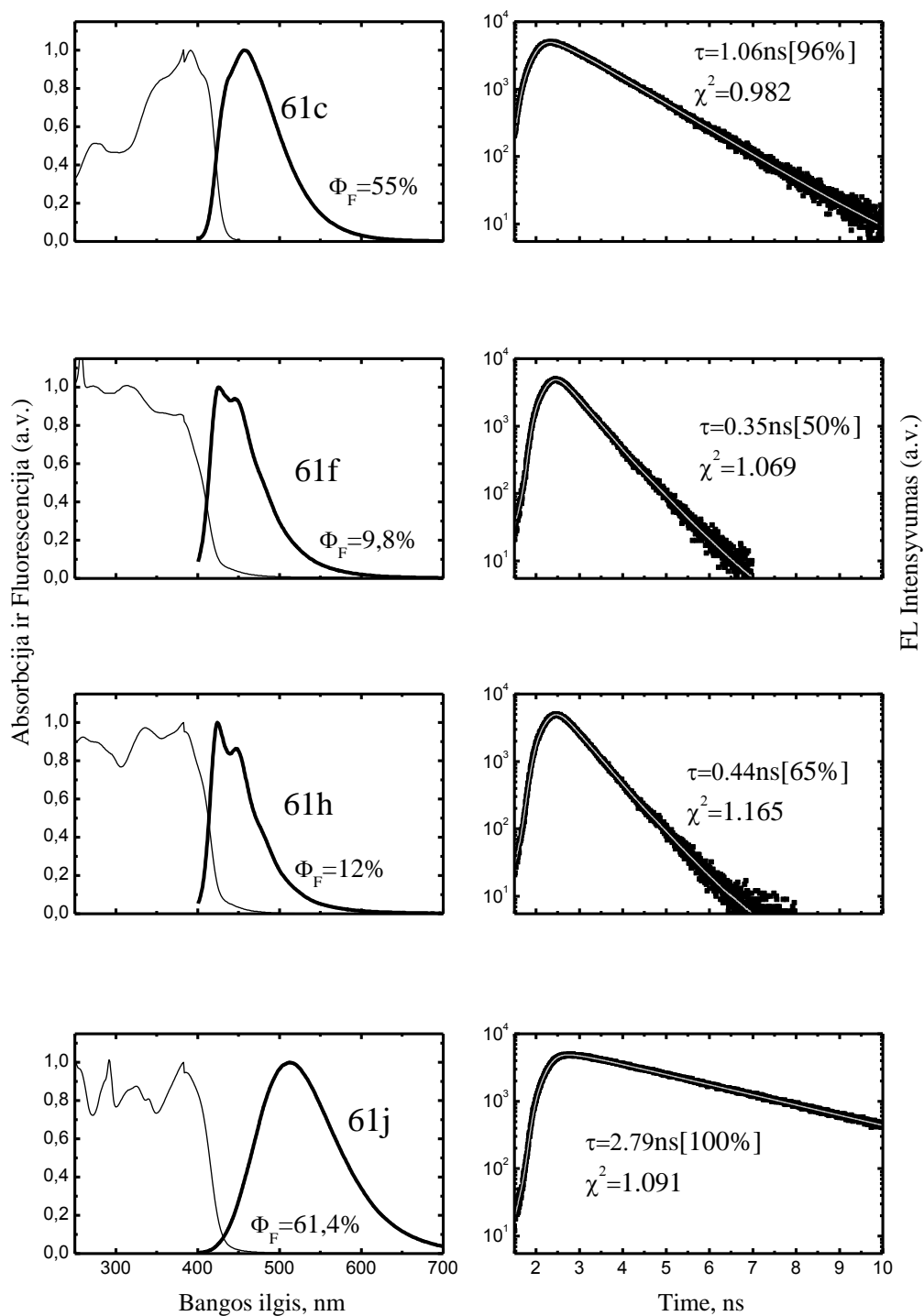
2.8.1 4,6-bis{(E)-2-[6-arilpiridin-3-il]vinil}-2-metiltiopirimidinų spektroskopiniai tyrimai.

Siekiant įvertinti susintetintų 4,6-diaril-2-tiometilpirimidinų **61c**, **f**, **h**, **j** optines savybes, buvo užrašyti jų UV spektrai tetrahidrofurano tirpaluose (4 paveikslas, 3 lentelė). Lyginant junginių **61c**, **f**, **h**, **j** UV spektrus matyti, kad pirimidinai **61c**, **61h**, **61j** turi panašaus intensyvumo juostas ties 381-391nm, o pirimidino **61f** juostos intensyvumas ties 381 nm yra mažiausias. Trumpesnių bangų srityje irgi stebimi skirtingi bangų intensyvumai. Junginių **61f**, **61h** fluorescenciniai spektrai turi po du maksimumus. Tai rodo, kad sužadinus, junginys turi keliais sužadinimo būsenas ir fluorescencijos kinetika turi 2 - 3 gesimo laikų dedamąsias (4 paveikslas). Junginys **61j** turi vieną fluorescencijos maksimumą ties 512 nm ir vieną gesimo laiko reikšmę τ – 2.79 ns. Kaip matyti iš 3 lentelėje pateiktų duomenų, tirtų junginių fluorescencijos kvantinio našumo nedidina aromatinių žiedų skaičius pirimidino šoninėse grandinėse. Didesnę įtaką fluorescencijos kvantiniam našumui turi galinių grupių aromatiniuose grandinėse elektronodonorškumas. Pavyzdžiui, junginio **61c**, turinčio etoksigrupę bei junginio **61j**, kuriame galinė grupė yra elektronoperteklinis heterociklas – karbazolas, fluorescencijos kvantiniai našumai yra didžiausi serijoje. Karbazolilgrupė junginyje **61j** iššaukia gana didelį fluorescencijos juostos batochrominį poslinkį ($\lambda_{em} = 512$ nm). Priešingai, junginiai **61f** ir **61h**, turintys po tris aromatinių žiedų sistemas, atitinkamai bifeniil-piridil fragmentus bei naftil-piridil fragmentus, pasižymėjo mažiausiu kvantiniu našumu (3 lentelė, nr. 2, 3). Pažymėtina, kad 4,6-bis{(E)-2-[6-arilpiridin-3-il]vinil}-2-metiltiopirimidinų **61(c, f, h, j)** fluorescencijos laikai yra mažesni nei kitų šiame darbe tirtų pirimidino darinių:

3 lentelė. 61(c, f, h, j) UV-VIS sugerties ir FL spektrų duomenys THF tirpale
($c = 1 \times 10^{-5}$ M).

Bandyto Nr.	Jung.	λ_{abs} , nm	ϵ , l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹	λ_{em} ,* nm	Φ_{F} , %	Stokes'o			
						poslinkis, cm ⁻¹	τ , ns	$k_{\text{r}} \cdot 10^9$, s ⁻¹	$k_{\text{nr}} \cdot 10^9$, s ⁻¹
1	61c	276	$1.25 \cdot 10^4$						
		382	$2.46 \cdot 10^4$						
		391	$2.44 \cdot 10^4$	456	55	2343	1.06	0.52	0.39
		412	$1.99 \cdot 10^4$						
2	61f	257	$2.03 \cdot 10^4$						
		313	$1.63 \cdot 10^4$	425	9.8	2717			
		381	$1.38 \cdot 10^4$	445		3776			
3	61h	260	$1.94 \cdot 10^4$	423		2538			
		336	$2.04 \cdot 10^4$	448	12	3857			
		382	$2.11 \cdot 10^4$						
4	61j	255	$2.65 \cdot 10^4$						
		292	$2.79 \cdot 10^4$						
		325	$2.40 \cdot 10^4$	512	61.4	6647	2.79	0.22	0.14
		339	$2.22 \cdot 10^4$						
		382	$2.75 \cdot 10^4$						

*Sužadinta prie 400nm.



4 paveikslas. Junginių **61c**, **f**, **h**, **j** UV absorbcijos (juoda siaura linija) ir fluorescencijos spektrai tetrahidrofurano tirpale ir fluorescencijos kinetikos, išmatuotos laike, koreliuotų pavienių fotonų skaičiavimo metodu.

Apibendrinant gautus rezultatus galime pastebėti jog dauguma fluorescencuojančių junginių fluorescuoja mėlynos spalvos diapazone 402 - 456 nm (1-3 lentelės). Taipogi, priklausomai nuo grupių prigimties šoninėse aromatinėse grandinėse ar pirimidino žiede, fluorescenciją galima stebėti ir kitų spalvų diapazone. Pvz., junginio **32j** $\lambda_{em} = 576$ nm, junginio **61j** $\lambda_{em} = 512$ nm. Tyrimas taip pat parodė, kad keičiant grupių pirimidino žiede elektroninę prigimtį galima valdyti pirimidino darinių fotoluminescencines savybes. Pirimidino darinių fluorescencinės savybės priklauso ne tik nuo aromatinių šoninių grandinių prigimties, bet ir nuo jų padėties pirimidino žiede. Geriausiomis fluorescencijos charakteristikomis pasižymėjo pirimidino dariniai, turintys aromatinės šoninės grandinės 4-oje ir 6-oje pirimidino žiedo padėtyse. 4,6-di[4-(9-karbazolil)fenil]-2-metilpirimidino (**30j**) fluorescencijos kvantinis našumas (85%), mūsų žiniomis, yra didžiausias pirimidino darinių tarpe.

Ekspirimentinė dalis

Susintetintų junginių lydymosi temperatūros buvo nustatytos atviruose kapiliaruose Thermo Scientific 9100 Series prietaisu ir yra nekoreguotos. IR Spektrai užrašyti Perkin-Elmer FT-IR spektrofotometru Spectrum BX II KBr arba nujole, UV spektrai užrašyti UV/VIS Lambda 20 spektrofotometru tetrahidrofurano tirpaluose. ^1H ir ^{13}C BMR spektrai užrašyti Varian Unity Inova spektrofotometru (300 ir 75 MHz., atitinkamai) vidiniu standartu naudojant likutinius tirpiklių signalus. Masių spektrai užrašyti (GC-HRMS) dujų chromatografine didelės skiriamosios gebos (trijų sektorių) masių spektrometrine sistema Autospec Premier (Micromass Techn./Waters Corp.) sukomplektuota su Agilent GC 6890N dujų chromatografu, naudojant tiesioginį pavyzdžio įvedimą. Elementinės analizės atliktos Vilniaus Universiteto Organinės chemijos katedros elementinės analizės laboratorijoje. Susintetintų medžiagų grynumas ir reakcijų eiga kontroliuojama plonasluoksnės chromatografijos (TLC) metodu, naudojant silikagelio 60 F254 plokšteles (Merck) ir dujų chromatografu Agilent Technologies 7890A GC System. Kolonėlinė chromatografija atlikta, naudojant silikagelį 60 (0.040-0.063 mm)(Merck).

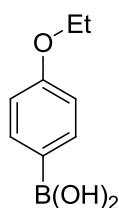
Buvo nupirktos fenilborono rūgštis, 4-*tret*-butilfenilborono rūgštis ir 4-metoksifenilborono rūgštis.

Arilborono rūgščių (c, e-j) bendra sintezės metodika

Į 1000 ml trigurklę kolbą su mechaniniu maišikliu, termometru ir dalinamuoju piltuvu supilame 200 ml absoliutaus THF ir (135 g, 1.3 mol) trimetilborato. Reakcijos mišinį atšaldome iki $-70\text{ }^\circ\text{C}$ acetono ir skysto azoto vonioje. Atskirai paruoštas arilmagnio organinis junginys (1 mol, 500ml THF) lašinamas tokiu greičiu, kad reakcijos mišinio temperatūra nepakiltų aukščiau $-60\text{ }^\circ\text{C}$. Po to reakcijos mišinys $-70\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje palaikoma dar 2.5 val ir paliekama besimaišant atšilti iki kambario temperatūros. Kolba perkeliama į vonelę su trupintu ledu ir maišant į reakcijos mišinį lašinamas 50% sieros rūgštis

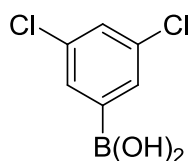
tirpalas ((4-karbazolilfenil)borono rūgštis j sintezės atveju reakcijos mišinys rūgštinamas 20% druskos rūgštimi) tokiu greičiu, kad reakcijos mišinio temperatūra neviršytų +30 °C. Mišinys rūgštinamas iki pH=3. Gautas reakcijos mišinys ekstrahuojamas 3x300 ml tolueno, organinis sluoksnis plaunamas vandeniu iki neutralios terpės. Ekstraktas koncentruojamas sumažintame slėgyje, produktas kristalinamas iš tolueno arba vandens.

4-etoksifenilborono rūgštis (c)



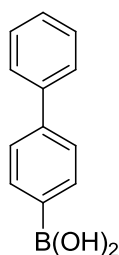
Išėiga 132.8 g, (80%); lyd. t. 157-159 °C. Lit. [49] išėiga 47%:, lyd. t. 159 °C

3,5-dichlorfenilborono rūgštis(e)



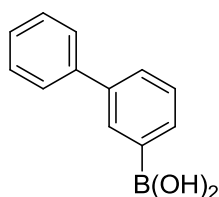
Išėiga 131-139 g, (69-73%); lyd. t. 247-249 °C Lit. [76]: išėiga 79%, lyd. t. 250 °C

4-bifenilborono rūgštis (f)



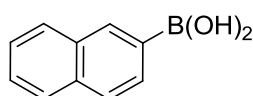
Išėiga 158-168 g, (80-85%); lyd. t. 230-233 °C Lit. [47]: išėiga 67%, lyd. t. 232-237 °C

3-bifenilborono rūgštis (g)



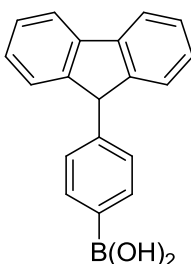
Išėiga 156.4 g, (79%); lyd. t. 210-212 °C Lit. [45]: išėiga 75%, lyd. t. 207-208 °C ;

2-naftilborono rūgštis (h)



Išėiga 94.6 g, (55%); lyd. t 268-270 °C Lit. [50]: išėiga 70%, lyd. t. 267-268 °C

4-karbazolilfenilborono rūgštis (j)

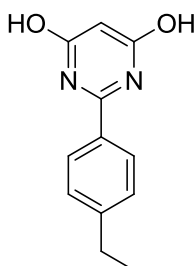


Išėiga 143-152 g, (50-53%); lyd. t. 259-261 °C Lit. [46]: išėiga 80%, lyd. t. 261-262 °C

2-Aril-4,6-dihidroksipirimidinų (8, 9) bendra sintezės metodika

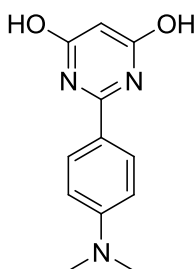
Į natrio metoksido tirpalą, paruoštą prieš pat reakciją iš natrio (34.5 g, 1.5 mol) ir metanolio (1 L), kambario temperatūroje maišant porcijomis dedamas atitinkamas arilamidino hidrokloridas (0.5 mol). Ištirpus amidinui, lašinamas dietilmalonatas (80g, 0.5 mol). Reakcijos mišinys maišomas 60 °C temperatūroje 6-12 val. Susidariusios nuosėdos filtruojamos ir tirpinamos vandenyje. Vandeninis tirpalas rūgštinamas konc. druskos rūgštimi iki pH= 5. Nuosėdos filtruojamos ir plaunamos vandeniu iki neutralios terpės.

2-(4-Etilfenil)-4,6-dihidroksipirimidinas (8)



Reakcijos trukmė 6 val., išeiga 92.9 g, (86%); lyd. t. 320 °C (skyla). ¹H BMR (DMSO-D₆): δ, m.d.: 1.21 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H, CH₃), 2.64 (k, *J* = 7.5 Hz, 2H, CH₂), 5.32 (s, 1H, CH), 7.28 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, Ph), 8.02 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, Ph), 11.85 (s, 2H, OH). ¹³C BMR (DMSO-D₆): δ, m.d.: 15.9, 28.7, 88.9, 128.5, 128.7, 130.3, 148.7, 158.1, 168.1.

2-(4-*N,N*-dimetilaminofenil)-4,6-dihidroksipirimidinas (9) [77].

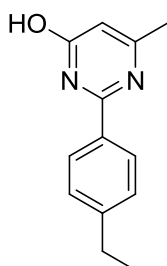


Reakcijos trukmė 12 val., išeiga 30 g (26%); lyd. t. 310 °C (skyla). ¹H BMR (DMSO-D₆): δ, m.d.: 3.05 (s, 6H, CH₃), 6.80 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ph), 7.65 (s, 1H, CH), 8.12 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ph). ¹³C BMR (DMSO-D₆): δ, μ.δ.: 40.4, 112.2, 117.3, 121.6, 130.6, 153.7, 161.8, 165.7.

2-Aril-4-hidroksi-6-metilpirimidinų (10, 11) bendra sintezės metodika.

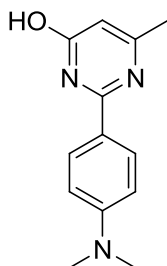
Junginiai **10**, **11** sintezuojami pagal junginių **8**, **9** sintezės metodiką, tik vietoje dietilmalonato naudojamas 3-oksobutano rūgšties etilesteris (65 g, 0.5 mol).

2-(4-etilfenil)-4-hidroksi-6-metilpirimidinas (10)



Reakcijos trukmė 7 val., išeiga 74.9 g, (70%); lyd. t. 340 °C (skyla). ¹H BMR (DMSO-D₆): δ, m.d.: 1.27 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H, CH₃), 2.64 (s, 3H, CH₃), 2.74 (k, *J* = 7.5 Hz, 2H, CH₂), 7.12 (s, 1H, CH), 7.29 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ph), 8.41 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ph). ¹³C BMR (DMSO-D₆): δ, m.d.: 15.5, 24.6, 29.4, 87.2, 128.5, 128.9, 134.1, 147.2, 161.5, 165.5, 167.2.

2-(4-*N,N*-dimetilaminofenil)-4-hidroksi-6-metilpirimidinas (11)



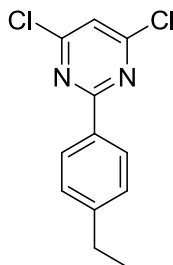
Reakcijos trukmė 10 val., išeiga 28.6 g, (25%); lyd. t. 300 °C (skyla). ¹H BMR (DMSO-D₆): δ, m.d.: 2.54 (s, 3H, CH₃), 3.08 (s, 6H, CH₃), 6.76 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ph), 6.95 (s, 1H, CH), 8.36 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ph). ¹³C BMR (DMSO-D₆): δ, m.d.: 24.3, 40.4, 87.5, 115.9, 124.9, 130.5, 151.8, 161.2, 165.5, 168.2.

2-Aril-4,6-dichlorpirimidinų (12, 13) bendra sintezės metodika.

Į fosforilchloridą (180 g, 109.4 ml, 1.17 mol) porcijomis dedamas atitinkamas 2-aril-4,6-dihidroksipirimidinas **8**, **9** (0.13 mol). Reakcijos mišinys virinamas 4 val. Fosforilchlorido perteklius distiluojamas sumažintame slėgyje, reakcijos mišinys, atšaldžius iki kambario temperatūros, išpilamas ant ledo. Gautas tirpalas šarminamas 3M natrio hidroksido vandeniniu tirpalu iki pH = 8-9 ir ekstahuojamas dichlormetanu. Tirpiklis garinamas rotaciniu garintuvu, o

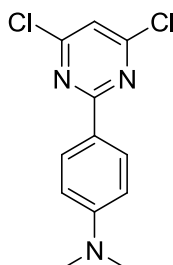
susidaręs dervingas produktas ekstrahuojamas verdančiu heksanu. Nugarinus heksaną, geltoni kristalai kristalinami iš 2-propanolio.

4,6-Dichlor-2-(4-etilfenil)pirimidinas (12)



Reakcijos trukmė 4 val., išeiga 25.6 g, (78%); lyd. t. 73-75 °C. ^1H BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 1.30 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H, CH_3), 2.74 (k, $J = 7.5$ Hz, 2H, CH_2), 7.25 (s, 1H, CH), 7.32 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, Ph), 8.36 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, Ph). ^{13}C BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 15.5, 29.2, 118.6, 128.6, 129.2, 132.7, 149.4, 162.1, 166.1. Elementinė sudėtis, %: apsk. ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2$): C, 56.94; H, 3.98. Rasta: C, 56.71; H, 3.64.

4,6-Dichlor-2-(4-*N,N*-dimetilaminofenil)pirimidinas (13)



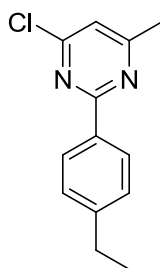
Reakcijos trukmė 4 val., išeiga 24.4 g, (70%); lyd. t. 173-175 °C Lit. [78]: išeiga 20%, lyd. t. 174 – 175 °C. ^1H BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 3.11 (s, 6H, CH_3), 6.76 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ph), 7.09 (s, 1H, CH), 8.32 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ph). ^{13}C BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 40.6, 111.8, 116.6, 130.6, 130.8, 153.1, 161.8, 166.3.

2-Aril-4-chlor-6-metilpirimidinų (14, 15) bendra sintezės metodika.

Į fosforilchloridą (83.5 g, 50.8 ml, 0.54 mol) porcijomis dedamas atitinkamas 2-aril-4-hidroksi-6-metilpirimidinas (**10**, **11**) (0.12 mol). Reakcijos mišinys virinamas 4-8 val. Fosforilchlorido perteklius distilijuojamas sumažintame

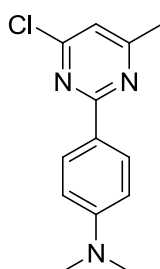
slėgyje, reakcijos mišinys atšaldžius iki kambario temperatūros, išpilamas ant ledo. Gautas tirpalas šarminamas 3M natrio hidroksido vandeniniu tirpalu iki pH = 8-9 ir ekstahuojamas dichlormetanu. Tirpiklis garinamas rotaciniu garintuvu, o susidaręs dervingas produktas ekstrahuojamas verdančiu heksanu. Nugarinus heksaną, nuosėdos kristalinamos iš 2-propanolio.

4-Chlor-2-(4-etilfenil)-6-metilpirimidinas (14)



Reakcijos trukmė 4 val., išeiga 16.7 g, (60%); lyd. t. 67-69 °C. ¹H BMR (CDCl₃): δ, m.d.: 1.27 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H, CH₃), 2.59 (s, 3H, CH₃), 2.71 (k, *J* = 7.5 Hz, 2H, CH₂), 7.09 (s, 1H, CH), 7.32 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ph), 8.37 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ph). ¹³C BMR (CDCl₃): δ, m.d.: 15.7, 24.4, 29.1, 118.3, 128.4, 128.8, 134.17, 148.2, 161.5, 165.4, 169.2. Elementinė sudėtis, %: apsk. (C₁₃H₁₃ClN₂): C, 67.10; H, 5.63. Rasta: C, 67.20; H, 5.50.

4-Chlor-2-(4-*N,N*-dimetilaminofenil)-6-metilpirimidinas (15)

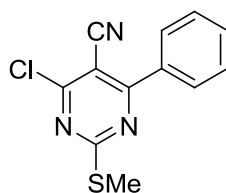


Reakcijos trukmė 8 val., išeiga 22.5 g, (76%); lyd. t. 157-159 °C. ¹H BMR (CDCl₃): δ, m.d.: 2.54 (s, 3H, CH₃), 3.08 (s, 6H, CH₃), 6.76 (d, *J* = 9.3 Hz, 2H, Ph), 6.95 (s, 1H, CH), 8.36 (d, *J* = 9.3 Hz, 2H, Ph). ¹³C BMR (CDCl₃): δ, m.d.: 24.4, 40.5, 111.7, 116.7, 124.2, 130.2, 152.7, 161.2, 165.6, 168.8. Elementinė sudėtis, %: apsk. (C₁₃H₁₂ClN₃): C, 63.03; H, 5.70. Rasta: C, 62.94; H, 5.44.

Pirimidinų 19, 20, 21, 22, 24, 28 bendra sintezės metodika.

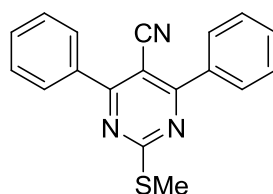
Mišinys iš atitinkamo pirimidino 3-5, 7 (0.45 mmol), fenilborono rūgšties (0.118 g, 0.97 mmol.), bevandenio kalio fosfato (0.61 g, 2.9 mmol), Pd(OAc)₂ (2.5 mg, 0.011 mmol), trifenilfosfino (5.9 mg, 0.023 mmol) (junginių 19 ir 21 atveju 0.3 g, 1.47 mmol K₃PO₄ ir 0.06 g, 0.49 mmol fenilborono rūgšties) dioksane (20 ml) maišant virinamas 2 val. argono atmosferoje. Po to tirpiklis distiluojamas rotaciniu garintuvu iki sausumo. Į liekaną pilamas vanduo (10 ml) ir maišoma kambario temperatūroje 20 min. Nuosėdos filtruojamos, tirpinamos chloroforme (30 ml). Gautas tirpalas nugarinamas rotaciniu garintuvu, reakcijos mišinys gryninamas chromatografine kolonėle (eliuentas – benzenas) ir gaunami pirimidinai 19, 20, 21, 22, 24, 28.

4-chlor-5-ciano -6-fenil -2-metiltiopirimidinas (19)



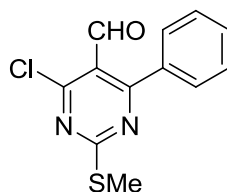
Reakcijos trukmė 25 val., išeiga 30.6 mg, (26%); lyd. t. 95-96°C. Gryninta chromatografine kolonėle (eliuentas-benzenas); ¹H BMR (CDCl₃): δ, m.d.: 2.69 (s, 3H, SCH₃), 7.59-7.63 (m, 3H, Ph), 8.08-8.11 (m, 2H, Ph)¹³C BMR (CDCl₃): δ, m.d.: 14.99, 101.0, 114.9, 129.0, 129.6, 131.9, 134.5, 163.8, 168.8, 176.7. Elementinė sudėtis, %: apsk. (C₁₂H₈ClN₃S): C, 55.07; H, 3.08. Rasta: C, 55.42; H, 3.01.

5-ciano-4,6-difenil-2-metiltiopirimidinas (20)



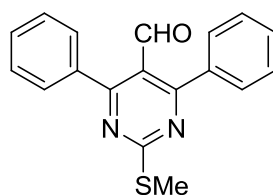
Sintetinamas baze naudojant Cs₂CO₃. Reakcijos trukmė 11 val., išeiga 39.6 mg, (29%). Katalizatorius - Pd₂(dba)₃. Reakcijos trukmė 2.7 val., išeiga 69.6 mg, (51%); lyd. t. 220-221 °C. Gryninamas chromatografinė kolonėle (eliuntas-benzenas); UV-vis (etanolis), λ, nm (ε, l×mol⁻¹×cm⁻¹): 277 (3.0×10⁴), 339 (2.5×10⁴); IR (nujolas) ν, cm⁻¹ 2220 (CN); ¹H BMR (CDCl₃): δ, m.d.: 2.73 (s, 3H, SCH₃), 7.59-7.62(m, 6H, Ph), 8.07-8.10 (m, 4H, Ph)¹³C BMR (CDCl₃): δ, m.d.: 14.8, 98.4, 117.7, 129.0, 129.6, 131.96, 135.8, 169.4, 175.9. Elementinė sudėtis, %: apsk. (C₁₈H₁₃N₃S): C, 71.26; H, 4.32. Rasta: C, 71.17; H, 4.55.

4-chlor-6-fenil-5-formil-2-metiltiopirimidinas (21)



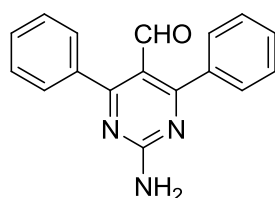
Katalizatoriumi naudojant Pd(OAc)₂, reakcijos trukmė 35 val., išeiga 40.5 mg, (34%); Katalizatoriumi naudojant Pd₂(dba)₃, reakcijos trukmė 72 val., išeiga 50 mg, (42%); lyd. t. 140-141 °C. Gryninamas chromatografinė kolonėle (eliuntas-benzenas); UV-vis (etanolis), λ, nm (ε, l×mol⁻¹×cm⁻¹): 266 (1.7×10⁴), 287 (1.5×10⁴); IR (nujolas) ν, cm⁻¹ 1694 (CHO); ¹H BMR (CDCl₃): δ, m.d.: 2.69 (s, 3H, SCH₃), 7.57-7.62 (m, 5H, Ph), 10.09 (s, 1H, CHO)¹³C BMR (CDCl₃): δ, m.d.: 14.85, 120.7, 129.0, 130.5, 131.6, 135.2, 160.9, 170.1, 176.2, 188.2. Elementinė sudėtis, %: apsk. (C₁₂H₉ClN₂OS): C, 54.44; H, 3.43. Rasta: C, 54.88; H, 3.64.

4,6-difenil-5-formil-2-metiltiopirimidinas (22)



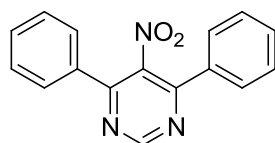
Reakcijos trukmė 2.75 val., išeiga 85.4 mg, (62%); lyd. t. 112-113 °C. Gryninamas chromatografinė kolonėle (eliuentas-benzenas); UV-vis (etanolis), λ , nm (ϵ , $l \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$): 275 (2.0×10^4); IR (nujolas) ν , cm^{-1} 1697 (CHO); ^1H BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 2.73 (s, 3H, SCH_3), 7.54-7.57 (m, 6H, Ph), 7.68-7.71 (m, 4H, Ph), 10.05 (s, 1H, CHO). ^{13}C BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 14.73, 121.8, 128.7, 130.4, 130.9, 136.8, 168.8, 175.1, 190.6. Elementinė sudėtis, %: apsk. ($\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OS}$): C, 70.56; H, 4.61. Rasta: C, 70.79; H, 4.49.

2-amino-4,6-difenil-5-formilpirimidinas (24)



Katalizatoriumi naudojant $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, reakcijos trukmė 11 val., išeiga 84.2 mg, (68%). Katalizatoriumi naudojant $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, reakcijos trukmė 7 val., išeiga 0.11 g, (85%); lyd. t. 149-150 °C (skyla). Kristalinamas iš 2-propanolio. Gryninamas chromatografinė kolonėle (eliuentas-benzenas); UV-vis (etanolis), λ , nm (ϵ , $l \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$): 259 (2.2×10^4), 276 pt (2.1×10^4), 3.14 pt (1.1×10^4); IR (nujolas) ν , cm^{-1} 3468, 3380 pt, 3277 (NH_2), 1687 ($\text{C}=\text{O}$); ^1H BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 5.96 (s, 2H, NH_2), 7.50-7.63 (m, 10H, Ph), 9.89 (s, 1H, CHO). ^{13}C BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 117.9, 128.6, 129.5, 130.4, 137.5, 162.4, 172.5, 189.2. Elementinė sudėtis, %: apsk. ($\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$): C, 74.17; H, 5.11. Rasta: C, 74.00; H, 4.95.

4,6-difenil-5-nitropirimidinas (28)



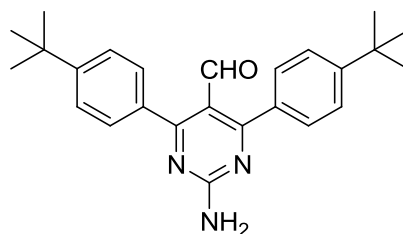
Reakcijos trukmė 2 val., išeiga 26.2 mg, (21%); lyd. t. 116-118 °C. Gryninamas chromatografinė kolonėle (eliuentas-benzenas); UV-vis (etanolis),

λ , nm (ϵ , $l \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$): 257pt (1.7×10^4), 271pt (1.8×10^4); ^1H BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 7.52-7.60 (m, 6H, Ph), 7.73-7.76 (m, 4H, Ph), 9.41 (s, 1H, CH).. ^{13}C BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 128.1, 129.3, 131.5, 133.6, 143.99, 158.3, 158.4. MS: m/z, 278 M^+ ,

2-amino-4,6-diaril-5-formilpirimidinų (29d, 29f) ir 4,6-di(4-tret-butilfenil)-2-metilpirimidino (30d) bendra sintezės metodika.

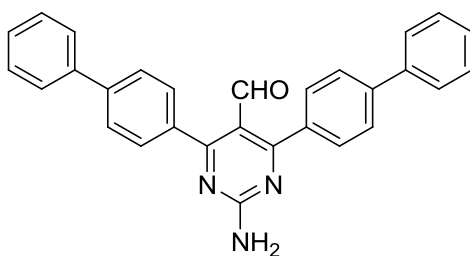
Mišinys iš atitinkamo pirimidino **1**, **5** (0.51 mmol), arilborono rūgštis (1.1 mmol.), bevandenio kalio fosfato (0.67 g, 3.16 mmol) ir $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (8,9 mg, 0.013 mmol) dioksane (20 ml) maišant virinamas 4 val. argono atmosferoje. Po to, tirpiklis distiluojamas rotaciniu garintuvu iki sausumo. Į liekaną pilamas vanduo (20 ml) ir maišoma kambario temperatūroje 20 min. Nuosėdos filtruojamos, tirpinamos dichlorometane (40 ml). Gautas tirpalas nugarinamas rotaciniu garintuvu, reakcijos mišinys gryninamas chromatografinė kolonėle arba kristalinamas.

2-amino-4,6-di[(4-tret-butil)fenil]-5-formil-pirimidinas (29d)



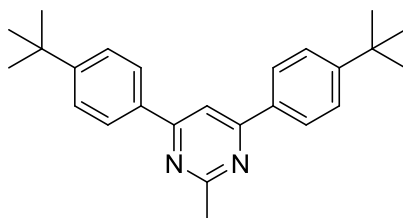
Reakcijos trukmė 2 val., išeiga 39.5 mg, (20%); lyd. t. 228-231 °C. Kristalinamas iš 2-propanolio. Gryninamas chromatografinė kolonėle (eliuentas-chloroformas) UV-vis (etanolis), λ , nm (ϵ , $l \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$): 275 (3.0×10^4), 318 (1.2×10^4); IR (KBr) ν , cm^{-1} 3316, 3419 (NH_2), 1715 ($\text{C}=\text{O}$); ^1H BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 1.40 (s, 18H, CH_3), 5.70 (s, 2H, NH_2), 7.56 (dd, $^3\text{J} = 13$ Hz, $^4\text{J} = 9$ Hz; 8H), 9.94 (s, 1H, CHO). ^{13}C BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 31.5, 35.1, 125.4, 125.6, 129.5, 134.6, 153.7, 162.2. MS: m/z, 388 M^+ .

2-amino-4,6-(4-[1,1'-bifenil])-5-formilpirimidinas (29f)



Reakcijos trukmė 2 val., išeiga 0.11 g, (50%); lyd. t. 248-251 °C. Kristalinamas iš chloroformo. Gryninamas chromatografinė kolonėle (eliuentas-chloroformas); UV-vis (etanolis), λ , nm (ϵ , $1 \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$): 204 (6.7×10^4), 287 (4.2×10^4); IR (nujolas) ν , cm^{-1} 3492, 3400 pt, 3290 (NH_2), 1688 ($\text{C}=\text{O}$); ^1H BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 6.10 (s, 2H, NH_2), 7.44-7.46 (m, 2H, Ph), 7.50-7.55 (m, 4H, CH), 7.68-7.71 (m, 4H, Ph), 7.77 (s, 8H, Ph), 10.01 (s, 1H, CHO); ^{13}C BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 116.99, 126.8, 127.6, 128.6, 129.8, 131.1, 137.5, 140.1, 142.0, 163.4, 171.6, 188.9. Elementinė sudėtis, %: apsk. ($\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}$): C, 81.48; H, 4.95. Rasta: C, 81.64; H, 5.04.

4,6-di(4-tret-butilfenil)-2-metilpirimidinas (30d)

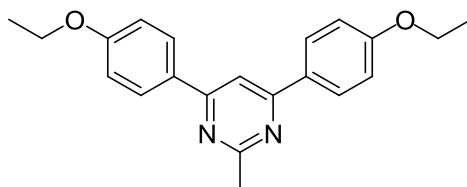


Reakcijos trukmė 4 val., išeiga 0.12 g, (65%); lyd. t. 110-111 °C. Gryninamas chromatografinė kolonėle (eliuentas-chloroformas). UV-vis (etanolis), λ , nm (ϵ , $1 \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$): 206 (3.4×10^4), 255 (2.5×10^4), 283 pt (2.1×10^4), 297 pt (2.4×10^4), 306 (2.7×10^4); ^1H BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 1.41 (s, 18H, CH_3), 2.88 (s, 3H, CH_3), 7.58 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H, Ph), 7.88 (s, 1H, CH), 8.08 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H, Ph). ^{13}C BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 26.72, 31.50, 35.13, 109.91, 126.17, 127.29, 135.00, 154.33, 164.97, 168.63. Elementinė sudėtis, %: apsk. ($\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_2$): C, 83.75; H, 8.43. Rasta: C, 84.06; H, 8.62.

4,6-diaril-2-pakeistupirimidinų 30-32(c, e-j), 33c, 33f, 33j bendra sintezės metodika.

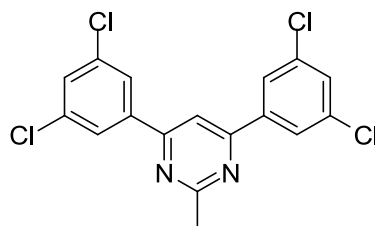
Mišinys iš atitinkamo 4,6-dichloro-2-pakeisto pirimidino (**1**, **2**, **12**, **13**) (3.95 mmol), arilborono rūgštis (**c**, **e-j**) (9.88 mmol.), bevandenio kalio fosfato (8.1 g, 38 mmol) ir Pd(PPh₃)₂Cl₂ (69.3 mg, 0.099 mmol) dioksane (70 ml) maišant virinamas 4-11 val. argono atmosferoje. Po to tirpiklis distiliuojamas rotaciniu garintuvu iki sausumo. Į liekaną pilamas vanduo (300 ml) ir maišoma kambario temperatūroje 30 min. Nuosėdos filtruojamos, tirpinamos dichlormetane (150 ml). Gautas tirpalas filtruojamas per silikagelio sluoksnį. Tirpiklis nugarinamas rotaciniu garintuvu, nuosėdos kristalinamos.

4,6-di(4-etoksifenil)-2-metilpirimidinas (30c)



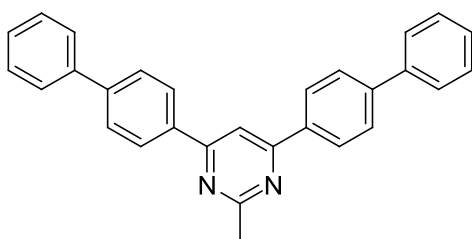
Reakcijos trukmė 5 val., išeiga 0.79 g, (60%); lyd. t. 117-120 °C (iš tolueno). UV-vis (THF), λ nm (ϵ , l \times mol⁻¹ \times cm⁻¹): 267 (1.09 \times 10⁴), 293 (1.31 \times 10⁴), 318 (1.61 \times 10⁴). ¹H BMR (CDCl₃) δ , m.d.: 1.48 (t, J = 6.9 Hz, 6H, CH₃), 2.85 (s, 3H, CH₃), 4.11 (k, J = 7.2 Hz, 4H, CH₂), 7.01 (d, J = 6.9 Hz, 4H, Ph), 7.77 (s, 1H, CH), 8.09 (d, J = 6.9 Hz, 4H, Ph). ¹³C BMR (CDCl₃) δ , m.d.: 15.0, 26.8, 63.9, 108.5, 115.0, 129.0, 130.1, 161.4, 164.3, 168.4. MS: m/z, 334.2 (M⁺, 95%). Elementinė sudėtis, %: apsk. (C₂₁H₂₂N₂O₂): C, 75.42; H, 6.63. Rasta: C, 75.31; H, 6.57.

4,6-bis(3,5-dichlorfenil)-2-metilpirimidinas (30e)



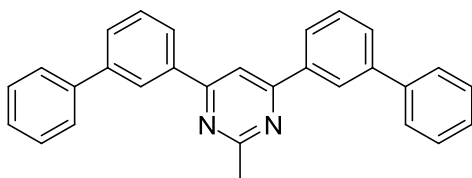
Reakcijos trukmė 4 val., išeiga 0.76 g, (50%); lyd. t. 230 °C (iš tolueno ir 2-propanolio 9:1). UV-vis (THF), λ , nm (ϵ , $1 \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$): 247 (1.2×10^4), 295 (1.2×10^4); 318 (4.6×10^3). ^1H BMR (CDCl_3) δ , m.d.: 2.91 (s, 3H, CH_3); 7.56 (t, $J = 1.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.82 (s, 1H, CH), 8.07 (d, $J = 1.8$ Hz, 4H, Ar-H). ^{13}C BMR (CDCl_3) δ , m.d.: 26.6, 110.2, 126.0, 131.0, 136.1, 140.2, 162.9, 169.5. Elementinė sudėtis, %: apsk. ($\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{N}_2$): C, 53.16; H, 2.62. Rasta: C, 53.23; H, 2.57.

4,6-bis[(1,1'-bifenil)-4-il]-2-metilpirimidinas (30f)



Reakcijos trukmė 4 val., išeiga 1.29 g, (82%); lyd. t. 210-211 °C (iš tolueno). UV-vis (THF), λ , nm (ϵ , $1 \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$): 274 (3.3×10^4), 301 (4.3×10^4), 323 (5.2×10^4). ^1H BMR (CDCl_3) δ , m.d.: 2.93 (s, 3H, CH_3), 7.43-7.48 (m, Ar-H), 7.50-7.54 (m, Ar-H), 7.71 (d, $J = 9$ Hz, 4H, Ar-H), 7.80 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, Ar-H), 8.02 (s, 1H, CH), 8.27 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H, Ar-H). ^{13}C BMR (CDCl_3) δ , m.d.: 26.8, 110.0, 127.5, 127.9, 128.0, 128.1, 129.2, 136.6, 140.6, 143.7, 164.7, 168.9. Elementinė sudėtis, %: apsk. ($\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{N}_2$): C, 87.41; H, 5.56; N, 7.03. Rasta: C, 87.35; H, 5.54; N, 6.89.

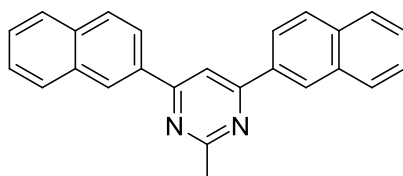
4,6-bis[(1,1'-bifenil)-3-il]-2-metilpirimidinas (30g)



Reakcijos trukmė 4 val., išeiga 0.20 g, (13%); lyd. t. 135-136 °C (iš tolueno ir 2-propanolio 2:8). UV-vis (THF), λ , nm (ϵ , $1 \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$): 247 (7.2×10^4), 295 (2.9×10^4), 316 pt. (1.7×10^4). ^1H BMR (CDCl_3) δ , m.d.: 2.94 (s, 3H, CH_3), 7.40-7.48 (m, 2H, Ar-H), 7.53 (t, $J = 7.2$, 4H, Ar-H), 7.64 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H, Ar-H),

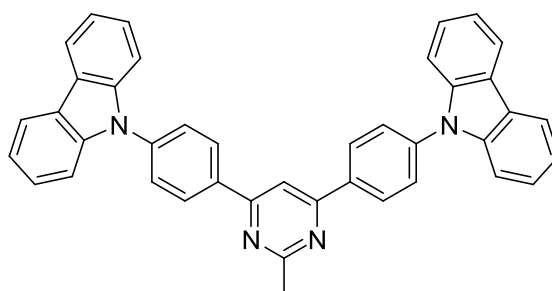
7.70-7.8 (m, 6H, Ar-H), 8.02 (s, 1H, CH), 8.14 (d, $J = 7.5$ Hz, Ar-H), 8.38 (t, $J = 1.8$ Hz, 4H, Ar-H). ^{13}C BMR (CDCl_3) δ , m.d.: 26.8, 110.7, 126.4, 127.6, 127.9, 129.2, 129.7, 129.7, 138.3, 141.0, 142.3, 165.2, 169.0. Elementinė sudėtis, %: apsk. ($\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{N}_2$): C, 87.41; H, 5.56, Rasta: C, 87.58; H, 5.69.

2-metil-4,6-di(2-naftil)pirimidinas (30h)



Reakcijos trukmė 6 val., išeiga 0.41 g, (30%); lyd. t. 178-181 °C (iš tolueno). UV-vis (THF), λ , nm (ϵ , $1 \times \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 215 (2.85×10^4); 255 (3.49×10^4); 318 (1.57×10^4); 351 (4.28×10^3). ^1H BMR (CDCl_3) δ , m.d.: 2.99 (s, 3H, CH_3), 7.58-7.61 (m, 4H, Ar-H), 7.92-8.07 (m, 6H, Ar-H), 8.16 (s, 1H, CH), 8.28 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H, Ar-H), 8.72 (s, 2H, Ar-H). ^{13}C BMR (CDCl_3) δ , m.d.: 26.9, 110.7, 124.5, 126.9, 127.6, 127.7, 128.1, 129.0, 129.3, 133.6, 134.8, 135.0, 165.0, 168.9. MS: m/z , 346.2 (M^+ , 100%). Elementinė sudėtis, %: apsk. ($\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{N}_2$): C, 86.68; H, 5.24. Rasta: C, 86.30; H, 5.24.

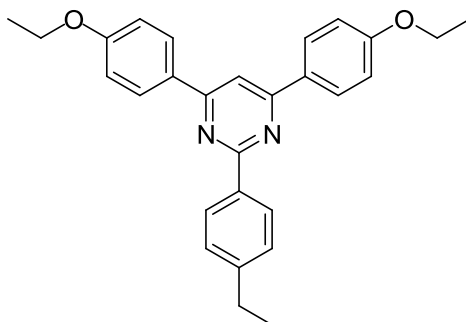
4,6-bis[4-(9H-karbazol-9-il)fenil]-2-metilpirimidinas (30j)



Reakcijos trukmė 4 val., išeiga 1.25 g, (55%); lyd. t. 326-330 °C (iš tolueno ir 2-propanolio 8:2). UV-vis (THF), λ , nm (ϵ , $1 \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$): 291 (3.50×10^4), 343 (3.64×10^4). ^1H BMR (CDCl_3) δ , m.d.: 3.01 (s, 3H, CH_3), 7.37 (d, $J = 7.35$ Hz, 4H, Ar-H), 7.50 (d, $J = 8.25$ Hz, 4H, Ar-H), 7.56 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, Ar-H), 7.83 (d, $J = 8.7$ Hz, Ar-H), 8.12 (s, 1H, CH), 8.21 (d, $J = 7.8$ Hz, 4H, Ar-H), 8.46 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, Ar-H). ^{13}C BMR (CDCl_3) δ , m.d.: 26.8, 110.1,

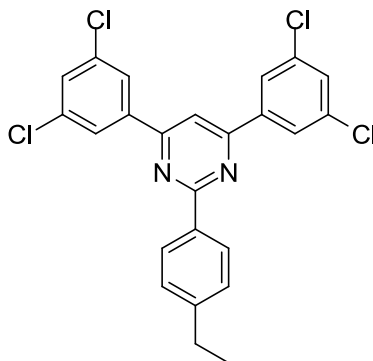
110.3, 120.6, 120.7, 123.9, 126.4, 127.6, 129.2, 136.3, 140.4, 140.8, 164.4, 169.2. Elementinė sudėtis, %: apsk. (C₄₁H₂₈N₄): C, 85.39; H, 4.89. Rasta: C, 85.66; H, 5.13.

2-(4-etilfenil)-4,6-bis(4-etoksifenil)pirimidinas (31c)



Reakcijos trukmė 5 val., išeiga 1.09 g, (65%); lyd. t. 127-130 °C. (iš tolueno). UV-vis (THF), λ , nm (ϵ , $l \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$): 218 (1.65×10^4), 280 (2.27×10^4), 288 (2.27×10^4), 328 (1.15×10^4). ¹H BMR (CDCl₃): δ , m.d.: 1.34 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H, CH₃), 1.50 (t, $J = 6.9$ Hz, 6H, CH₃), 2.77 (k, $J = 7.5$ Hz, 2H, CH₂), 4.15 (k, $J = 6.9$ Hz, 4H, CH₂), 7.06 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, Ph), 7.37 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, Ar-H), 7.89 (s, 1H, CH), 8.26 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, Ph), 8.63 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, Ar-H). ¹³C BMR (CDCl₃): δ , m.d.: 15.0, 15.8, 29.1, 63.9, 108.5, 114.9, 128.2, 128.8, 129.0, 130.2, 136.2, 147.2, 161.5, 164.1, 164.5. Elementinė sudėtis, %: apsk. (C₂₈H₂₈N₂O₂): C, 79.22; H, 6.65. Rasta: C, 79.38; H, 6.41.

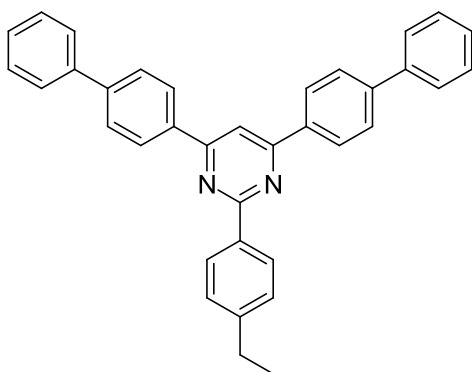
4,6-bis(3,5-dichlorfenil)-2-(4-etilfenil)pirimidinas (31e)



Reakcijos trukmė 8 val., išeiga 1.02 g, (53%); lyd. t. 141–143 °C (iš tolueno). UV-vis (THF) λ , nm (ϵ , $l \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$): 207 (6.09×10^4), 218 (5.50×10^4), 266

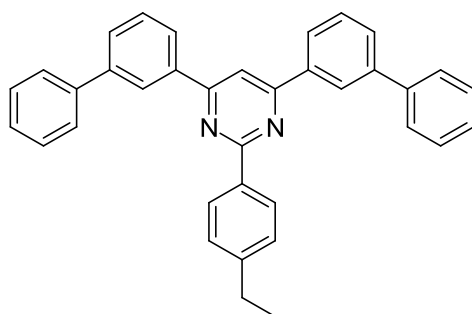
(4.25×10^4), 332 (6.56×10^3). ^1H BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 1.35 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H, CH_3), 2.79 (k, $J = 7.5$ Hz, 2H, CH_2), 7.39 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, Ph), 7.55 (s, 2H, Ar-H), 7.81 (s, 1H, CH), 8.14 (s, 4H, Ar-H), 8.58 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ph). ^{13}C BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 15.7, 29.2, 110.1, 126.0, 128.5, 128.9, 131.0, 134.9, 136.1, 140.3, 148.3, 162.8, 165.4. Elementinė sudėtis, %: apsk. ($\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{N}_2$): C, 60.79; H, 3.40. Rasta: C, 60.99; H, 3.57.

4,6-di[(1,1'-bifenil)-4-il]-2-(4-etilfenil)pirimidinas (31f)



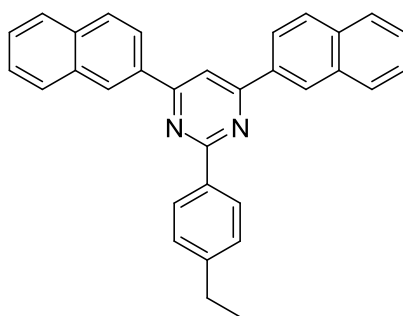
Reakcijos trukmė 4 val., išeiga 1.75 g, (91%); lyd. t. 190-193 °C (iš tolueno). UV-vis (THF), λ , nm (ϵ , $1 \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$): 209 (5.59×10^4), 295 (6.32×10^4), 333 (3.21×10^4). ^1H BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 1.36 (t, $J = 7.8$ Hz, 3H, CH_3), 2.80 (k, $J = 7.8$ Hz, 2H, CH_2), 7.42 (m, 8H, Ar-H), 7.51 (m, 4H, Ar-H), 7.72 (m, 4H, Ar-H), 7.82 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 8.09 (s, 1H, CH), 8.41 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 8.70 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H). ^{13}C BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 15.8, 29.2, 110.0, 127.3, 127.5, 127.6, 127.8, 128.0, 128.1, 129.2, 136.1, 136.8, 140.7, 143.8, 147.4, 164.5, 165.0. Elementinė sudėtis, %: apsk. ($\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{N}_2$): C, 88.49; H, 5.78. Rasta: C, 88.70; H, 5.98.

4,6-di([1,1'-bifenil]-3-il)-2-(4-etilfenil)pirimidinas (31g)



Reakcijos trukmė 10 val., išeiga 0.83 g, (43%); lyd. t. 180-182 °C. (iš 2-propanolio). UV-vis (THF), λ , nm (ϵ , $l \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$): 209 (6.33×10^4), 257 (8.08×10^4), 326 (8.88×10^3). ^1H BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 1.35 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H, CH_3), 2.78 (k, $J = 7.5$ Hz, 2H, CH_2), 7.43 (m, 5H, Ar-H), 7.55 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H, Ph), 7.65 (m, 3H, Ar-H), 7.74 (m, 6H, Ar-H), 8.11 (s, 1H, CH), 8.29 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, Ph), 8.53 (s, 2H, Ar-H), 8.68 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, Ar-H). ^{13}C BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 15.8, 29.2, 110.7, 126.4, 126.5, 127.6, 127.9, 128.3, 128.5, 128.9, 129.2, 129.6, 129.8, 135.9, 138.5, 141.2, 142.3, 147.5, 165.0. Elementinė sudėtis, %: apsk. ($\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{N}_2$): C, 88.49; H, 5.78. Rasta: C, 88.02; H, 5.73.

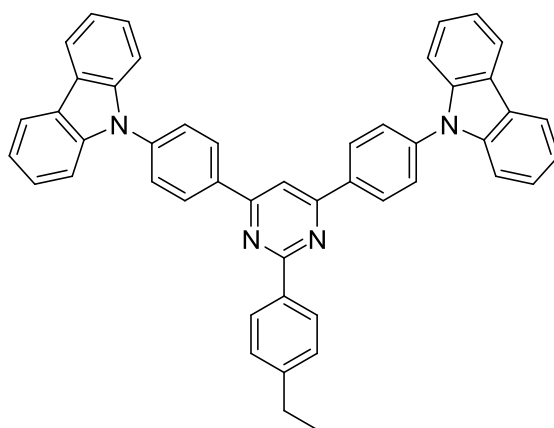
2-(4-etilfenil)-4,6-bis(2-naftil)pirimidinas (31h)



Reakcijos trukmė 4 val., išeiga 0.43 g, (25%); lyd. t. 148-150 °C (iš tolueno). UV-vis (THF), λ , nm (ϵ , $l \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$): 213 (2.41×10^4), 217 (6.38×10^4), 220 (6.38×10^4), 224 (2.71×10^4), 265 (4.11×10^4), 287 (2.49×10^4), 328 (2.13×10^4). ^1H BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 1.37 (t, $J = 7.8$ Hz, 3H, CH_3), 2.81 (k, $J = 7.8$ Hz, 2H, CH_2), 7.44 (t, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ph), 7.60-7.63 (m, 4H, Ar-H), 7.95 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.05-8.12 (m, 4H, Ar-H), 8.30 (s, 1H, CH), 8.46 (d, $J =$

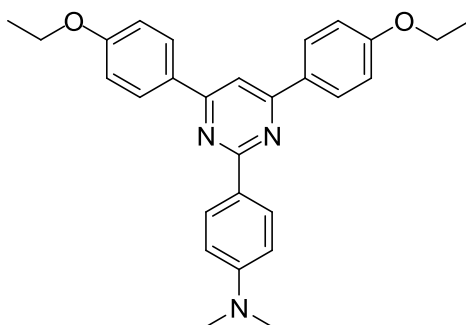
6.9Hz, 2H, Ar-H), 8.73 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ph). 8.86 (s, 2H, Ar-H). ^{13}C BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 15.8, 29.2, 110.73, 124.6, 126.8, 127.6, 127.8, 128.1, 128.3, 128.9, 128.9, 129.3, 133.6, 134.9, 135.09, 135.9, 147.6, 164.8, 164.9. Elementinė sudėtis, %: apsk. ($\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_2$): C, 88.04; H, 5.54. Rasta: C, 87.80; H, 5.78.

4,6-bis[4-(9-karbazolil)fenil]-2-(4-etilfenil)pirimidinas (31j)



Reakcijos trukmė 7 val., išeiga 2.00 g, (76%); lyd. t. 234–235 °C (iš tolueno ir 2-propanolio 9:1). UV-vis (THF) λ , nm (ϵ , $l \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$): 290 (4.38×10^4), 343 (3.54×10^4). ^1H BMR (CDCl_3): δ , m.d.: δ , 1.35 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H, CH_3), 2.84 (k, $J = 7.5$ Hz, 2H, CH_2), 7.37 (m, 4H, Ar-H), 7.40-7.57 (m, 6H, Ar-H), 7.60 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, Ar-H), 7.84 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, Ar-H), 8.20 (m, 5H, Ar-H), 8.60 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, Ar-H), 8.74 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ph). ^{13}C BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 15.7, 29.2, 110.1, 110.2, 120.6, 120.7, 124.0, 126.4, 127.5, 128.4, 128.9, 129.2, 135.7, 136.6, 140.8, 140.8, 147.8, 164.3, 165.2. Elementinė sudėtis, %: apsk. ($\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{N}_4$): C, 86.46; H, 5.14. Rasta: C, 86.84; H, 5.15.

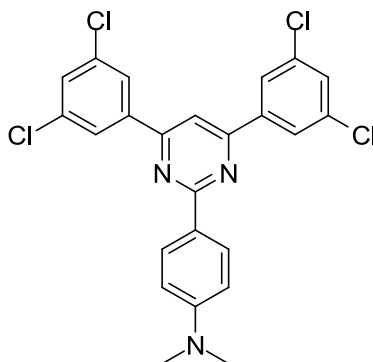
4,6-bis(4-etoksifenil)-2-[(4-*N,N*-dimetilamino)fenil]pirimidinas (32c)



Reakcijos trukmė 6 val., išeiga 0.43 g, (25%); lyd. t. 164–166 °C (iš tolueno).

^1H BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 1.50 (t, $J = 6.9$ Hz, 6H, CH_3), 3.10 (s, 6H, CH_3), 4.12 (k, $J = 6.9$ Hz, 4H, CH_2), 6.87 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ph), 7.05 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H, Ar-H), 7.79 (s, 1H, CH), 8.25 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H, Ar-H), 8.62 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ph). ^{13}C BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 15.1, 40.8, 63.9, 107.5, 112.0, 114.9, 128.9, 128.9, 130.6, 146.2, 153.2, 161.3, 163.9, 164.7. Elementinė sudėtis, %: apsk. ($\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_2$): C, 76.51; H, 6.65. Rasta: C, 76.39; H, 6.63.

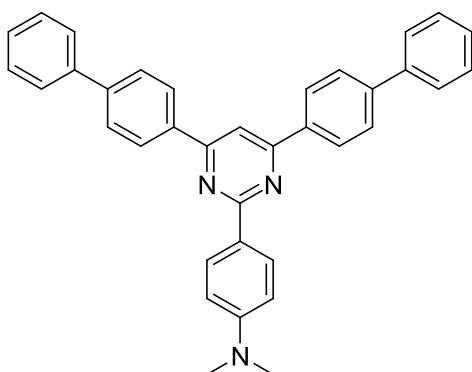
4,6-bis(3,5-dichlorfenil)-2-[(4-*N,N*-dimetilamino)fenil]pirimidinas (32e)



Reakcijos trukmė 7 val., išeiga 1.24 g, (64%); lyd. t. 141–143 °C (iš tolueno).

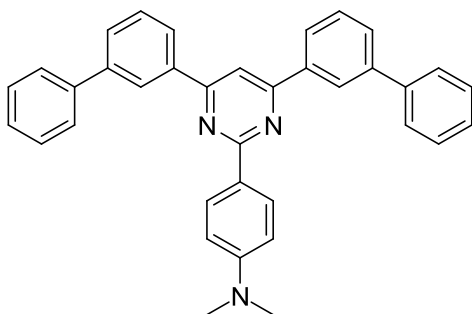
^1H BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 3.13 (s, 6H, CH_3), 6.83 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ph), 7.54 (s, 2H, Ar-H), 7.69 (s, 1H, CH), 8.13 (s, 4H, Ar-H), 8.54 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ph). ^{13}C BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 47.5, 111.8, 120.6, 126.1, 131.5, 131.7, 136.4, 139.2, 144.2, 160.4, 162.9, 163.6. Elementinė sudėtis, %: apsk. ($\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{Cl}_4\text{N}_3$): C, 58.92; H, 3.50. Rasta: C, 58.66; H, 3.41.

4,6-bis[(1,1'-bifenil)-4-il]-2-[(4-*N,N*-dimetilamino)fenil]pirimidinas (32f)



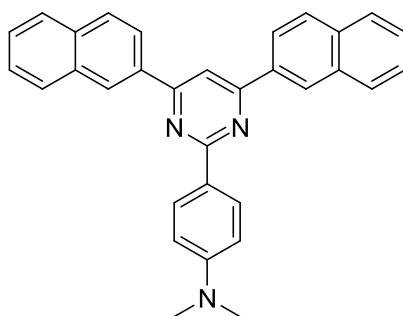
Reakcijos trukmė 4 val., išeiga 0.84 g, (42%); lyd. t. 261-263 °C (iš tolueno). ¹H BMR (CDCl₃): δ, m.d.: 3.13 (s, 6H, CH₃), 6.93 (d, *J* = 6.9 Hz, 2H, Ph), 7.44-7.56 (m, 6H, Ar-H), 7.72 (d, *J* = 6.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.81 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, Ar-H), 7.99 (s, 1H, CH), 8.39 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, Ar-H), 8.68 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ph). ¹³C BMR (CDCl₃): δ, m.d.: 40.9, 109.0, 112.2, 127.5, 127.6, 127.8, 128.0, 128.0, 129.1, 127.2, 130.1, 137.1, 141.7, 143.6, 164.3, 165.1. Elementinė sudėtis, %: apsk. (C₃₆H₂₉N₃): C, 85.85; H, 5.80. Rasta: C, 85.65; H, 5.65.

4,6-bis[(1,1'-bifenil)-3-il]-2-[(4-*N,N*-dimetilamino)fenil]pirimidinas (32g)



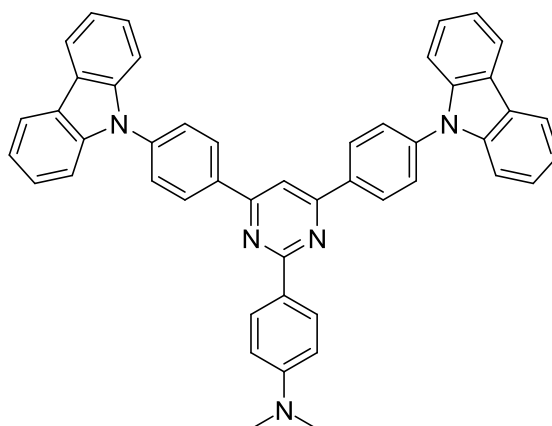
Reakcijos trukmė 9 val., išeiga 0.60 g, (30%); lyd. t. 203-205 °C (iš tolueno ir 2-propanolio 3:7). ¹H BMR (CDCl₃): δ, m.d.: 3.12 (s, 6H, CH₃), 6.91 (d, *J* = 6.4 Hz, 2H, Ph), 7.40-7.80 (m, 14H, Ar-H), 8.00 (s, 1H, CH), 8.27 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H, Ar-H), 8.53 (s, 2H, Ar-H), 8.68 (d, *J* = 6.4 Hz, 2H, Ph). ¹³C BMR (CDCl₃): δ, m.d.: 40.7, 109.5, 112.08, 126.4, 126.5, 127.6, 127.9, 129.2, 129.5, 129.6, 130.1, 138.8, 141.3, 142.2, 152.4, 164.8, 165.2. Elementinė sudėtis, %: apsk. (C₃₆H₂₉N₃): C, 85.85; H, 5.80. Rasta: C, 85.86; H, 6.06.

2-[(4-*N,N*-dimetilamino)fenil]-4,6-bis(2-naftil)pirimidinas (32h)



Reakcijos trukmė 5 val., išeiga 0.87 g, (49%); lyd. t. 245–248 °C (iš tolueno ir 2-propanolio 8:2). ¹H BMR (CDCl₃): δ, m.d 3.14 (s, 6H, CH₃), 6.93 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ph), 7.58-7.63 (m, 4H, Ar-H), 7.95-8.10 (m, 6H, Ar-H), 8.19 (s, 1H, CH), 8.45 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ph), 8.74 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 8.84 (s, 2H, Ar-H). ¹³C BMR (CDCl₃): δ, m.d.: 40.8, 109.6, 112.1, 124.7, 126.7, 127.4, 127.6, 128.1, 128.8, 129.3, 130.1, 133.6, 134.8, 135.6, 138.1, 152.5, 164.6, 165.2. Elementinė sudėtis, %: apsk. (C₃₂H₂₅N₃): C, 85.11; H, 5.58. Rasta: C, 85.29; H, 5.68.

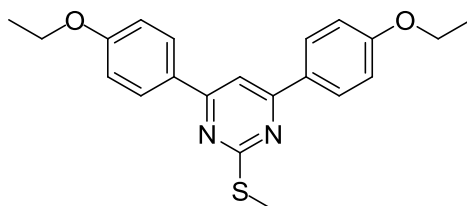
4,6-bis[4-(9-karbazolil)fenil]-2-[(4-*N,N*-dimetilamino)fenil]pirimidinas (32j)



Reakcijos trukmė 10 val., išeiga 1.72 g, (64%); lyd. t. 267-268 °C (iš tolueno ir 2-propanolio 9:1). UV-vis (THF) λ, nm (ε, l×mol⁻¹×cm⁻¹): 291 (3.86×10⁴), 345 (6.82×10⁴). ¹H BMR (CDCl₃): δ, m.d.: δ, 3.15 (s, 6H, CH₃), 6.93 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H, Ph), 7.35-7.61 (m, 12H, Ar-H), 7.83 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, Ar-H), 8.08 (s, 1H, CH), 8.21 (d, *J* = 7.5 Hz, 4H, Ar-H), 8.58 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, Ar-H), 8.73

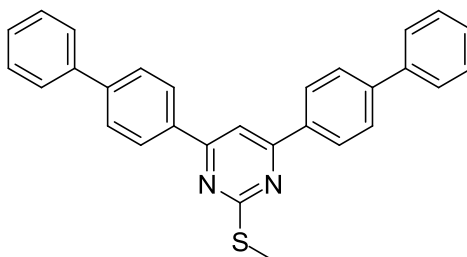
(d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ph). ^{13}C BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 40.7, 109.0, 110.1, 112.0, 120.6, 120.7, 123.9, 126.4, 127.4, 129.2, 130.2, 137.0, 140.2, 140.8, 152.5, 164.0, 165.4. Elementinė sudėtis, %: apsk. ($\text{C}_{48}\text{H}_{35}\text{N}_5$): C, 84.55; H, 5.17. Rasta: C, 84.76; H, 5.17.

4,6-bis(4-etoksifenil)-2-(metiltio)pirimidinas (33c)



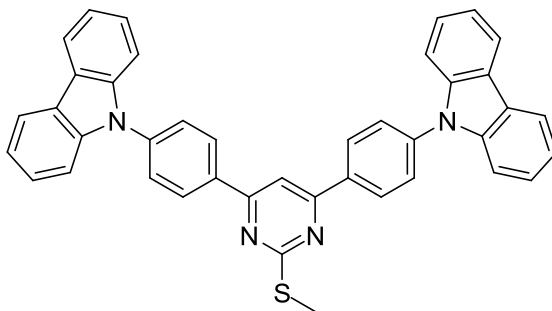
Reakcijos trukmė 4 val., išeiga 0.87 g, (60%); lyd. t. 142-143 °C (iš tolueno ir 2-propanolio 4:6). ^1H BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 1.46 (t, $J = 6.9$ Hz, 6H, CH_3), 2.73 (s, 3H, CH_3), 4.10 (k, $J = 6.9$ Hz, 4H, CH_2), 7.01 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H, Ar-H), 7.66 (s, 1H, CH), 8.12 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H, Ar-H). ^{13}C BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 14.6, 15.0, 64.0, 106.3, 114.9, 127.9, 129.0, 129.5, 161.6, 164.1. Elementinė sudėtis, %: apsk. ($\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{SO}_2$): C, 68.82; H, 6.05. Rasta: C, 68.98; H, 6.19.

4,6-di[(1,1'-bifenil)-4-il]-2-metiltiopirimidinas (33f)



Reakcijos trukmė 7 val., išeiga 1.02 g, (60%); lyd. t. 205-207 °C (iš tolueno ir 2-propanolio 7:3). ^1H BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 2.79 (s, 3H, CH_3), 7.44- 7.55 (m, 6H, Ar-H), 7.70 (d, $J = 8.1$ Hz, 4H, Ar-H), 7.78 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, Ar-H), 7.89 (s, 1H, CH), 8.28 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, Ar-H). ^{13}C BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 14.7, 107.9, 127.5, 127.8, 128.0, 128.2, 129.2, 136.0, 140.5, 144.0, 164.5, 173.1. Elementinė sudėtis, %: apsk. ($\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}$): C, 80.90; H, 5.15. Rasta: C, 81.15; H, 5.38.

4,6-bis[4-(9-karbazolil)fenil]-2-metiltiopirimidinas (33j)

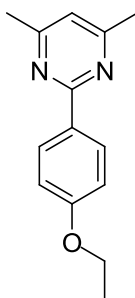


Reakcijos trukmė 11 val., išeiga 1.23 g, (51%); lyd. t. 257-260 °C (skyla), (iš tolueno). UV-vis (THF) λ , nm (ϵ , $1 \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$): 292 (3.24×10^4), 343 (2.71×10^4), 363 (2.94×10^4). ^1H BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 2.84 (s, 3H, CH_3), 7.37-7.58 (m, 6H, Ar-H), 7.80 (d, $J = 7.8$ Hz, 4H, Ar-H), 7.97 (s, 1H, CH), 8.20 (d, $J = 7.8$ Hz, 4H, Ar-H), 8.46 (d, $J = 8.1$ Hz, 4H, Ar-H). ^{13}C BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 14.7, 108.0, 110.1, 120.7, 120.7, 124.0, 126.4, 127.4, 129.2, 135.8, 140.7, 140.7, 164.2, 173.6. Elementinė sudėtis, %: apsk. ($\text{C}_{41}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{S}$): C, 80.89; H, 4.64. Rasta: C, 80.56; H, 4.52.

2-Aril-4,6-dimetilpirimidinų 47(c, f, h) bendra sintezės metodika

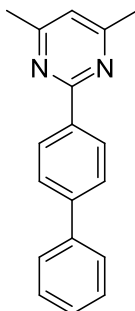
Mišinys iš atitinkamo 2-chlor-4,6-dimetilpirimidino [79] **46** (1 g, 5.56 mmol), arilborono rūgštis (**c, f, h**) (7.02 mmol.), bevandenio kalio fosfato (7.03 g, 33 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (97.5 mg, 0.139 mmol) dioksane (60 ml) maišant virinamas 4-6 val. argono atmosferoje. Po to, tirpiklis nudistiliuojamas rotaciniu garintuvu iki sausumo. Į liekaną pilamas vanduo (250 ml) ir maišoma kambario temperatūroje 30 min. Nuosėdos filtruojamos, tirpinamos dichlormetane (150 ml), gautas tirpalas filtruojamas per silikagelio sluoksnį. Filtratas koncentruojamas rotaciniu garintuvu iki sausumo, nuosėdos kristalinamos.

2-(4-etoksifenil)-4,6-dimetilpirimidinas (47c)



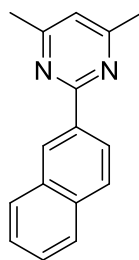
Reakcijos trukmė 5 val., išeiga 0.60 g, (47%); lyd. t. 106-108 °C (iš tolueno ir 2-propanolio 7:3). ^1H BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 1.47 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H, CH_3), 2.54 (s, 6H, CH_3), 4.08 (k, $J = 6.9$ Hz, 2H, CH_2), 6.89 (s, 1H, CH), 6.98 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H, Ph), 8.39 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H, Ph). ^{13}C BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 15.1, 24.4, 63.7, 114.5, 115.0, 117.5, 127.9, 130.0, 164.2, 166.8. Elementinė sudėtis, %: apsk. ($\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$): C, 73.66; H, 7.06. Rasta: C, 73.54; H, 7.05.

2-[(1,1'-bifenil)-4-il]-4,6-dimetilpirimidinas (47f)



Reakcijos trukmė 4 val., išeiga 0.51 g, (35%); lyd. t. 80-83 °C (iš tolueno ir 2-propanolio 9:1). ^1H BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 2.59 (s, 6H, CH_3), 6.97 (s, 1H, CH), 7.40 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H, Ar-H), 7.50 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.69-7.76 (m, 4H, Ar-H), 8.53 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H). ^{13}C BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 24.4, 118.2, 127.4, 127.6, 127.8, 128.9, 129.1, 137.3, 141.0, 143.2, 164.2, 167.0. Elementinė sudėtis, %: apsk. ($\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2$): C, 83.04; H, 6.19. Rasta: C, 83.01; H, 6.21.

4,6-dimetil-2-(2-naftil)pirimidinas (47h)

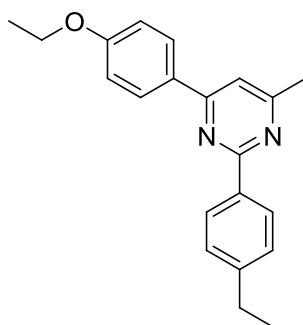


Reakcijos trukmė 6 val., išeiga 0.78 g,(60%); lyd. t. 114-116°C. (iš tolueno), Lit. Lyd. t. 116-117°C [80]. ¹H BMR (CDCl₃): δ, m.d.: 2.62 (s, 6H, CH₃), 6.99 (s, 1H, CH), 7.52-7.56 (m, 2H, Ar-H), 7.89-8.05 (m, 3H, Ar-H), 8.58 (d, 1H, Ar-H), 9.01 (s, 1H, Ar-H). ¹³C BMR (CDCl₃): δ, m.d.: 24.5, 118.3, 125.6, 126.3, 127.1, 127.9, 128.3, 128.6, 129.5, 133.6, 134.8, 135.8, 164.4, 167.1. Elementinė sudėtis, %: apsk. (C₁₆H₁₄N₂): C, 82.02; H, 6.02. Rasta: C, 81.75; H, 5.84.

4-aril-2-(4-etilfenil)-6-metilpirimidinai 34(c, e-j) ir 4-aril-2-(4-N,N-dimetilaminofenil) 35(c, e-j) bendra sintezės metodika.

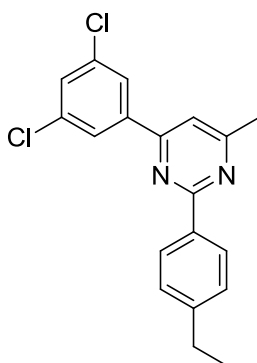
Mišinys iš atitinkamo 2-aril-4-chlor-6-metilpirimidino **14**, **15** (0.808 mmol), atitinkamos arilborono rūgšties (**c**, **e-j**) (1.212 mmol.), bevandenio kalio fosfato (7.03 g, 33 mmol) ir Pd(PPh₃)₂Cl₂ (11.3 mg, 0.016 mmol) dioksane (70 ml) maišant virinamas 3-16 val. argono atmosferoje. Po to tirpiklis distiluojamas rotaciniu garintuvu iki sausumo. Į liekaną pilamas vanduo (250 ml) ir maišoma kambario temperatūroje 30 min. Nuosėdos filtruojamos, tirpinamos dichlorometane (150 ml). Filtratas koncentruojamas rotaciniu garintuvu, nuosėdos kristalinamos. (Kai kurie junginiai gryninami kolonėlinės chromatografijos metodu).

2-(4-etilfenil)-4-(4-etoksifenil)-6-metilpirimidinas (34c)



Reakcijos trukmė 4 val., išeiga 0.20 g, (78%); lyd. t. 68-70 °C (iš tolueno ir 2-propanolio 9:1). ^1H BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 1.32 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H, CH_3), 1.48 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H, CH_3), 2.68 (s, 3H, CH_3), 2.77 (k, $J = 7.5$ Hz, 2H, CH_2), 4.16 (k, $J = 6.9$ Hz, 2H, CH_2), 7.05 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ph), 7.37 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (s, 1H, CH), 8.22 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ph), 8.53 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H). ^{13}C BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 15.0, 15.7, 24.7, 29.1, 63.9, 113.0, 115.0, 127.9, 128.3, 128.7, 129.0, 129.6, 147.3, 161.6, 163.7, 164.3, 167.2. Elementinė sudėtis, %: apsk. ($\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$): C, 79.21; H, 6.96; Rasta: C, 79.46; H, 6.89.

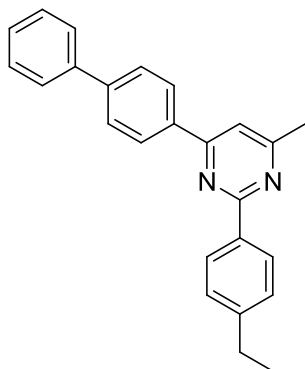
4-(3,5-dichlorfenil)-2-(4-etilfenil)-6-metilpirimidinas (34e)



Reakcijos trukmė 4 val., išeiga 0.20 g, (72%); lyd. t. 95-97 °C (iš tolueno). ^1H BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 1.33 (t, $J = 7.8$ Hz, 3H, CH_3), 2.69 (s, 3H, CH_3), 2.78 (k, $J = 7.8$ Hz, 2H, CH_2), 7.38 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ph), 7.42 (s, 1H, CH), 7.52 (s, 1H, Ar-H), 8.11 (s, 2H, Ar-H), 8.50 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ph). ^{13}C BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 15.7, 24.9, 29.1, 114.0, 125.9, 128.4, 128.7, 130.6, 135.4,

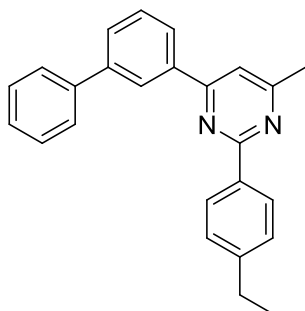
135.9, 140.6, 147.7, 161.2, 164.9, 168.7. Elementinė sudėtis, %: apsk. (C₁₉H₁₆Cl₂N₂): C, 66.48; H, 4.70; Rasta: C, 66.67; H, 4.55.

4-[(1,1'-bifenil)-4-il]-2-(4-etilfenil)-6-metilpirimidinas (34f)



Reakcijos trukmė 4 val., išeiga 0.16 g, (58%); lyd. t. 157-159 °C (iš tolueno) (eliuentas heksanas:etilacetatas 9:1). ¹H BMR (CDCl₃): δ, m.d.: 1.33 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H, CH₃), 2.70 (s, 3H, CH₃), 2.78 (k, *J* = 7.5 Hz, 2H, CH₂), 7.39 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, Ph), 7.41-7.55 (m, 3H, Ar-H), 7.71-7.79 (m, 3H, Ar-H), 7.80 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 8.34 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, Ph), 8.56 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H). ¹³C BMR (CDCl₃): δ, m.d.: 15.8, 24.9, 29.2, 113.9, 127.4, 127.8, 127.9, 128.1, 128.3, 128.7, 129.2, 135.9, 136.5, 140.6, 143.6, 147.3, 163.5, 164.7, 167.9. Elementinė sudėtis, %: apsk. (C₂₅H₂₂N₂): C, 85.68; H, 6.33; Rasta: C, 85.76; H, 6.22.

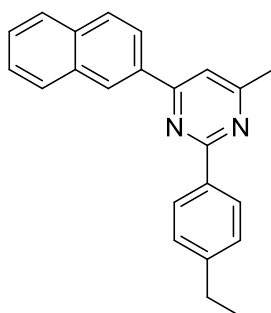
4-[(1,1'-bifenil)-3-il]-2-(4-etilfenil)-6-metilpirimidinas (34g)



Reakcijos trukmė 16 val., išeiga 68 mg, (24%); lyd. t. 104-106 °C (iš tolueno ir 2-propanolio 2:8), (eliuentas heksanas:etilacetatas 9:1). ¹H BMR (CDCl₃): δ, m.d.: 1.44 (t, *J* = 7.8 Hz, 3H, CH₃), 2.72 (s, 3H, CH₃), 2.87 (k, *J* = 7.8 Hz,

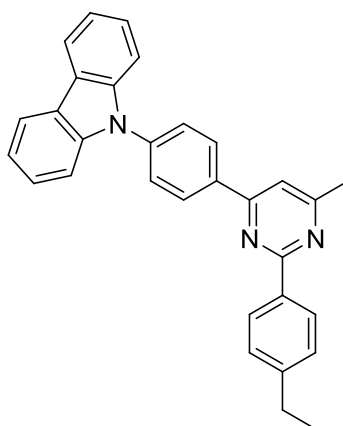
2H, CH₂), 7.48-7.68 (m, 7H, Ar-H), 7.79-7.83 (m, 3H, Ar-H), 8.25 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H, Ph), 8.55 (s, 1H, CH), 8.72 (d, *J* = 8,1 Hz, 2H, Ar-H). ¹³C BMR (CDCl₃): δ, m.d.: 15.9, 25.0, 29.3, 114.1, 126.3, 126.5, 127.7, 128.0, 128.4, 128.6, 128.9, 129.3, 129.6, 129.6, 129.9, 136.1, 138.3, 141.2, 142.2, 147.3, 163.8, 164.7, 168.0. Elementinė sudėtis, %: apsk. (C₂₅H₂₂N₂): C, 85.68; H, 6.33; Rasta: C, 84.96; H, 6.12.

2-(4-etilfenil)-4-(2-naftil)-6-metilpirimidinas (34h)



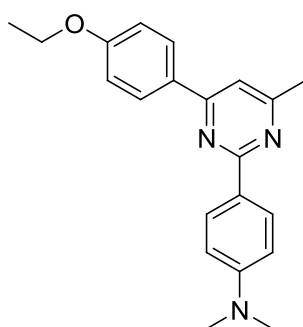
Reakcijos trukmė 11 val., išeiga 0.18 g, (70%); lyd. t. 119-121 °C (iš tolueno ir 2-propanolio 4:6) Elientas heksanas:etilacetatas 9:1. ¹H BMR (CDCl₃): δ, m.d.: 1.35 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H, CH₃), 2.72 (s, 3H, CH₃), 2.78 (k, *J* = 7.5 Hz, 2H, CH₂), 7.41 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ph), 7.58-7.62 (m, 3H, Ar-H), 7.93-8.20 (m, 3H, Ar-H), 8.36 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 8.59 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ph), 8.75 (s, 1H, Ar-H). ¹³C BMR (CDCl₃): δ, m.d.: 15.8, 24.9, 29.2, 114.12, 124.5, 126.8, 127.5, 127.6, 128.0, 128.3, 128.7, 128.8, 129.3, 133.6, 134.8, 134.9, 135.9, 147.3, 163.8, 164.7, 167.9. Elementinė sudėtis, %: apsk. (C₂₃H₂₀N₂): C, 85.15; H, 6.21; Rasta: C, 84.98; H, 6.13.

2-(4-etilfenil)-4-[4-(9H-karbazol-9-il)fenil]-6-metilpirimidinas (34j)



Reakcijos trukmė 13 val., išeiga 60.4 mg, (17%); lyd. t. 114-116 °C (iš tolueno ir 2-propanolio 6:4). Eliuentas heksanas:etilacetatas 9:1. ¹H BMR (CDCl₃): δ, m.d.: 1.37 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H, CH₃), 2.74 (s, 3H, CH₃), 2.81 (k, *J* = 7.5 Hz, 2H, CH₂), 7.38-7.65 (m, 9H, Ar-H), 7.79 (d, *J* = 8,7 Hz, 2H, Ar-H), 8.23 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.49 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ph), 8.62 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H). ¹³C BMR (CDCl₃): δ, m.d.: 15.8, 24.9, 29.2, 110.1, 114.0, 120.6, 120.7, 123.9, 126.4, 127.4, 128.4, 128.8, 129.1, 135.8, 136.4, 140.2, 140.8, 147.5, 163.0, 164.8, 168.2. Elementinė sudėtis, %: apsk. (C₃₁H₂₅N₃): C, 84.71; H, 5.73; Rasta: C, 85.26; H, 6.22.

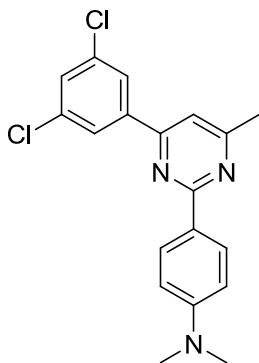
2-[(4-*N,N*-dimetilamino)fenil]-4-(4-etoksifenil)-6-metilpirimidinas (35c)



Reakcijos trukmė 4 val., išeiga 0.20 g, (75%); lyd. t. 162-165 °C (iš tolueno ir 2-propanolio 4:6). ¹H BMR (CDCl₃): δ, m.d.: 1.50 (t, *J* = 6.0 Hz, 3H, CH₃), 2.62 (s, 3H, CH₃), 3.09 (s, 6H, CH₃), 4.15 (k, *J* = 6.0 Hz, 2H, CH₂), 6.83 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ph), 7.04 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.30 (s, 1H, CH), 8.80 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.51 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ph). ¹³C BMR (CDCl₃): δ, m.d.:

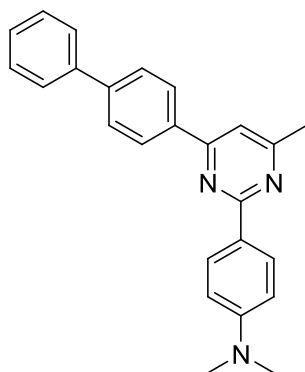
15.1, 24.9, 40.6, 63.8, 111.9, 111.9, 126.3, 128.9, 129.8, 130.2, 152.3, 161.3, 163.2, 164.7, 167.2. Elementinė sudėtis, %: apsk. (C₂₁H₂₃N₃O): C, 75.65; H, 6.95; Rasta: C, 75.70; H, 6.87.

4-(3,5-dichlorfenil)-2-[(4-*N,N*-dimetilamino)fenil]-6-metilpirimidinas (35e)



Reakcijos trukmė 5 val., išeiga 98.4 mg, (34%); lyd. t. 158-161 °C (iš tolueno ir 2-propanolio 3:7). ¹H BMR (CDCl₃): δ, m.d.: 2.65 (s, 3H, CH₃), 3.10 (s, 6H, CH₃), 6.84 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ph), 7.29 (s, 1H, CH), 7.51 (t, *J* = 1.8 Hz, 1H, Ar-H), 8.09 (d, *J* = 1.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.5 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ph). ¹³C BMR (CDCl₃): δ, m.d.: 24.9, 40.6, 111.9, 112.7, 125.6, 125.6, 125.9, 123.0, 130.3, 135.8, 141.0, 152.5, 160.9, 165.0, 168.3. Elementinė sudėtis, %: apsk. (C₁₉H₁₇Cl₂N₃): C, 63.70; H, 4.78; Rasta: C, 63.80; H, 4.78.

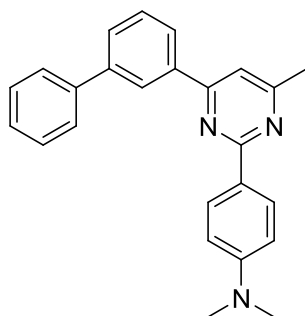
4-[(1,1'-bifenil)-4-il]-2-[(4-*N,N*-dimetilamino)fenil]-6-metilpirimidinas (35f)



Reakcijos trukmė 4 val., išeiga 0.27 g, (93%); lyd. t. 251-253 °C (iš tolueno). ¹H BMR (CDCl₃): δ, m.d.: 2.67 (s, 3H, CH₃), 3.10 (s, 6H, CH₃), 6.85 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ph), 7.41-7.80 (m, 7H, Ar-H), 8.33 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H, Ar-H), 8.56

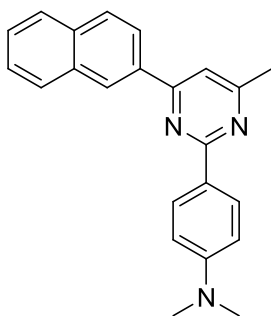
(d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ph). ^{13}C BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 20.1, 47.2, 115.9, 122.0, 127.6, 128.7, 129.5, 129.48, 130.0, 131.4, 131.9, 132.2, 139.1, 146.5, 148.8, 157.5, 162.5, 170.7. Elementinė sudėtis, %: apsk. ($\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_3$): C, 82.16; H, 6.34; Rasta: C, 82.31; H, 6.26.

4-[(1,1'-bifenil)-3-il]-2-[(4-*N,N*-dimetilamino)fenil]-6-metilpirimidinas (35g)



Reakcijos trukmė 11 val., išeiga 0.11 g, (36%); lyd. t. 102-104 °C (iš tolueno ir 2-propanolio 3:7). Elientas heksanas:etilacetatas:toluenas 9:1:1. ^1H BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 2.66 (s, 3H, CH_3), 3.10 (s, 6H, CH_3), 6.85 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ph), 7.15- 7.80 (m, 8H, Ar-H), 8.20 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H, Ar-H), 8.45 (s, 1H, CH), 8.54 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ph). ^{13}C BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 24.9, 40.6, 111.9, 112.9, 126.3, 127.6, 127.8, 128.5, 129.1, 129.3, 129.4, 129.9, 138.6, 141.3, 142.1, 150.7, 152.4, 163.6, 164.9, 167.7. Elementinė sudėtis, %: apsk. ($\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_3$): C, 82.16; H, 6.34; Rasta: C, 82.22; H, 6.54.

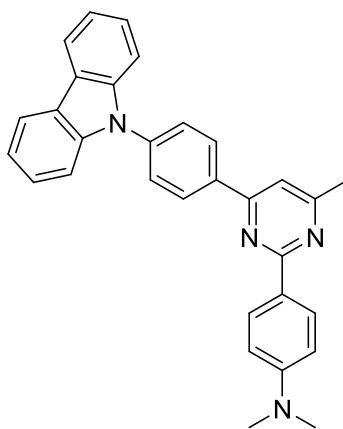
2-[(4-*N,N*-dimetilamino)fenil]-4-(2-naftil)-6-metilpirimidinas (35h)



Reakcijos trukmė 10 val., išeiga 0.19 g, (70%); lyd. t. 184-186 °C (iš tolueno ir 2-propanolio 4:6). ^1H BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 2.69 (s, 3H, CH_3), 3.11 (s, 6H,

CH₃), 6.87 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ph), 7.52 (s, 1H, Ar-H), 7.52-7.60 (m, 2H, Ar-H), 7.92-8.03 (m, 3H, Ar-H), 8.36 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 8.58 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ph), 8.73 (s, 1H, Ar-H). ¹³C BMR (CDCl₃): δ, m.d.: 24.9, 40.6, 111.9, 113.0, 124.6, 126.2, 126.7, 127.3, 127.5, 128.0, 128.7, 129.3, 130.0, 133.6, 134.8, 135.3, 152.4, 163.6, 164.9, 167.6. Elementinė sudėtis, %: apsk. (C₂₃H₂₁N₃): C, 81.38; H, 6.24; Rasta: C, 81.59; H, 6.25.

4-[4-(9H-karbazol-9-il)fenil]-2-[(4-*N,N*-dimetilamino)fenil]-6-metilpirimidinas (35j)



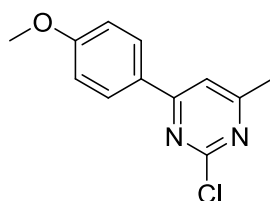
Reakcijos trukmė 10 val., išeiga 84.5 mg, (23%); lyd. t. 120-123 °C (iš tolueno ir 2-propanolio 7:3). ¹H BMR (CDCl₃): δ, m.d.: 2.72 (s, 3H, CH₃), 3.12 (s, 6H, CH₃), 6.90 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ph), 7.27-7.60 (m, 7H, Ar-H), 7.78 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 8.24 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.49 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ph), 8.63 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H). ¹³C BMR (CDCl₃): δ, m.d.: 25.0, 40.6, 110.2, 112.0, 112.7, 120.6, 120.7, 123.9, 126.4, 127.3, 128.6, 129.1, 129.4, 130.0, 136.9, 140.0, 141.0, 152.5, 162.8, 167.9. Elementinė sudėtis, %: apsk. (C₃₁H₂₆N₄): C, 81.55; H, 6.1; Rasta: C, 81.81; H, 6.47.

4-Aril-2-chlor-6-metilpirimidinų 37(b, f, j) bendra sintezės metodika.

Mišinys iš 2,4-dichlor-6-metilpirimidino **36** (0.3 g, 1.84 mmol), Pd(OAc)₂ (20.6 mg, 0.092 mmol), PPh₃ (48.3 mg, 0.184 mmol) dioksane (10 ml) maišomas 10-15 min. Po to, sudedama arilborono rūgštis **b, f, j** (2.2 mmol.), sotaus natrio karbonato tirpalas (1.33 ml) ir reakcijos mišinys, maišant,

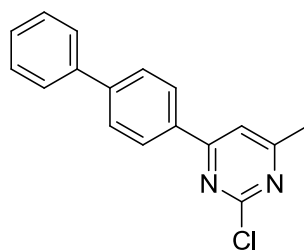
virinamas 6-10 val. argono atmosferoje. Po to, tirpiklis nudistilijuojamas rotaciniu garintuvu iki sausumo. Į liekaną pilamas vanduo (150 ml) ir maišoma kambario temperatūroje 30 min. Nuosėdos tirpinamos dichlormetane (70 ml), gautas tirpalas filtruojamas per silikagelio sluoksnį. Gauti filtratai koncentruojami rotaciniu garintuvu, liekana gryninama kolonėlinės chromatografijos metodu (eliuentas - chloroformas).

2-chloro-4-(4-metoksifenil)-6-metilpirimidinas (37b)



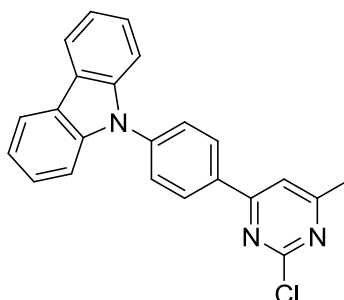
Reakcijos trukmė 6.5 val., išeiga 0.173 g, (40%); lyd. t. 66-67 °C. ¹H BMR (CDCl₃): δ, m.d.: 2.59 (s, 3H, CH₃), 3.91 (s, 3H, CH₃), 7.02 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.45 (s, 1H, CH), 8.08 (d, *J* = 8,7 Hz, 2H, Ar-H). ¹³C BMR (CDCl₃): δ, m.d.: 24.4, 55.7, 113.9, 114.6, 127.9, 129.3, 161.5, 162.8, 166.5, 170.6. Elementinė sudėtis, %: apsk. (C₁₂H₁₁N₂OCl): C, 61.49; H, 4.77; Rasta: C, 61.41; H, 4.72.

4-([1,1'-bifenil]-4-il)-2-chlor-6-metilpirimidinas (37f)



Reakcijos trukmė 10 val., išeiga 0.171 g, (33%); lyd. t. 121-122 °C. ¹H BMR (CDCl₃): δ, m.d.: 2.64 (s, 3H, CH₃), 7.58-7.44 (m, 4H, Ar-H), 7.67-7.71 (m, 2H, Ar-H), 7.77 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.19 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H). ¹³C BMR (CDCl₃): δ, m.d.: 24.5, 114.8, 127.4, 127.9, 128.1, 128.4, 129.2, 134.3, 140.2, 144.7, 161.7, 166.6, 171.1. Elementinė sudėtis, %: apsk. (C₁₇H₁₃N₂Cl): C, 72.89; H, 4.88; Rasta: C, 72.73; H, 4.67.

2-chlor-4-[4-(9H-karbazol-9-il)fenil]-6-metilpirimidinas (37j)

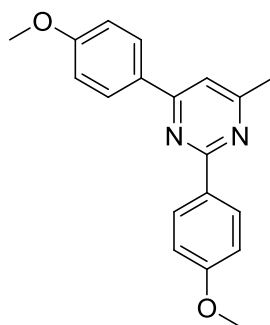


Reakcijos trukmė 6 val., išeiga 0.40 g, (59%); lyd. t. 159-161 °C. ¹H BMR (CDCl₃): δ, m.d.: 2.68 (s, 3H, CH₃), 7.30-7.39 (m, 2H, Ar-H), 7.47-7.52 (m, 4H, Ar-H), 7.63 (s, 1H, CH), 7.78 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.19 (d, *J* = 9 Hz, 2H, Ar-H), 8.36 (d, *J* = 9 Hz, 2H, Ar-H). ¹³C BMR (CDCl₃): δ, m.d.: 24.6, 110.0, 114.9, 120.7, 120.8, 124.0, 126.4, 127.4, 129.3, 134.2, 140.6, 141.2, 161.8, 166.1, 171.4. Elementinė sudėtis, %: apsk. (C₂₃H₁₆N₃Cl): C, 74.83; H, 4.59; Rasta: C, 74.69; H, 4.36.

2,4-Diaril-6-metilpirimidinų 38(b, f, j) bendra sintezės metodika.

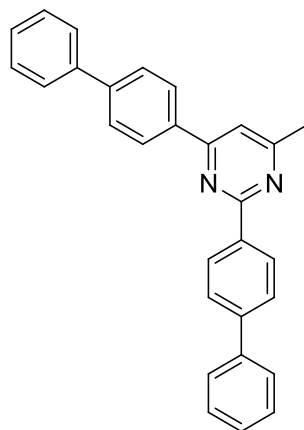
Mišinys iš 2,4-dichlor-6-metilpirimidino **36** (0.15 g, 0.92 mmol), Pd(OAc)₂ (4.1 mg, 0.0184 mmol), 2-bifenildicikloheksilfosfino (13.3 mg, 0.014 mmol) dioksane (10 ml) maišomas 10-15 min. Po to sudedama atitinkama arilborono rūgštis **b**, **f**, **j** (2.2 mmol.), bevandenio kalio fosfatas (0.93 g, 4.41 mmol) ir reakcijos mišinys maišant virinamas 2-8 val. argono atmosferoje. Po to, tirpiklis distiliuojamas rotaciniu garintuvu iki sausumo. Į liekaną pilamas vanduo (150 ml) ir maišoma kambario temperatūroje 30 min. Nuosėdos tirpinamos dichlormetane (70 ml), gautas tirpalas filtruojamas per silikagelio sluoksnį. Gauti filtratai koncentruojami rotaciniu garintuvu, nuosėdos gryninamos kolonėlinės chromatografijos metodu (eliuentas – chloroformas).

2,4-di(4-metoksifenil)-6-metilpirimidinas (38b)



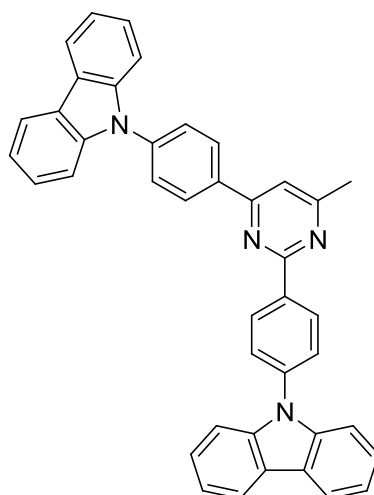
Reakcijos trukmė 3.5 val., išeiga 0.203 g, (72%); lyd. t. 111-112 °C. ^1H BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 2.63 (s, 3H, CH_3), 3.925 (s, 3H, CH_3), 3.926 (s, 3H, CH_3), 7.03-7.08 (m, 4H, Ar-H), 7.38 (s, 1H, CH), 8.21 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.56 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Ar-H). ^{13}C BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 24.9, 55.6, 55.7, 112.7, 114.0, 114.4, 128.9, 130.2, 131.3, 161.9, 162.0, 163.3, 164.2, 167.5. Elementinė sudėtis, %: apsk. ($\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$): C, 74.49; H, 5.59; Rasta: C, 72.19; H, 6.21.

2,4-di([1,1'-bifenil]-4-il)-6-metilpirimidinas (38f)



Reakcijos trukmė 2 val., išeiga 0.27 g, (74%); lyd. t. 184-185 °C. ^1H BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 2.72 (s, 3H, CH_3), 7.44-7.56 (m, 5H, Ar-H), 7.71-7.76 (m, 6H, Ar-H), 7.79-7.83 (m, 4H, Ar-H), 8.36 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 8.72 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H). ^{13}C BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 25.0, 114.1, 127.5, 127.8, 127.9, 128.1, 129.1, 129.2, 136.4, 137.4, 141, 143.7, 163.5, 164.4, 168.1. Elementinė sudėtis, %: apsk. ($\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{N}_2$): C, 87.41; H, 5.56; Rasta: C, 87.69; H, 5.54.

2,4-bis[4-(9H-karbazol-9-il)fenil]-6-metilpirimidinas (38j)

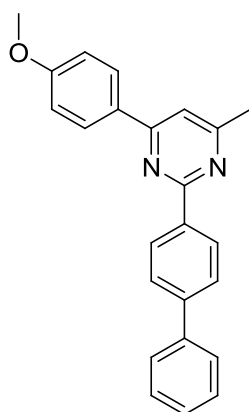


Reakcijos trukmė 8 val., išeiga 0.42 g, (79%); lyd. t. 291-292 °C. UV-vis (THF) λ , nm (ϵ , $l \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$): 292 (3.40×10^4), 341 (4.23×10^4). ^1H BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 2.79 (s, 3H, CH_3), 7.38-7.66 (m, 4H, Ar-H), 7.49-7.59 (m, 8H, Ar-H), 7.66 (s, 1H, CH), 7.79-7.85 (m, 4H, Ar-H), 8.21-8.23 (m, 4H, Ar-H), 8.54 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 8.91 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H). ^{13}C BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 25.0, 110.1, 110.2, 114.4, 120.4, 120.5, 120.6, 120.7, 123.8, 123.9, 126.3, 126.4, 127.1, 127.5, 129.1, 130.3, 136.2, 137.2, 140.1, 140.4, 140.8, 140.9, 163.2, 164.1, 168.6. Elementinė sudėtis, %: apsk. ($\text{C}_{41}\text{H}_{28}\text{N}_4$): C, 85.39; H, 4.89; Rasta: C, 85.52; H, 5.01.

2,4-diaril-6-metilpirimidinų 40-45 bendra sintezės metodika.

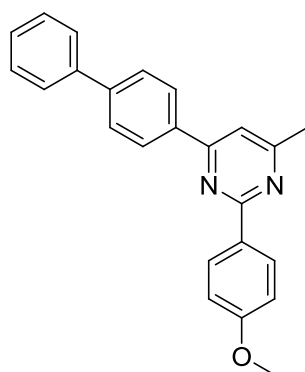
Mišinys iš atitinkamo 4-aril-2-chlor-6-metilpirimidino **37(b, f, j)** (0.36 mmol), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (1.6 mg, 0.0072 mmol), 2-bifenildicikloheksilfosfino (5.05 mg, 0.014 mmol) dioksane (10 ml) maišomas 10-15 min. Po to, sudedama arilborono rūgštis **b, f, j** (0.43 mmol.), bevandenio kalio fosfatas (0.18 g, 0.85 mmol) ir reakcijos mišinys maišant virinamas 3-18 val. argono atmosferoje. Po to tirpiklis nudistilijuojamas rotaciniu garintuvu iki sausumo. Į liekaną pilamas vanduo (150 ml) ir maišoma kambario temperatūroje 30 min. Nuosėdos tirpinamos dichlormetane (70 ml), gautas tirpalas filtruojamas per silikagelio sluoksnį. Gauti filtratai koncentruojami rotaciniu garintuvu, liekana gryninama kolonėlinės chromatografijos metodu (eliuentas - chloroformas).

2-[(1,1'-bifenil)-4-il]-4-(4-metoksifenil)-6-metilpirimidinas (40)



Reakcijos trukmė 3 val., išeiga 91.3 mg, (72%); lyd. t. 111-113 °C. ^1H BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 2.68 (s, 3H, CH_3), 3.94 (s, 3H, CH_3), 7.08 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.41-7.54 (m, 4H, Ar-H), 7.71-7.79 (m, 4H, Ar-H), 8.25 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.68 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H). ^{13}C BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 24.9, 55.7, 113.3, 114.5, 127.4, 127.5, 127.8, 129.0, 129.1, 130.0, 131.5, 141.1, 143.3, 162.1, 163.5, 164.2, 167.7. Elementinė sudėtis, %: apsk. ($\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$): C, 81.79; H, 5.72; Rasta: C, 81.86; H, 5.73.

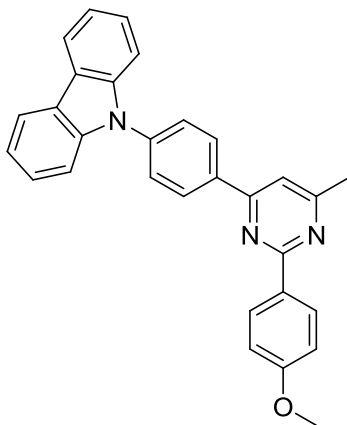
4-[(1,1'-bifenil)-4-il]- 6-metil-2-(4-metoksifenil)pirimidinas (41)



Reakcijos trukmė 6.5 val., išeiga 83.7 mg, (66%); lyd. t. 185-188 °C. ^1H BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 2.68 (s, 3H, CH_3), 3.94 (s, 3H, CH_3), 7.07 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.43-7.52 (m, 4H, Ar-H), 7.70-7.80 (m, 4H, Ar-H), 8.32 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 8.60 (d, $J = 10.2$ Hz, 2H, Ar-H). ^{13}C BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 24.9, 55.6, 113.4, 114.0, 127.4, 127.8, 127.9, 128.1, 129.2, 130.2, 131.1, 136.5,

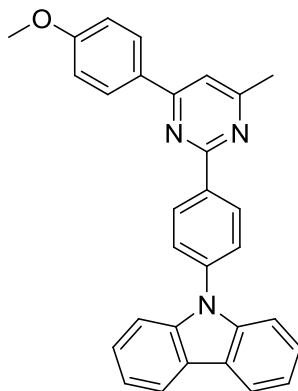
140.7, 143.6, 161.9, 163.4, 164.4, 167.9. Elementinė sudėtis, %: apsk. (C₂₄H₂₀N₂O): C, 81.79; H, 5.72; Rasta: C, 82.03; H, 5.70.

4-[4-(9H-karbazol-9-il)fenil] -6-metil-2-(4-metoksifenil)pirimidinas (42)



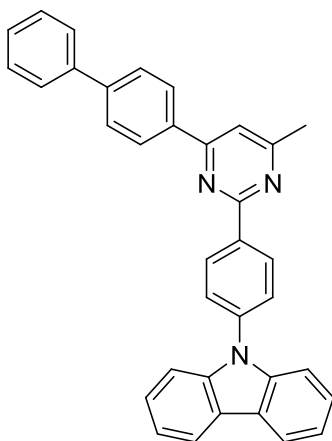
Reakcijos trukmė 18 val., išeiga 0.129 g, (81%); lyd. t. 110-112 °C. UV-vis (THF) λ , nm (ϵ , l \times mol⁻¹ \times cm⁻¹): 255 (3.43 \times 10⁴), 291 (3.42 \times 10⁴), 340 (1.89 \times 10⁴). ¹H BMR (CDCl₃): δ , m.d.: 2.72 (s, 3H, CH₃), 3.95 (s, 3H, CH₃), 7.08 (d, J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.35-7.41 (m, 2H, Ar-H), 7.48-7.49 (m, 4H, Ar-H), 7.54 (s, 1H, CH), 7.78-7.81 (d, J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.21 (d, J = 13.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.48 (d, J = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.63 (d, J = 9 Hz, 2H, Ar-H). ¹³C BMR (CDCl₃): δ , m.d.: 24.9, 55.7, 110.1, 113.5, 114.1, 120.5, 120.7, 123.9, 126.4, 127.4, 128.6, 129.1, 130.3, 136.5, 140.2, 140.8, 162.1, 163.0, 164.4, 168.1. Elementinė sudėtis, %: apsk. (C₃₀H₂₃N₃O): C, 81.61; H, 5.25; Rasta: C, 82.41; H, 5.77.

2-[4-(9H-karbazol-9-il)fenil] -6-metil-4-(4-metoksifenil)pirimidinas (43)



Reakcijos trukmė 5.5 val., išeiga 0.11 g, (68%); lyd. t. 163-164 °C. UV-vis (THF) λ , nm (ϵ , $l \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$): 257 (3.28×10^4), 292 (2.92×10^4), 312 (2.14×10^4), 339 (1.53×10^4). ^1H BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 2.71 (s, 3H, CH_3), 3.95 (s, 3H, CH_3), 7.1 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.35-7.57 (m, 7H, Ar-H), 7.76 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.21 (d, $J = 7,5$ Hz, 2H, Ar-H), 8.28 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.84 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Ar-H). ^{13}C BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 24.9, 55.7, 110.2, 113.5, 114.5, 120.3, 120.6, 123.8, 126.3, 127.5, 129.0, 130.2, 131.2, 137.5, 139.8, 140.9, 162.2, 163.6, 163.8, 167.9. Elementinė sudėtis, %: apsk. ($\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}$): C, 81.86; H, 5.52; Rasta: C, 81.79; H, 5.72.

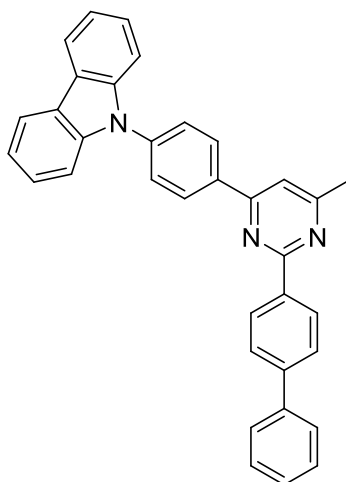
4-[4-(1,1'-bifenil)-4-il]-2-[4-(9H-karbazol-9-il)fenil]-6-metilpirimidinas(44)



Reakcijos trukmė 16.5 val., išeiga 0.135 g, (77%); lyd. t. 160-162 °C. UV-vis (THF) λ , nm (ϵ , $l \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$): 258 (3.21×10^4), 292 (3.53×10^4), 314 (2.94×10^4), 341 (1.78×10^4). ^1H BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 2.76 (s, 3H, CH_3), 7.36-7.39 (m, 2H, Ar-H), 7.48-7.56 (m, 4H, Ar-H), 7.62-7.84 (m, 10H, Ar-H), 8.21 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 8.38 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.87 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H). ^{13}C BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 24.9, 110.2, 114.3, 120.4, 120.6, 123.8, 126.3, 127.1, 127.5, 127.8, 127.9, 128.2, 129.2, 130.2, 136.2, 137.4, 139.9, 140.6, 140.9, 143.9, 163.7, 163.9, 168.3. Elementinė sudėtis, %: apsk. ($\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{N}_3$): C, 86.21; H, 5.17; Rasta: C, 86.53; H, 5.63.

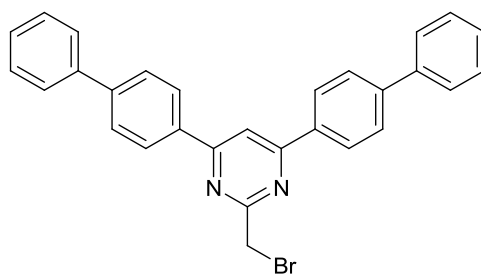
2-[4-(1,1'-bifenil)-4-il]-4-[4-(9H-karbazol-9-il)fenil]-6-metilpirimidinas

(45)



Reakcijos trukmė 15 val., išeiga 0.119 g, (68%); lyd. t. 187-188 °C. UV-vis (THF) λ , nm (ϵ , $l \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$): 257 (3.46×10^4), 293 (4.19×10^4), 341 (1.97×10^4). ^1H BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 2.76 (s, 3H, CH_3), 7.35-7.56 (m, 10H, Ar-H), 7.74-7.83 (m, 6H, Ar-H), 8.21 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, Ar-H), 8.51 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 8.74 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H). ^{13}C BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 25.0, 110.1, 114.2, 120.6, 120.7, 123.9, 126.4, 127.4, 127.5, 127.6, 127.9, 129.1, 129.2, 136.4, 137.2, 140.2, 140.8, 140.9, 143.5, 163.1, 164.5, 168.4. Elementinė sudėtis, %: apsk. ($\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{N}_3$): C, 86.21; H, 5.17; Rasta: C, 86.21; H, 5.19.

4,6-bis(bifenil-4-il)-2-(brommetil)pirimidinas (49)

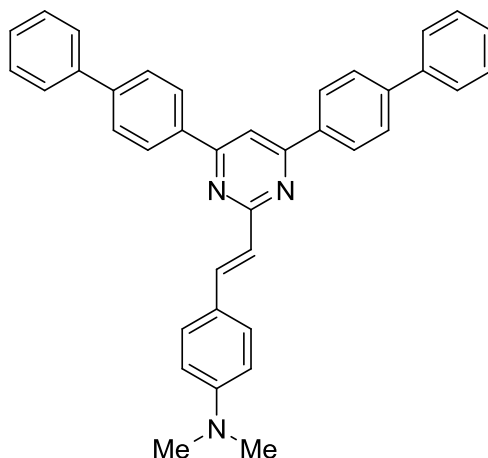


Į 25 ml kolbutę sudedamas junginys **30f** (0.15 g, 0.376 mmol), N-bromosukcinimidas (NBS) (1.2 ekv. 0.45 mmol), azodiizobutironitrilas (AIBN) (10 mol%) ir įpilama anglies tetrachlorido (1.5 ml). Reakcijos mišinys, maišant, kaitinamas smėlio vonioje (vonios temperatūra 80 – 85 °C) 18 val. Atvėsinus reakcijos mišinį, nudistiliuojamas anglies tetrachloridas. Plonasluoksnės chromatografijos būdu ištyrus gautas nuosėdas, buvo pastebėta, kad jas sudaro dviejų junginių **48** ir **49** mišinys. Pirmasis iš reakcijos mišinio kolonėlinės chromatografijos metodu (eliuentas – benzenas ir chloroformas (2:1)) buvo išskirtas 2-(dibrommetil)pirimidinas (**48**), kurio išeiga siekė 10 mg (4%). Junginys **49** buvo išskirtas iš antrosios frakcijos. 4,6-Di(bifenil-4-il)-2-(brommetil)pirimidino (**49**) išeiga 40 mg (22%); lyd. t.: 209 – 211 °C.

Pastaba: Pakeitus reakcijos sąlygas ir sudėjus NBS bei AIBN porcijomis, buvo sunaudotas 2,25 karto didesnis šių junginių kiekis bei reakcijos laikas pailgintas iki 25 val.. Buvo išskirta junginio (**48**) 18.3 mg (9%), o tuo tarpu pageidaujamo produkto (**49**) išeiga siekė 47.3 mg (26%).

Reakcijos trukmė 18-24,5 val., išeiga 40-47.6 mg, (22-26%); lyd. t. 209-211 °C. ¹H BMR (CDCl₃), δ, m.d.: 4.80 (s, 2H, CH₂), 7.44-7.46 (m, 2H,CH), 7.50-7.55 (m, 4H, CH), 7.71 (d, J = 9.9 Hz, 4H, CH), 7.81 (d, J = 8,7 Hz, 4H, CH), 8.08 (s, 1H, CH), 8.31 (d, J = 8.4 Hz, 4H, CH). ¹³C BMR (CDCl₃), δ, m.d.: 34.9, 111.1, 127.5, 128.0, 128.1, 128.2, 129.2, 135.9, 140.5, 144.1, 165.4, 166.8. Elementinė sudėtis, %: apsk. (C₂₉H₁₈BrN₂): C, 72.96; H, 4.43. Rasta: C, 73.17; H, 4.59.

4-{(E)-2-[4,6-bis(bifenil-4-il)pirimidin-2-il]vinil}-N,N-dimetilanilinas (50)



a) Junginys **30f** (0.2 g, 0.5 mmol) ir 4-(N,N-dimetilamino)benzaldehydas (0.16 g, 1.1 mmol) sudedamas į verdantį 5M NaOH (2.5 ml) tirpalo ir tetrabutilamonio hidrosulfato (0.016 g, 0.05 mmol) mišinį. Reakcijos mišinys, maišant, virinamas 5 val. Susidariusios nuosėdos filtruojamos, plaunamos vandeniu (15 ml) iki pH = 7. Gautos nuosėdos gryninamos kolonėlinės chromatografijos metodu (eliuentas – benzenas ir heksanas (2:035)). 4-{(E)-2-[4,6-bis(4-bifenil)pirimidin-2-il]vinil}-N,N-dimetilanilino (**50**) išeiga 60 mg (23%).

Pastaba: Prailginus reakcijos laiką nuo 5 iki 19 valandų, reakcijos išeiga padidėja nuo 23% iki 46 %. Taipogi pastebėta, kad reakciją atliekant aukštesnę virimo temperatūrą turinčiame tirpiklyje - chlorbenzene, naudojant 5M NaOH tirpalą, reakcijos laikas nesutrumpėja, o pageidaujamo stirildarinio (**50**) randami tik pėdsakai.

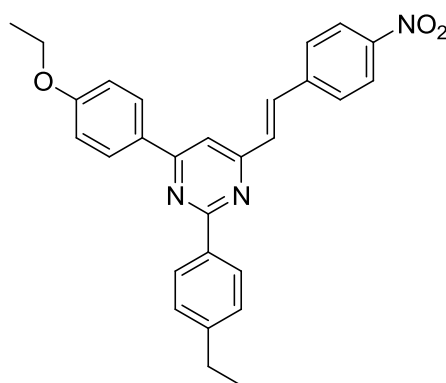
b) Benzoilchlorido (0.06 ml), dimetilformamido (0.5 ml) ir junginio **30f**(0.15 g, 0.37 mmol) mišinys maišomas kaitinant smėlio vonioje (vonios temperatūra 80 °C). Po 2 val. sudedamas 4-(N,N dimetilamino)benzaldehydas (0.088 g, 0.59 mmol) ir supilamas piridinas (0.51 ml), o reakcijos mišinio temperatūra palaipsniui pakeliama iki 150 °C. Reakcijos mišinys, maišant, virinamas 14 val. Susidariusios nuosėdos tirpinamos vandenyje ir ekstrahuojamos chloroformu. Organinė fazė džiovinama natrio sulfatu. Tirpalas filtruojamas, chloroformas distiliuojamas rotaciniu garintuvu iki sausumo. Gautos nuosėdos

gryninamos kolonėlinės chromatografijos metodu (eliuentas – benzenas ir heksanas (2:0.35)). 4-*{(E)-2-[4,6-bis(4-bifenil)pirimidin-2-il]vinil}*-*N,N*-dimetilanilino (**50**) išeiga 20 mg (11%).

c) Į bevandenį dimetilformamidą (13 ml), maišant, sudedami junginys **30f** (0.15 g, 0.37 mmol), *N,N*-dimetil-4-*{(E)-}*(fenilimino)metil]anilinas (0.3 g, 1.38 mmol) ir kalio šarmas (0.19 g, 5.52 mmol). Reakcijos mišinys, maišant, kaitinamas smėlio vonioje (105-110°C) argono atmosferoje 20 valandų. Atvėsinus reakcijos mišinį, jis išpilamas į vandens bei metanolio mišinį (~ 20 ml, (1:2)). Susidariusios nuosėdos filtruojamos, džiovinamos ir plaunamos heksanu. Gautas junginys **50** buvo gryninamas kolonėlinės chromatografijos metodu (eliuentas - benzenas ir heksanas (2:0.5)). Išeiga 120 mg (63%).

Reakcijos trukmė 5-21 val., išeiga 60-120 mg, (22-63%); lyd. t. 229-231 °C. ¹H BMR (CDCl₃), δ, m.d.: 3.07 (s, 6H, CH₃), 6.79 (d, J = 8,7 Hz, 2H, CH); 7,29 (d, J = 15,9 Hz, 1H, CH), 7.43-7.46 (m, 2H, CH), 7.50-7.56 (m, 4H, CH), 7.66 (d, J = 8,7 Hz, 2H, CH), 7.73 (d, J = 9,9 Hz, 4H, CH), 7.82 (d, J = 8,4 Hz, 4H, CH), 7.96 (s, 1H, CH), 8.23 (d, J = 15,9 Hz, 1H, CH), 8.34 (d, J = 8,7 Hz, 4H, CH). ¹³C BMR (CDCl₃), δ, m.d.: 40.6, 109.6, 112.4, 123.8, 124.8, 127.5, 127.8, 128.0, 128.1, 129.2, 136.9, 138.7, 140.7, 143.6, 151.2, 164.5, 166.1.

2-(4-etilfenil)-4-(4-etoksifenil)-(E)-6-(4-nitrostiril)pirimidinas (**54**)



Į 10 ml kolbutę sudedama 2-(4-etilfenil)-4-(4-etoksifenil)- 6-metilpirimidinas (**34c**) (50 mg, 0.157 mmol), bevandenis cinko chloridas (1 mg, 5 mol%), 4-nitrobenzaldehydas (30 mg, 0.204 mmol). Reakcijos mišinys šildomas alyvos vonioje 4 val. 140 °C temperatūroje. Po to į karštą tirpalą įpilama 3 ml

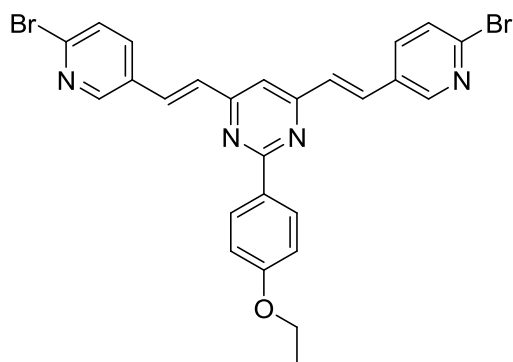
izopropanolio ir mišinys išpilamas į 50 ml 10 % NaOH vandeninį tirpalą. Ekstrahuojama dichlormetanu. Rotaciniu garintuvu nugarinus tirpiklį, medžiaga kristalinama iš 2-propanolio ir tolueno mišinio (7 : 4). Susidarę kristalai filtruojami ir gausiai plaunami 2-propanoliu. Kristalinimo procedūra kartojama 4 kartus.

Reakcijos trukmė 4 val., išeiga 31 mg, (39%); lyd. t. 305-308 °C(skyla). ¹H BMR (CDCl₃), δ, m. d.: 1.35 (t, J = 7.5 Hz, 3H, CH₃), 1.51 (t, J = 6.9 Hz, 3H, CH₃), 2.80 (k, J = 7.5 Hz, 2H, CH₂), 4.17 (k, J = 6.9 Hz, 2H, CH₂), 7.07 (d, J = 8.7 Hz, 2H, CH), 7.31 (d, J = 15.6 Hz, 1H, CH), 7.40 (d, J = 8.1 Hz, 2H, CH), 7.53 (s, 1H, CH), 7.79 (d, J = 8.4 Hz, 2H, CH), 8.12 (d, J = 15.6 Hz, 1H, CH); 8.25 (d, J = 8.4 Hz, 2H, CH), 8.30 (d, J = 8.7 Hz, 2H, CH), 8.60 (d, J = 8.1 Hz, 2H, CH). ¹³C BMR (CDCl₃), δ, m. d.: 15.0, 15.8, 29.2, 63.9, 112.2, 115.0, 124.4, 128.3, 128.3, 128.7, 129.0, 129.6, 131.3, 133.7, 135.8, 142.7, 147.5, 147.9, 161.6, 161.8, 164.7, 164.8.

2-Aril-4,6-di(*E*)-2-(6-brompiridin-3-il)vinil]pirimidinai 56(c, f, h) bendra sintezės metodika.

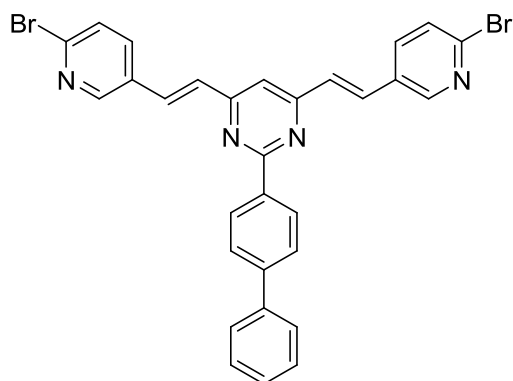
Mišinys iš 2-aril-4,6-dimetilpirimidino **47(c, f, h)** (1.15 mmol), 2-brom-5-formilpiridino (0.53 g, 2.87 mmol.) ir bevandenio cinko chlorido (8 mg, 0.058 mmol) maišant kaitinamas 4 val. 140 °C temperatūroje. Po to į karštą reakcijos mišinį pilamas 2-propanolis (50 ml), reakcijos mišinys atšaldomas, susidarę kristalai filtruojami. Gauti kristalai netirpsta nei vandenyje nei organiniuose tirpikliuose. Tada į stiklinę sudedama kristalai, pripilama dichlormetano ir lašinama 3 M natrio hidroksido tirpalą iki pH 9. Pasiekus silpnai šarminę terpę kristalai ištirpsta ir medžiaga pereina į organinį sluoksnį, kuris praplaunamas šaltu vandeniu. Organinis sluoksnis koncentruojamas rotaciniu garintuvu, o gauti kristalai kristalinami iš 2-propanolio ir džiovinami.

4,6-di(*E*)-2-[6-brompiridin-3-il]vinil)-2-(4-etoksifenil)pirimidinas (56c)



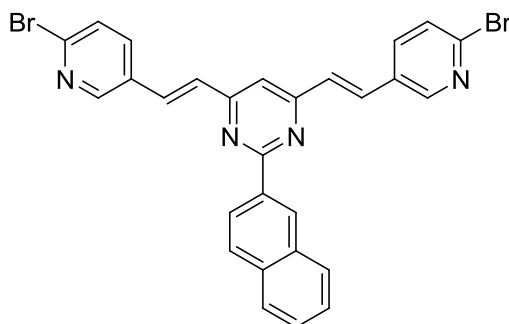
Reakcijos trukmė 4 val., išeiga 0.48 g, (74%); lyd. t. 164-167 °C (iš tolueno ir 2-propanolio, 7:3). ^1H BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 1.56 (t, $J = 6$ Hz, 3H, CH_3), 4.15 (k, $J = 6$ Hz, 2H, CH_2), 6.88 (d, $J = 15.6$ Hz, 2H, CH), 6.98 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.50-7.76 (m, 4H, Ar-H), 7.81 (s, 1H, CH), 8.04 (d, $J = 15.6$ Hz, 2H, CH), 8.41 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 8.82 (s, 2H, Ar-H). ^{13}C BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 14.2, 67.6, 111.0, 117.2, 126.6, 126.9, 130.5, 132.9, 132.9, 135.1, 135.2, 143.6, 148.9, 162.3, 164.6, 170.0. Elementinė sudėtis, %: apsk. ($\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}$): C, 55.34; H, 3.57; Rasta: C, 55.75; H, 3.09.

2-(1,1'-bifenil-4-yl)-4,6-di[(E)-2-(6-bromopyridin-3-yl)vinil]pirimidinas (56f).



Reakcijos trukmė 4 val., išeiga 0.55 g, (80%); lyd. t. 150-152 °C (iš tolueno ir 2-propanolio, 7:3). ^1H BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 6.99 (d, $J = 12.9$ Hz, 2H, CH), 7.38-7.60 (m, 7H, Ar-H), 7.70-7.82 (m, 5H, Ar-H), 8.00 (d, $J = 12.9$ Hz, 2H, CH), 8.45 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.86 (s, 2H, Ar-H). ^{13}C BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 113.0, 125.0, 125.3, 126.5, 127.0, 127.4, 128.0, 130.0, 130.3, 133.0, 135.2, 136.5, 140.0, 142.7, 143.0, 148.9, 167.5, 171.0. Elementinė sudėtis, %: apsk. ($\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{N}_4$): C, 60.42; H, 3.38; Rasta: C, 59.99; H, 3.57.

4,6-di((E)-2-[6-brompiridin-3-il]vinil)-2-(2-naftil)pirimidinas (56h)

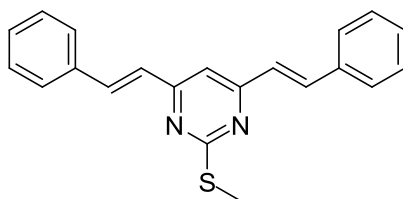


Reakcijos trukmė 4 val., išeiga 0.56 g, (85%); lyd. t. 174-176 °C. (iš tolueno ir 2-propanolio, 7:3). ¹H BMR (CDCl₃): δ, m.d.: 7.23 (d, *J* = 12 Hz, 2H, CH), 7.48-7.56 (m, 4H, Ar-H), 7.68-7.72 (m, 3H, Ar-H), 7.82 (m, 2H, Ar-H), 7.98 (d, *J* = 12 Hz, 2H, CH), 8.53-8.57 (m, 4H, Ar-H), 8.95 (s, 1H, Ar-H). ¹³C BMR (CDCl₃): δ, m.d.: 112.5, 126.3, 126.6, 127.0, 127.1, 127.2, 127.4, 127.5, 128.2, 129.4, 130.7, 132.3, 135.0, 135.3, 135.5, 139.6, 143.0, 149.8, 168.2, 171.8. Elementinė sudėtis, %: apsk. (C₂₈H₁₈Br₂N₄): C, 58.97; H, 3.18; Rasta: C, 58.49 H, 3.01.

4,6-di((E)-2-ariletėnįl)-2-metiltiopirimidino (57-60) bendra sintezės metodika.

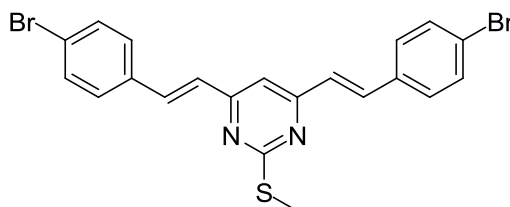
Mišinys 4,6-dimetil-2-metiltiopirimidino **55** (5.0 g, 32.5 mmol), aldehido (81.3 mmol.), bevandenio cinko chlorido (222 mg, 1.62 mmol), maišant, kaitinamas 4-6 val. 140 °C temperatūroje. Į karštą reakcijos mišinį įpilama 50 ml 2-propanolio, šaldoma. Susidarę kristalai filtruojami ir plaunami šaltu vandeniu bei dideliu atšaldyto 2-propanolio kiekiu (130 ml) (dariniai su piridino fragmentu, šarminami 3 M natrio hidroksido tirpalu iki pH = 9).

4,6-di((E)-2-feniletėnįl)-2-metiltiopirimidinas. (57)



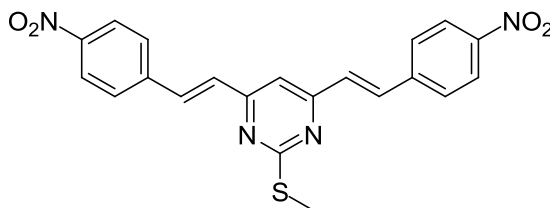
Reakcijos trukmė 4 val., išeiga 6.55 g, (61%); lyd. t. 152-154 °C (iš tolueno). ^1H BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 2.72 (s, 3H, CH_3), 6.99 (s, 1H, CH), 7.05 (d, $J = 15.9$ Hz, 2H, CH), 7.38-7.47 (m, 6H, Ar-H), 7.62-7.66 (m, 4H, Ar-H), 7.92 (d, $J = 15.9$ Hz, 2H, CH). ^{13}C BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 14.5, 112.3, 126.0, 128.0, 129.1, 129.6, 136.0, 137.3, 163.0, 172.3. Elementinė sudėtis, %: apsk. ($\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}$): C, 76.33; H, 5.49. Rasta: C, 76.53; H, 5.52.

4,6-di([(E)-2-(4-bromfenil)vinil]-2-metiltiopirimidinas (58)



Reakcijos trukmė 5 val., išeiga 5.55 g, (35%); lyd. t. 190-193 °C (iš tolueno ir 2-propanolio 7:3). ^1H BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 2.70 (s, 3H, CH_3), 6.94 (s, 1H, CH), 6.98 (d, $J = 15.9$ Hz, 2H, CH), 7.46 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, Ar-H), 7.54 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, Ar-H), 7.82 (d, $J = 15.9$ Hz, 2H, CH). ^{13}C BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 14.5, 112.6, 123.7, 126.6, 129.3, 132.3, 134.9, 136.1, 162.8, 172.5. Elementinė sudėtis, %: apsk. ($\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{N}_2\text{S}$): C, 51.66; H, 3.30. Rasta C, 51.34; H, 3.12.

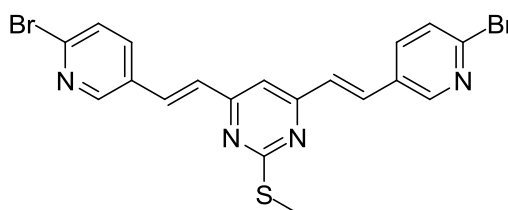
4,6-di([(E)-2-(4-nitrofenil)vinil]-2-metiltiopirimidinas (59)



Reakcijos trukmė 6 val., išeiga 5.47 g, (40%); lyd. t. 243-246 °C (iš tolueno ir 2-propanolio, 9:1). ^1H BMR (DMSO-D_6): δ , m.d.: 2.66 (s, 3H, CH_3), 7.50 (d, J

= 15.9 Hz, 2H, CH), 7.53 (s, 1H, CH), 8.02 (d, $J = 15.6$ Hz, 2H, CH), 8.03 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H, Ar-H), 8.28 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H, Ar-H). ^{13}C BMR (DMSO- D_6): δ , m.d.: 14.4, 114.5, 124.8, 129.5, 130.8, 135.26, 142.7, 148.1, 162.9, 172.2. Elementinė sudėtis, %: apsk. ($\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$): C, 59.99; H, 3.84. Rasta: C, 60.12; H, 3.62.

4,6-di([(E)-2-(6-brompiridin-3-il)vinil]-2-metiltiopirimidinas (60)



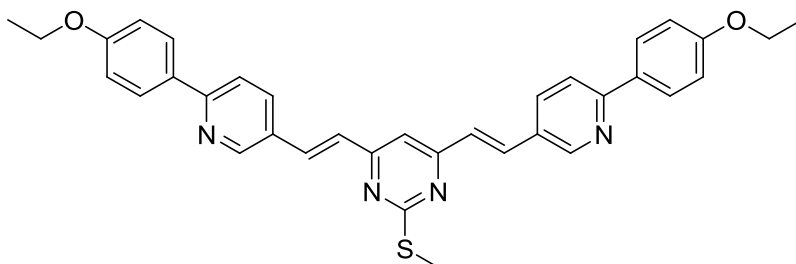
Reakcijos trukmė 4 val., išeiga 4.94 g, (31%); lyd. t. 203-205 °C (iš tolueno). ^1H BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 2.71 (s, 3H, CH_3), 6.98 (s, 1H, CH), 7.08 (d, $J = 15.9$ Hz, 2H, CH), 7.56 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, Ar-H), 7.80 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, Ar-H), 7.87 (d, $J = 15.9$ Hz, 2H, CH), 8.58 (d, $J = 2.4$ Hz, Ar-H). ^{13}C BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 14.6, 113.1, 128.4, 128.6, 131.0, 132.5, 136.3, 142.8, 149.8, 162.3, 172.9. Elementinė sudėtis, %: apsk. ($\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{N}_4\text{S}$): C, 46.55; H, 2.88. Rasta: C, 46.25; H, 2.56.

2-metiltio-4,6-bis[(E)-2-(6-arilpiridin-3-il)vinil]pirimidinų (61c, f, h, j) bendra sintezės metodika.

Mišinys iš atitinkamo 4,6-di([(E)-2-(6-brompiridin-3-il)vinil]-2-metiltio pirimidino **60** (0.2 g, 0.411 mmol), arilborono rūgšties **c, f, h, j** (1.216 mmol), bevandenio kalio fosfato (5 g, 87.2 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (5.77 mg, 0.008 mmol) dioksane (70 ml), maišant, virinamas 7-9 val. argono atmosferoje. Po to tirpiklis distiliuojamas rotaciniu garintuvu iki sausumo. Į liekaną pilamas vanduo (200 ml) ir maišoma kambario temperatūroje 30 min. Nuosėdos filtruojamos, tirpinamos dichlormetane (150 ml), tirpalas praleidžiamas per silikagelio sluoksnį. Filtratas koncentruojams rotaciniu garintuvu iki sausumo, nuosėdos gryninamos kolonėlinės chromatografijos metodu (eliuentas - toluenas:etilacetatas 9:1).

4,6-di(E,E)-2-(6-[4-etoksifenil]piridin-3-il)vinil)-2-metiltiopirimidinas

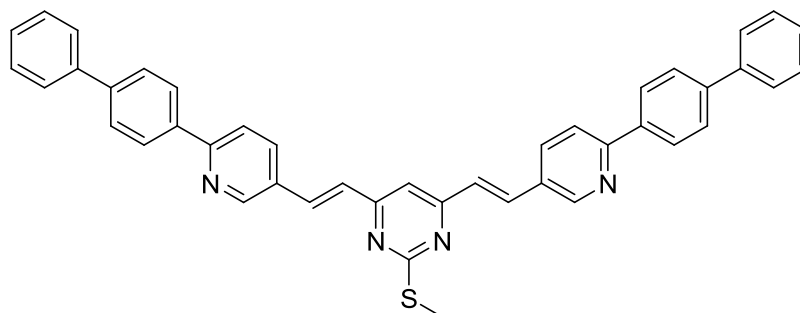
(61c)



Reakcijos trukmė 8 val., išeiga 0.13 g, (55%); lyd. t. 215-217 °C. UV-vis (THF) λ , nm (ϵ , $l \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$): 227 (8.81×10^3), 276 (1.25×10^4), 382 (2.46×10^4), 391 (2.44×10^4), 412 (1.99×10^4). ^1H BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 1.58 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H, CH_3), 2.73 (s, 3H, CH_3), 4.12 (k, $J = 7.2$ Hz, 4H, CH_2), 6.97-7.09 (m, 7H, Ar-H), 7.72 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, CH); 7.89-7.94 (m, 4H, Ar-H), 8.02 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H, CH), 8.84 (s, 2H, CH). ^{13}C BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 14.6, 151, 63.8, 112.7, 115.0, 119.8, 126.8, 128.5, 129.4, 131.2, 133.6, 134.7, 149.7, 157.6, 160.6, 162.6, 172.6. MS; 572,2246 (M^+) apsk. MS; 572.7192 g/mol.

4,6-di((E,E)-2-(6-(1,1'-bifenil-4-il)piridin-3-il)vinil)-2-metiltiopirimidinas

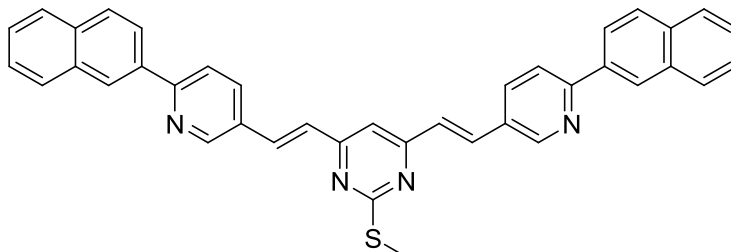
(61f)



Reakcijos trukmė 9 val., išeiga 39.3 mg, (15%); lyd. t. 170 °C. (skyla). UV-vis (THF) λ , nm (ϵ , $l \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$): 226 (1.48×10^4), 257 (2.03×10^4), 313 (1.63×10^4), 381 (1.38×10^4). ^1H BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 2.70 (s, 3H, CH_3), 6.97 (d, $J = 15.2$ Hz, 2H, CH) 7.07 (d, $J = 15.2$ Hz, 2H, CH), 7.38-7.55 (m, 9H, Ar-H), 7.65-7.97 (m, 10H, Ar-H), 7.97 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 8.91 (s, 2H, Ar-H). ^{13}C BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 14,7, 115,0,

121.0, 121.5, 124.5, 127.4, 128.0, 130.0, 131.0, 133.3, 133.5, 135.5, 140.6, 140.7, 142.6, 150.4, 158.0, 168.0, 178.0. MS; 636.2338 (M^+) apsk. MS; 636.8060 g/mol.

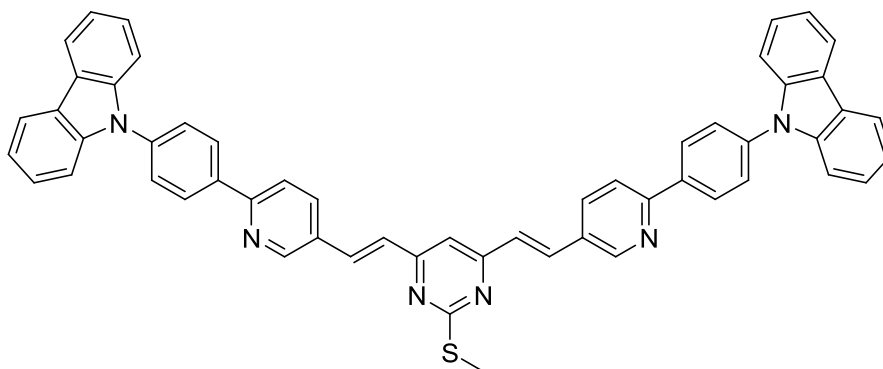
4,6-di(-2-(6-(2-naftil)piridin-3-il)vinil)-2-metiltiopirimidinas (61h)



Reakcijos trukmė 7 val., išeiga 23%, Lyd. t. 130 °C. (skyla).

UV-vis (THF) λ , nm (ϵ , $l \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$): 219 (2.10×10^4), 260 (1.94×10^4), 336 (2.04×10^4), 3.82 (2.11×10^4). ^1H BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 2.72 (s, 3H, CH_3), 6.95 (d, $J = 16.2$ Hz, 2H), 7.06 (d, $J = 16.2$ Hz, 2H), 7.49-7.56 (m, 3H), 7.88-8.01 (m, 12H), 8.18 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 8.55 (s, 2H), 8.93 (s, 2H). ^{13}C BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 14.78, 113.01, 118.65, 121, 42, 126.45, 126.98, 127.54, 127.65, 127.87, 131.56, 132.41, 132.97, 133.56, 133.65, 134.69, 134.72, 139.22, 150.01, 156.32, 167.42, 176.81. MS; 584.2014 (M^+) apsk. MS; 584.7314 g/mol.

**4,6-bis(-2-{6-[4-(9-karbazolil)fenil]piridin-3-il}vinil)-2-metiltiopirimidinas
(61j)**



Reakcijos trukmė 9 val., išeiga 26.8 mg, (8%), lyd. t. 150 °C. (skyla). UV-vis (THF) λ , nm (ϵ , $l \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$): 238 (3.83×10^4), 255 (2.65×10^4), 292 (2.79×10^4), 325 (2.40×10^4), 339 (2.22×10^4), 382 (2.75×10^4). ^1H BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 2.77 (s, 3H, CH_3), 7.02 (d, $J = 15$ Hz, 2H, CH), 7.30-7.56 (m, 12H, Ar-H), 7.73 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, Ar-H), 7.85 (m, 7H, Ar-H), 8.18 (d, $J = 7.8$ Hz, 4H, Ar-H), 8.30 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, Ar-H), 8.96 (s, 2H, Ar-H). ^{13}C BMR (CDCl_3): δ , m.d.: 14.6, 110.1, 113.0, 120.5, 123.9, 126.3, 127.5, 128.6, 128.7, 130.4, 131.1, 132.3, 133.5, 135.1, 136.3, 137.6, 139.1, 142.7, 149.8, 162.1, 172.6. MS; 814.2899 (M^+) apsk; 814.9954 g/mol.

Išvados

1. Optimizuotos kai kurių arilborono rūgščių sintezės schemas. Panaudojant tarpinių arilmagnio junginių reakciją su trimetilboratu susintetintos arilborono rūgštys. Sukurta metodika pritaikyta arilborono rūgščių sintezei multigraminiais kiekiais.
2. Ištirta katalizatoriaus, ligando, bazės ir tirpiklio įtaka 4,6-dichlorpirimidinų, turinčių metiltio, metil-, amino-, cian-, formil ir nitrogrupes 2-oje ir/ arba 5-oje pirimidino žiedo padėtyse, *Suzuki* kryžminio jungimo reakcijai su arilborono rūgštimis ir paruoštas atitinkamų 4,6-diarilpirimidinų sintezės metodas.
3. Sukurtas bendras 2,4-diaril-6-metilpirimidinų, 4,6-diarilpirimidinų, 2-aril-4,6-dimetilpirimidinų, 4,6-bis{(E)-2-[6-arilpiridin-3-il]vinil}-2-pakeistų pirimidinų sintezės metodas, kurio esmė yra atitinkamų 2-aril-4-chloro-6-metilpirimidinų, 2-chloro-4,6-dimetilpirimidino bei 4,6-di{(E)-2-[6-brompiridin-3-il]vinil}pirimidinų *Suzuki* kryžminio jungimo reakcijos su arilborono rūgštimis dioksane, esant katalitinei sistemai $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2/\text{K}_3\text{PO}_4$.
4. Parodyta, kad 2,4-dichlor-6-metilpirimidino kryžminio mono- ir dijungimo reakcijos su arilborono rūgštimis gali būti kontroliuojamos, keičiant katalitinę sistemą, reakcijos sąlygas ir arilborono rūgšties kiekį. Pasiūlyti 4-aril-2-chlor-6-metilpirimidinų ir 2,4-diaril-6-metilpirimidinų, turinčių vienodas arba skirtingas arilgrupes, sintezės metodai.
5. Ištirta 2-pakeistų 4,6-dimetilpirimidinų metilgrupės kondensacija su aldehidais. Parodyta, kad naudojant katalitinį bevandenio cinko chlorido kiekį kondensacijos reakcijos produktai - 2-pakeisti-4,6-distirilpirimidinai yra gaunami geromis išėigomis.
6. Kai kurie susintetinti pirimidino dariniai su įvairiais aromatiniais fragmentais 2-oje, 4-oje ir/ arba 6-oje heterociklo padėtyse pasižymi UV-fluorescencinėmis savybėmis mėlynoje spektro dalyje. Priklausomai nuo arilgrupių prigimties ir padėties pirimidino žiede tirtų junginių emisijos

maksimumai tetrahidrofurano tirpaluose daugumai junginių stebimi 402 - 456 nm intervale, fluorescencijos gesimo laikai - 2,56 - 4,26 ns ribose.

7. Nustatyta, kad tirtų junginių tarpe geriausiomis fluorescentinėmis savybėmis pasižymi pirimidino dariniai, turintys [4-(9-karbazolil)fenil]grupę.
- a) 4,6-Di[4-(9-karbazolil)fenil]-2-pakeistų pirimidinų fluorescencijos efektyvumas priklauso nuo antroje pirimidino padėtyje esančios grupės. Iš tirtų junginių didžiausiu fluorescencijos kvantiniu našumu pasižymėjo 4,6-di[4-(9-karbazolil)fenil]-2-metilpirimidinas ($\Phi_f = 85\%$). π -Konjuguotos sistemos išplėtimas, įvedant aromatinį žiedą į antrąją pirimidino padėtį, nepagerina junginių fotoluminescencijos charakteristikų. Ypač stiprų fluorescencijos gesimą (iki $\Phi_f = 3,5\%$) iššaukia (4-dimetilaminofenil)grupė antroje pirimidino žiedo padėtyje.
- b) Izomerinių 2,4-diaril-6-metilpirimidinų fluorescencijos tyrimai tetrahidrofurano tirpaluose parodė, kad pirimidino dariniai, turintys [4-(9-karbazolil)fenil]grupę ketvirtoje pirimidino žiedo padėtyje, pasižymi didesne fluorescencijos kvantine išeiga. Nustatytos fluorescencijos charakteristikos izomeriniams 2,4-di[4-(9-karbazolil)fenil]-6-metil- ir 4,6-di[4-(9-karbazolil)fenil]-2-metilpirimidinams byloja, kad π -konjuguotų elektroninių sistemų išsidėstymas pirimidino žiedo 4,6-padėtyse yra palankesnis junginių fluorescencijos efektyvumui nei 2,4-padėtyse.
- c) 2-(3-Piridil)etenilfragmento, kaip plokštesnio ir galimai didesnę konjugaciją tarp aromatinių sistemų užtikrinančio struktūrinio vieneto, įterpimas tarp pirimidino žiedo ir arilgrupių neturi ženklios įtakos fluorescencijos kvantiniam našumui, tačiau žymiai sutrumpina fluorescencijos gesimo laiką (iki 1,06 ns) bei iššaukia emisijos juostos batochrominį poslinkį.

Literatūros sąrašas

1. W. Huang, H. Meng, W-L. Yu, J. Gao, A.J. Heeger. *J. Adv. Mater.* **1998**, *10*, 593.
2. S.J.Chung, K.Y. Know, C.H. Lee, J.I. Jin, C.E. Park, *J. Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1112.
3. K.T. Wong, T.S. Hung, Y.Lin, C.C. Wu, G.H. Lee, S.M. Peng, C.H. Chou, Y.O. Su, *Org. Lett.*, **2002**, vol. 4, p. 513.
4. K.T. Wong, C.C. Hsu, *Org. Lett.*, **2001**, vol. 3, p. 173. ir ten cituojama literatūra)
5. C.C. WU, Y.T.hung, H.H. Chiang, T.Y.Cho, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, vol. *81*(4), p. 577.
6. T. Iwakuma, H. Yamamoto, Y.Hironaka, H.Ikeda, WO 2003/080760, *Chem. Abstr.*, **2003**, vol. *139*, 299015.
7. M. Matsuura, T. Yamada, N. Kita, JP 2003/045662, *Chem. Abstr.*, **2003**, vol. *138*, 178005.
8. A.F. Littke, G.C. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, vol. *41*, p. 4176.
9. J. J. Li, G. W. Grimble, *Paladium in Heterocyclic Chemistry*, Pergamon, **2000**, Amsterdam p. 413
10. N. Saygili, A.S. Batsanov, M.R. Bryce, *Org. Biomol. Chem.*, **2004**, vol. *2*, p. 852.
11. F. Qing, R. Wang, B. Li, X. Zheng, W. D. Meng, *J. Fluorine Chem.*, **2003**, vol.*120*, p. 21.
12. A.E. Thompson, G. Hughes, A.S. Batsanov, T. Martin R. Bryce, P.R. Parry, B. Tarbit, *J. Org. Chem.*, **2005**, vol. *70*, p. 388.
13. B. Gong, F. Hong, C. Kohm, S. Jenkins, J. Tulinsky, J.W. Singer, P. Klein, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2004**, vol. *14*, p. 2303.
14. K.L. Billingsley, K.W. Anderson, S.L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, vol. *45*, p. 3484.
15. T. Itoh, T. Mase, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, vol.*46*, p. 3573.
16. Pat. WO 2008/045484, A1, **2008**.

17. B. Gong, F. Hong, C. Kohm, S. Jenkins, J. Tulinsky, R. Bhatt, P. De Vries, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2004**, vol. 17, p. 2859.
18. J.M. Schomaker, T.J. Delia, *J. Org. Chem.*, **2001**, vol.66, p. 7125.
19. T.J. Delia, J.M. Schomaker, A.S. Kalinda, *J. Heterocycl. Chem.*, **2006**, vol. 43, p.127.
20. S. Achelle, Y. Ramondenc, F. Marsais, N. Ple, *Eur. J. Org. Chem.*, **2008**, p. 3129.
21. Z.H. Peng, M. Journet, G. Humprey, *Org. Lett.*, **2006**, vol. 8, Nr. 3, p. 395.
22. Pat. WO 2010/024572 A2, **2010**.
23. S.C. Ceide, A. G. Montalban, *Tetrahedron Lett.*, **2006**, vol. 47, p. 4415.
24. M. Hussain, N. T. Hung, R. A. Khera, I. Malik, D. S. Zinad, P. Langer. *Adv. Synth. Catal.*, **2010**, vol. 352, 1429.
25. C. Courme, N. Gresh, M. Vidal, C. Lenoir, C. Garbay, J. C. Florent, E. Bertounesque, *Eur. J. Med. Chem.*, **2010**, vol. 45, p. 244.
26. L. Streckowski, D.B. Harden, W.B. Grubb III, S.E. Patterson, A. Czarny, M. Mokrosz, M.T. Cegla, R. Wydra, *J. Heterocycl. Chem.*, **1990**, vol. 27, p. 1393.
27. M.G. Bursavich, S. Lombardi, A.M. Gilbert, *Org. Lett.*, **2005**, vol. 7, p. 4113.
28. A.J. Cocuzza, D.R. Chidester, S. Culp, L. Fitzgerald, P.J. Gilligan, *Bioorg. Med.Chem. Lett.*, **1999**, 9, p. 1063.
29. W. Wendelin, K. Schermanz, *J. Heterocycl. Chem.*, **1984**, vol. 21, p. 65.(ir ten cituojama literatūra).
30. A. R. Gholap, K. S. Toti, F. Shirazi, M. V. Deshpande, K. V. Srinivasan, *Tetrahedron*, **2008**, vol. 64, p. 10214.
31. B. Zhou, B. Taylor, K. Kornau, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, vol. 46, p. 3977.
32. R. Epple, M. Azimioara, R. Russo, B. Bursulaya, S.-S. Tian, A. Gerken, M. Iskander, *Bioorg. Medical Chem. Lett.*, **2006**, vol. 16, p. 2969.
33. B.E. Sleebs, I.P. Street, X. Bu, J.B. Baell, *Synthesis*, **2010**, vol. 7, p. 1091
34. S.Bardhan, S. Wacharasindhu, Z-K. Wan, T.S. Mansour, *Org. Lett.*, **2009**, vol. 11(12), p. 2511.

35. V. Leen, F. Schevenels, J. Cui, C. Xu, W. Yang, X. Tang, W. Liu, W. Qin, W.M. De Borggraeve, N. Boens, W. Dehaen, *Eur. J. Org. Chem.*, **2009**, p. 5920.
36. X. Wang, R. Sathunuru, V. Melendez, M.P. Kozar, A.J. Lin, *J. Heterocycl. Chem.*, **2010**, vol. 47, p. 1056.
37. M. Large, M. Clarke, D.M. Williamson, E. McDonald, I. Collins, *Synlett*, **2006**, vol. 6, p. 861.
38. N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **1995**, vol. 95, p. 2457.
39. S.J. Liu, Q.F. Zhao, H.W. Qu-Li; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, vol. 13 p. 2177.
40. F.W. Wassmundt, W.F. Kiesman, *J. Org. Chem.*, **1995**, vol. 60(6), p. 1713.
41. B. Hurlley, *J. Chem. Soc.*, **1901**, vol. 79, p. 1303.
42. B. Scarborough. T. Waters *J. Chem. Soc.*, **1927**, p. 94.
43. A.R. Hantzsch, *Chem. Ber.*, **1897**, vol. 30, p. 2351.
44. R.A. Bowie, O.C. Musgrave, *J. Chem. Soc.* **1966**, p. 566.
45. T.J. Dingemans, N.S. Murthy, E.T. Samulski, *J. Phys. Chem. B.*, **2001**, vol. 105(37), p. 8845.
46. D. Wang, Z. Chu, D.C. Zou, J. Wang, H.L. Fan, H.F. Huang, X.C. Gao, *Inorg. Chim. Acta*, **2011**, vol. 370(1) p. 340.
47. A.I. Zbruyev, V.V. Vashchenko, A.A. Andryushchenko, S.M. Desenko, V.I. Musatov, I.V. Knyazeva, V.A. Chebanov, *Tetrahedron*, **2007**, vol. 63(20) p. 4297.
48. I. Kang, Y.H. Kim, S.K. Kwon, R. Kim, J.Y. Back, *Dyes Pigments*, **2012**, vol. 92(1), p. 588.
49. D. Branch; B. Yabroff; *J. Am. Chem. Soc.*, **1934**, vol. 56, p. 937,938, 941.
50. Z. Guo, S. Jin, B. Liu, *Spectrochim. Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2007**, vol. 66, p. 672.
51. J. Farard, C. Loge, M. Duflos, B. Pfeiffer, B. Lesur, *Tetrahedron Lett.*, **2009**, vol. 50(41) p. 5729.

52. G. d'Atri, P.Gomarasca, G. Resnati, G.Tronconi, C. Scolastico, C.R. Sirtori, *J. Med.Chem.*, **1984**, vol. 27(12) p. 1621.
53. A.A. Santilli, et al. *J. Heterocycl. Chem.*, **1971**, vol. 8, p. 445.
54. Pat.WO2006/104917 A2, **2006**.
55. P.G. Baraldi, A. Bovero, F. Fruttarolo, R. Romagnoli, M.A. Tabrizi,D. Preti, V. Delia, P.A. Borea, A.R. Moorman, *Bioorg. Med. Chem.*, **2003**, vol. 11(19) p. 4161.
56. P.R. Patel, C. Ramalingan, Y.T. Park, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2007**, vol. 17(23) p. 6610.
57. T. Yamazaki, K. Komatsu, H. Umemiya, Y. Hashimoto, K. Shudo, H. Kagechika, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, vol. 38(48) p. 8363.
58. S. Chiou, H. J. Shine. *J. Heterocycl. Chem.*, **1989**, vol. 26, p. 125.
59. F.G. Baddar, F.H. Al-Hajjar, N.R. El-Rayyes, *J. Heterocycl. Chem.*, **1976**, vol. 13, p. 257.
60. L. Nunno, A. Scilimati, P. Vitale, *Tetrahedron*, **2005**, vol. 61, p. 2623.
61. S.Tumkevicius, Z. Sarakauskaite, V. Masevicius, *Synthesis*, **2003**, p. 1377.
62. S. Tumkevicius, M. Dailide, *J. Heterocycl. Chem.*, **2005**, vol. 42, p. 1305.
63. S. Tumkevicius, M. Dailide, A. Kaminskas, *J. Heterocycl. Chem.*, **2006**, vol. 43, p. 1629
64. A. Choudhury, H. Chen, C.N. Nilsen, K.L. Sorgi, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, vol. 49, p. 102
65. A. A. Santilli, D.H. Kim, S.V. Wanser, *J. Heterocycl. Chem.*, **1972**, vol. 9, p. 125.
66. L. Bell, H.M. McGuire, G.A. Freeman, *J. Heterocyclic Chem.*, **1983**, vol. 20, p. 41.
67. V.N. Sokolova, G.A. Modnikova, O.Y. Magidson, L.I. Scherbakova, G.N. Pershin, T.N. Zikova, *Khim. Geterotsikl. Soedin.*, **1970**, p. 422.
68. W.R. Boon, G.M. Jones, G.R. Ramage, *J. Chem. Soc.*, **1951**, p. 96.
69. J. Dodonova, L. Skardziute, K. Kazlauskas, S. Jursenas, S. Tumkevicius. *Tetrahedron* **2012**, vol. 68, p. 329.
70. S. Tumkevicius, J. Dodonova. *Synlett* **2011**, vol. 12, p. 1705.

71. S. Tumkevicius, J. Dodonova, K. Kazlauskas, V. Masevicius, L. Skardziute, S. Jursenas. *Tetrahedron Lett.* **2010**, vol. 51, p. 3902.
72. H. Wang, W. Xu, Y. Dai, B. Zhang, Q. Wu, D. Wang, M. Zhang, M. Tian, H. Wu, *J. Heterocycl. Chem.*, **2007**, vol. 44(5), p. 993.
73. A.E. Siegrist, *Helvetica Chim. Acta*, **1967**, vol. 50(91), p. 907.
74. G. Weygand- Hilgetag, *Metody eksperimenta v organicheskoj khimiji*, M.: Khimiya, **1968**, p. 472.
75. Y. Yoshihiro, S. Kobayashi, T. Wakamiya, Y. Matsubara, Y.Zen-ich., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, vol. 44, p. 7040.
76. S. Nerdinger, C. Kendall, X. Cai, R. Marchart, P. Riebel, M.R. Johnson, C.F. Yin, N. Henaff, L.D. Eltis, V. Snieckus, *J. Org. Chem.*, **2007**, vol. 72(16), p. 5960.
77. Pat.US6127376, A1, **2000**.
78. J. Rojo, F. J. Romero-Salguero, J.M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, p. 1421.
79. V.G. Horvath, T. Istvan, *J. Org. Chem.*, **2002** , vol. 67(18), p. 6550.
80. A.M. Berman, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *J. Org. Chem.*, **2010** , vol. 75(22), p. 7863.

Taipogi buvo panaudoti kai kurie duomenys iš A.Voitechovičiūtės bakalaurnio bei magistrinio darbų, ir K. Karpavičiaus bakalaurnio darbo.

Disertacijos tema paskelbtų publikacijų sąrašas

Straipsniai ISI sąrašo žurnaluose

1. A. Voitechovičius, P. Adomėnas S. Tumkevičius. Synthesis of novel 2,4,6-triarylpyrimidines. *Chemija*. **2012**, vol., 23(1), p. 61–67.
2. A.Voitechovičius, J. Dodonova, I. Baškirova, S. Tumkevičius. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of 2- and/or 5-Substituted 4,6-Dichloropyrimidines with Arylboronic Acids. *J. Heterocycl. Chem.*, **2009**, vol. 46(5), p. 960-964.

Tarptautinių ir nacionalinių konferencijų sąrašas

1. A.Voitechovičius, L. Skardžiūtė, A.Voitechovičiūtė, K. Kazlauskas, S. Juršėnas, S. Tumkevičius, Synthesis and Photophysical Properties of [4-(9-Carbazolyl)Phenyl]Pyrimidines. *International conference on Organic Synthesis* “Balticum Organicum Syntheticum 2012”. Tallinn, Estonia, July 1-4d., **2012**, 187.
2. A. Voitechovičius, K. Karpavičius, P. Adomėnas, S. Tumkevičius. Synthesis of Novel 6-Substituted-2,4-Diaryl- and 4,6-Disubstituted 2-Methylthiopyrimidines. 10th International Conference of Lithuanian Chemists „*Chemistry 2011*“ Vilnius, Lithuania, October 14-15d., **2011**, 120.
3. A.Voitechovičius, K.Karpavičius, A.Voitechovičiūtė, P.Adomėnas, S.Tumkevičius. Synthesis of Novel 4,6-Diaryl and 4,6-Bis(2-arylvinyl)pyrimidines. Riga Technical University, Faculty of materials science and applied chemistry „*Paul Walden 7th Symposium on Organic Chemistry*“ Riga (Latvia), September 12-13 d., **2011**.

4. A.Voitechovičius, P.Adomėnas, A.Voitechovičiūtė, S.Tumkevičius. Synthesis and Properties of Pirimidine-core Based Oligoarylenes. „*23rd International Congress of Heterocyclic Chemistry* „Glasgow (Scotland, UK), July 31- august 4 d., **2011**, 265.
5. A.Voitechovičius, K.Karpavičius, S.Tumkevičius. Naujų 2,4-diaril-6-pakeistų pirimidinų sintezė ir tyrimas „*Chemija ir Cheminė Technologija*“ „Kaunas, balandžio 27 d., **2011**, 36.
6. A.Voitechovičius A.Voitechovičiūtė, P.Adomėnas, S.Tumkevičius. Synthesis and Properties of Non-linear Oligoarilenes of a Pyrimidine Series,“ International conference on Organic Synthesis “*Balticum Organicum Syntheticum 2010*”. Riga, Latvia, June 27-30, **2010**, 208.
7. A.Voitechovičius, P.Adomėnas, S.Tumkevičius. Nelinijinės struktūros pirimidino oligoarilenaı „ *Organinė Chemija*“ Kaunas, balandžio 21d., **2010**, 23.
8. A.Voitechovičiūtė, A.Voitechovičius, P.Adomėnas, S.Tumkevičius. Arilborono rūgščių sintezė ir jų kryžminio kopuliavimo reakcijos su 4,6-dichlor-2-metilpirimidinu „ *Organinė Chemija*“ Kaunas, balandžio 22d., **2009**, 59.

PADĖKA

Prof. Habil. Dr. S. Tumkevičiui už pagalbą, kantrybę ir vadovavimą šiam darbui.

Doc. dr. P. Adomėnui ir visai TMI , Skystųjų kristalu laboratorijai, už vertingus patarimus, pasidalijimą patirtimi, reagentus bei suteiktą darbo vietą.

Prof. S. Juršėnui, dr. K. Kazlauskui, doktorantei L. Skardžiūtei (Vilniaus universitetas, Taikomųjų tyrimų institutas) už fotofizikinius tyrimus.

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

Visiems Chemijos fakulteto kolegoms už jų pagalbą, konsultacijas.

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

E.Naujaliui (Puslaidininkų fizikos institutas) už HRMS spektrus

Studentams A. Voitechovičiūtei, K. Karpavičiui, I. Baškirovai už kai kurių junginių sintezę bei gryninimą.