

На правах рукописи



Дятлов Андрей Леонидович

**(Гет)арилирование
6-бром- и 6,7-дибром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов
по Сузуки и Ульману**

1.4.3. Органическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Ростов-на-Дону – 2026

Работа выполнена на кафедре органической химии химического факультета ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»

Научный руководитель: **Филатова Екатерина Александровна**,
доктор химических наук, доцент, доцент кафедры органической химии химического факультета ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» (г. Ростов-на-Дону)

Официальные оппоненты: **Осянин Виталий Александрович**,
доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник НИС кафедры «Машины и оборудование нефтегазовых и химических производств» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет». (г. Самара)

Шепеленко Константин Евгеньевич,
кандидат химических наук, старший научный сотрудник Центра энергетических технологий АНОО ВО «Сколковский институт науки и технологий» (г. Москва)

Ведущая организация: ФГБУН «Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук» (г. Екатеринбург)

Защита состоится «08» декабря 2026 года в 14:00 на заседании диссертационного совета 24.2.398.05 при Северо-Кавказском федеральном университете по адресу: 355017, г. Ставрополь, ул. Пушкина 1, корп. 20, ауд. 312.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке СКФУ по адресу: 355017, г. Ставрополь, ул. Пушкина, 1 и на сайте: <https://ncfu.ru/upload/medialibrary/3fb/vw089wymljigz81jc27igmnr945tz1tl/Dissertatsiya-Dyatlov-A.L.pdf>

С авторефератом можно ознакомиться на сайте СКФУ: <https://ncfu.ru/nauka/dissertatsionnye-sovety/obyavleniya-o-zashchite-dissertatsiy/36539//>

Автореферат разослан «__» _____ 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.2.398.05
кандидат химических наук



Е. В. Александрова

Общая характеристика работы

Актуальность и степень разработанности темы исследования. Целью данной работы был синтез ранее неизвестных моно- и ди(гет)арилпроизводных 1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она **I,II** (Рисунок 1), изучение их структуры, конформационной стабильности и оптических свойств. В качестве методов синтеза соединений **I,II** были выбраны реакции (гет)арилирования 6-бром- и 6,7-дибром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов по Сузуки и Ульману. Выбор тематики исследования был продиктован следующими обстоятельствами.

1,8-Диарилнафталины **III** привлекают внимание ученых-материаловедов, демонстрируя значительный потенциал фотолюминесцентных и хиральных сенсоров, нелинейных оптических хромофоров, материалов для создания высокоэффективных синих и зеленых светодиодов, хиральных лигандов и пр.. *пери*-Арильные заместители в этих напряженных органических молекулах **III** принимают неблагоприятное параллельное расположение, почти ортогональное центральному нафталиновому остову, что делает 1,8-диарилнафталины интересными объектами для изучения атропоизомерных превращений, а также π - π , диполь- π и катион- π взаимодействий. Именно эти геометрические особенности 1,8-диарилнафталинов служат предпосылкой для вышеупомянутых практических применений.

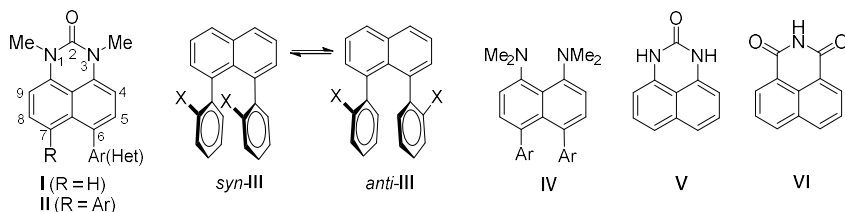


Рисунок 1 – Целевые соединения **I,II** и родственные соединения **III-VI**

Атропоизомерия - одно из важных проявлений хиральности в природе. Хорошо известно, что атропоизомеры могут значительно различаться по своей биологической активности. Дизайн и синтез молекул, способных существовать в виде атропоизомеров при комнатной температуре - один из текущих вызовов для химиков-органиков. На основе таких конформационно стабильных соединений можно создавать, например, хиральные лиганды для асимметрического синтеза. В рамках подобных исследований, на кафедре органической химии Южного федерального университета был осуществлен синтез 4,5-диарилпроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталина **IV** («протонной губки»). Было обнаружено, что стерическое и электронное затруднение, вызванное наличием двух пар *пери*-заместителей в молекулах **IV**, приводит к значительному скручиванию центрального нафталинового ядра. Двугранные углы между парами связей C-Ar и C_{Naph}-N в этих соединениях достигают рекордных значений. В результате чего при комнатной температуре наблюдается чрезвычайно быстрое взаимопревращение между *син*- и *анти*-конформерами 4,5-диарил-1,8-бис(диметиламино)нафталинов. Последние демонстрируют примерно на 2 ккал/моль более низкие барьеры вращения, чем соответствующие 1,8-диарилнафталины.

В отличие от 1,8-бис(диметиламино)нафталина, 1*H*-перимидин-2(3*H*)-он **V** обладает практически плоским и более жестким ароматическим остовом, что, по нашим предположениям, должно затруднять атропоизомерные превращения соответствующих 6,7-диарилпроизводных **II**. Важным стимулом наших исследований служил тот факт, что 1*H*-перимидин-2(3*H*)-он является структурным аналогом хорошо известного флуорофора 1,8-нафталимида **VI**. *пери*-Диарилпроизводные 1,8-нафталимида изучались в качестве акцепторов электронов для сенсibilизированных красителями солнечных элементов, флуоресцентных сенсоров, термочувствительного флуорогена и трекера изображений биологических объектов и пр. К тому же, как известно, арилирование полициклических ароматических углеводородов является фундаментальным способом регулирования их электронных и фотофизических свойств. Растворы 1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она, как и самого 1,8-нафталимида, демонстрируют слабую флуоресценцию. При этом в литературе сведения о люминофорах на основе 1*H*-перимидин-2(3*H*)-она практически отсутствуют. Одно из немногих упоминаний касается полициклического производного - 1,3-дизобутилизоиндола[2,1-*a*]пиримидо[4,5,6-*gh*]перимидин-2,11(1*H*,3*H*)-диона, используемого как модельное соединение при изучении допированных азотом нанографенов, излучающих в ближней ИК области.

В соответствии с вышесказанным, для достижения цели диссертационного исследования были сформулированы следующие *задачи*:

- 1) изучить реакции арилирования 6-бром- и 6,7-дибром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов по Сузуки, разработать и оптимизировать методы синтеза 6-арил- и 6,7-диарилпроизводных 1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она **I,II**;
- 2) изучить взаимодействие 6-бром- и 6,7-дибром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов с NH-гетероциклами (индолом, карбазолом, бензимидазолом и т.п.) в условиях реакции Ульмана, разработать методы синтеза 6-гетарил- и 6,7-дигетарилпроизводных 1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она **I,II**;
- 3) выполнить рентгеноструктурный анализ соединений **I,II**. Сравнить структурные характеристики этих соединений и аналогичных арилпроизводных нафталина и 1,8-бис(диметиламино)нафталина;
- 4) изучить оптические свойства соединений **I,II** и сравнить полученные данные с таковыми для аналогичных (гет)арильных производных 1,8-нафталимида;
- 5) изучить процессы атропоизомеризации *пери*-диарилпроизводных 1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она теоретическими и экспериментальными методами.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость. Осуществлен синтез ранее неизвестных 6-(гет)арил- и 6,7-диарилпроизводных 1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она путем сочетания 6-бром- и 6,7-дибром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов с (гет)арилбороновыми кислотами по Сузуки.

Установлено, что реакция N-арилирования π -избыточных NH-гетероциклов (индола, карбазола) 6-бром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-оном, катализируемая солями меди(I) и осуществляемая с использованием диаминных лигандов,

сопровождается аннелированием пиразинового кольца к перимидиновой гетеросистеме. Взаимодействие 6-бром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она с алифатическими и ароматическими 1,2-диаминами приводит к образованию полиядерных соединений - ранее неизвестных производных пиразино[2,3-*f*]перимидина, их бензо- и нафтоаналогов. Установлено, что π -избыточные арилбромиды являются подходящими субстратами для аналогичной трансформации. Напротив, 1-бромнафталин и π -дефицитный 4-бром-*N*-бутил-1,8-нафталимид демонстрируют реакционную способность другого типа, образуя продукты двойного *N*-арилирования 1,2-диамина.

Изучены атропоизомерные превращения полученных *пери*-диарилперимидонов. Установлено, что свободные энергии *син/анти*-изомеризации для 6,7-ди(нафтил-2)- и 6,7-ди(*m*-толил)производных 1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она по данным динамической ЯМР-спектроскопии составляют 15.3 ккал/моль и 15.6 ккал/моль и сравнимы с таковыми для соответствующих 1,8-диарилнафталинов. Барьеры вращения в случае 7-(*m*-толил)-6-(нафтил-1-) и 6,7-ди(нафтил-1)производных оценены теоретически на уровне 18.2 и 36.6 ккал/моль, соответственно.

Исследованы оптические свойства полученных 6-(гет)арил- и 6,7-диарил-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов, а также полиядерных пиразино[2,3-*f*]перимидинов. Максимумы испускания и квантовые выходы 6-(гет)арил- и 6,7-диарил-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов сопоставимы с таковыми для соответствующих производных 1,8-нафталимида. Новые производные пиразино[2,3-*f*]перимидина демонстрируют выраженный сольватохромизм и *pH*-зависимую флуоресценцию с квантовыми выходами до 0.97 и, таким образом, перспективны в качестве флуоресцентных сенсоров для кислой среды.

Методология и методы исследования. Для получения целевых соединений использовались классические и современные каталитические методы органического синтеза. Разделение реакционных смесей и очистку соединений выполняли методами жидкостной хроматографии и кристаллизации. Для установления чистоты и структуры полученных соединений использовали методы ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения и рентгеноструктурного анализа. Изучение оптических свойств в растворах проводилось в соответствии с описанными в литературе стандартными и апробированными методиками.

Степень достоверности результатов обеспечена использованием современных физико-химических методов исследования и воспроизводимостью методик выполненного эксперимента. Анализ состава реакционных смесей, чистоты и фотофизических характеристик полученных соединений осуществлялся на современном сертифицированном оборудовании.

Положения, выносимые на защиту

1) методы синтеза ранее неизвестных 6-(гет)арил- и 6,7-диарил-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов;

- 2) катализируемое солями меди взаимодействие арилбромидов с алифатическими и ароматическими 1,2-диаминами как ранее неизвестный метод синтеза полядерных производных пиразина;
- 3) результаты структурных и спектральных исследований полученных соединений и выявленные при этом закономерности.

Личный вклад соискателя состоит в выполнении синтеза производных 1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она, участии в исследовании полученных соединений спектральными и рентгеноструктурными методами, сборе, систематизации и анализе литературных данных, участии в постановке целей и задач исследования, планировании исследований, обработке и обсуждении полученных результатов, подготовке публикаций.

Публикации. Основное содержание работы нашло отражение в 2 статьях в журналах, рекомендованных ВАК РФ для опубликования основных результатов кандидатских и докторских диссертаций, 3 тезисах докладов международных и всероссийских конференций.

Апробация работы. Результаты работы доложены на Всероссийской конференции с международным участием «Идеи и наследие А. Е. Фаворского в органической химии» (г. Санкт-Петербург, 3–6 июля 2023 г.), Седьмом Северо-Кавказском симпозиуме по органической химии (Ставрополь, 12–17 мая 2024 г.) и Восьмом Северо-Кавказском симпозиуме по органической химии (Ставрополь, 1–6 июня 2026 г.).

Поддержка. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00014).

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из трёх глав. Первая глава представляет собой обзор литературных данных, касающихся методов синтеза, оптических свойств и применения 4-(гет)арил и 4,5-диарилнафталимидов. Вторая глава посвящена синтезу и физико-химическим свойствам 6-(гет)арил- и 6,7-диарил-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов. Третья глава содержит прописи проведённых синтезов и детали физико-химических измерений. В конце диссертации приведены выводы (Заключение), список сокращений и условных обозначений, а также список литературы. Работа изложена на 132 страницах машинописного текста и содержит 61 схему, 17 таблиц и 18 рисунков. Список литературы включает 183 ссылки на литературные источники.

Изложенный материал и полученные в работе результаты полностью соответствуют паспорту специальности 1.4.3. Органическая химия.

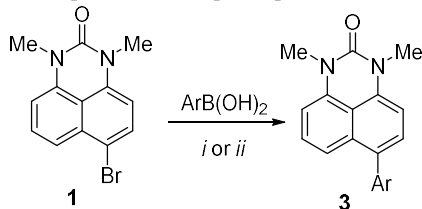
Основное содержание работы

1. Синтез по Сузуки-Мияуре

Сочетанием 6-бром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она **1** с арилбороновыми кислотами различной электронной природы и стерической загруженности по Сузуки-Мияуре была получена серия ранее неизвестных 6-арил-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов **3**. Использовались две каталитические системы – 5% Pd/C / PPh₃ / K₂CO₃ / толуол–H₂O (*Метод А*) и Pd(PPh₃)₄/K₂CO₃/толуол–H₂O (*Метод В*). *Метод А* хорошо

работал только в реакции с фенилбороновой кислотой (Таблица 1, опыт 1). При использовании других арилбороновых кислот наблюдалось значительное снижение выходов (опыты 2, 4, 6 и 8). Метод В показал лучшие результаты: выход продуктов **3b–e** был увеличен на 21–41% (опыты 3, 5, 7 и 9). Реакции сочетания бромидов **1** с 2-нафтилбороновой кислотой, гетарилбороновыми кислотами и объемными пирен-1-ил- и антрацен-9-илбороновыми кислотами были выполнены по методу В. При этом целевые соединения **3f–g** были получены с умеренными выходами (опыты 10–14).

Таблица 1 – Сочетание 6-бром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она **1** с различными арилбороновыми кислотами



i = 5% Pd/C, PPh₃, 2M aq. K₂CO₃, toluene, reflux, 24 h, argon (Method A)

ii = Pd(PPh₃)₄, 2M aq. K₂CO₃, toluene, reflux, 24–48 h, argon (Method B)

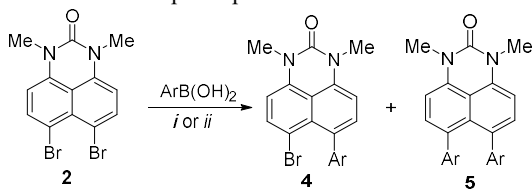
Опыт	Ar	3	Метод	Время	Выход, %
1	Ph	a	A	24	75
2	<i>p</i> -Tol	b	A	24	44 ^a
3	<i>p</i> -Tol	b	B	24	65
4	<i>m</i> -Tol	c	A	24	53 ^b
5	<i>m</i> -Tol	c	B	24	91
6	4-MeO–C ₆ H ₄	d	A	24	34
7	4-MeO–C ₆ H ₄	d	B	48	63
8	Нафталин-1-ил	e	A	48	18 ^c
9	Нафталин-1-ил	e	B	48	69
10	Нафталин-2-ил	f	B	48	47 ^{d,e}
11	Пиридин-3-ил	g	B	48	26
12	Хинолин-3-ил	h	B	48	25
13	Антрацен-9-ил	i	B	48	19
14	Пирен-1-ил	j	B	48	45

Соединение **1** было регенерировано из реакционной смеси: ^a (31%); ^b (46%); ^c (70%); ^d (43%). ^e Реакцию проводили с использованием пинаколинового эфира нафталин-2-бороновой кислоты.

Сочетание 6,7-дибром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она **2** с 1.5 эквивалентами фенил-, *m*-толил-, *n*-метоксифенил- и 1-нафтилбороновых кислот в оптимизированных условиях (метод В) протекало гладко, давая 6-бром-7-арилпроизводные **4a–d** с выходами 46–66% (Таблица 2, опыты 1–4). При использовании *m*-толил- и *n*-метоксифенилбороновых кислот из реакционной массы также были выделены

соответствующие продукты диарилирования **5b,c** (15–26%) (опыты 2 и 3). Взаимодействие дибромид **2** с хиолин-3-илбороновой кислотой (2 экв.) было менее эффективным – соединение **4e** получено с выходом 24% (опыт 5). Использование 3 эквивалентов арилбороновой кислоты и увеличение времени реакции позволило получить целевые 6,7-диарил-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-оны **5a–d,f** с выходами 28–82% (опыты 6–11). Наиболее эффективным оказалось сочетание *перу*-дибромид **2** с фенилбороновой кислотой (опыт 7), а наименьший выход продукта двойного арилирования **5f** наблюдался в реакции с пинаколиновым эфиром нафталин-2-бороновой кислоты (опыт 11). Помимо соединений **5**, из реакционных смесей были также выделены соответствующие продукты моноарилирования **4** и непрореагировавший исходный дибромид **2**.

Таблица 2 – Сочетание 6,7-дибром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она **2** с арилбороновыми кислотами



i = 5% Pd/C, PPh₃, 2M aq. K₂CO₃, toluene, reflux, 24 h, argon (*Method A*)

ii = Pd(PPh₃)₄, 2M K₂CO₃, toluene, reflux, 24–48 h, argon (*Method B*)

Опыт	Ar		Ar-B(OH) ₂ , экв.	Метод, время	Выход, %	
					4	5
1	Ph	a	1.5	В, 24 ч	58	–
2	<i>m</i> -Tol	b	1.5	В, 24 ч	66	26
3	4-MeO-C ₆ H ₄	c	1.5	В, 24 ч	46	15
4	Нафталин-1-ил	d	1.5	В, 24 ч	48	–
5	Хиолин-3-ил	e	2	В, 24 ч	24	–
6	Ph	a	3	А, 24 ч	–	44
7	Ph	a	3	В, 24 ч	–	82
8	<i>m</i> -Tol	b	3	В, 24 ч	18	62
9	4-MeO-C ₆ H ₄	c	3	В, 24 ч	8	33
10	Нафталин-1-ил	d	3	В, 24 ч	–	32
11	Нафталин-2-ил ^a	f	3	В, 24 ч	–	28

^a Реакцию проводили с использованием пинаколинового эфира нафталин-2-бороновой кислоты.

6-(Нафталин-1-ил)-7-бром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-он **4d** был использован в качестве исходного соединения для синтеза несимметричных 6,7-диарил-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов **6a,b** (Схема 1). Его арилирование с фенил- и *м*-толилбороновыми кислотами привело к образованию соединений **6a,b** с выходами 37 и 73%, соответственно.

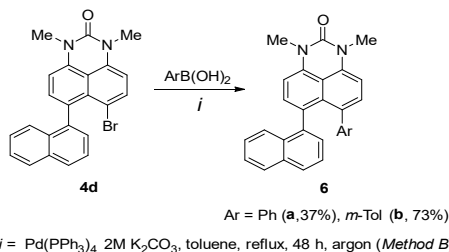


Схема 1

2. Молекулярная структура 6,7-диарил-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов

Мы выполнили рентгеноструктурный анализ монокристаллов 6,7-дифенил- **5a** (Рисунок 2, *a*), 6-(нафталин-1-ил)-7-фенил- **6a** (*b*), 6,7-бис(4-метоксифенил)- **5c** (*c*) и 6-(нафталин-1-ил)-7-(*m*-толил)-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов **6b** (Рисунок 3). Интересно, что в случае несимметричного диарилпроизводного **6b** в кристаллах присутствуют как *анти*-, так и *син*-конформеры в соотношении 91:9, соответственно. Во всех случаях расстояние R между атомами C(1') каждого *пери*-арильного заместителя (2.969–2.991 Å) значительно короче суммы радиусов Ван-дер-Ваальса атомов углерода (3.4 Å), из чего можно ожидать интенсивное взаимодействие между двумя π-системами. Бис(4-метоксифенил)производные 1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она **5c** и нафталина **7c** продемонстрировали наименьшее пространственное расстояние r между центроидами копланарных ароматических колец (3.356 и 3.438 Å, соответственно) по сравнению с другими *пери*-диарилперимидонами. Ярким исключением в серии соединений, представленных в таблице 3, является *син*-конформер соединения **6b**, где расстояние r составляет 5.625 Å. Это указывает на сильную деформацию молекулы и ее низкую стабильность (Рисунок 3, справа).

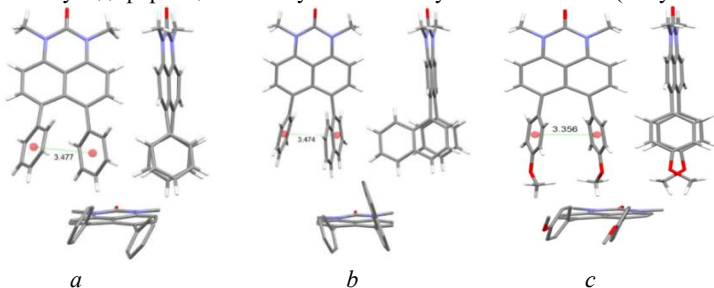
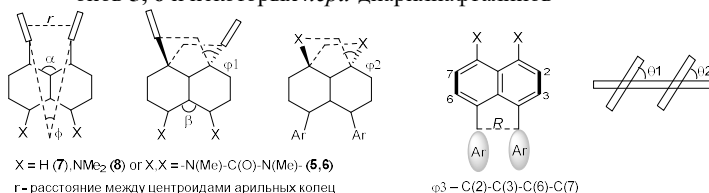


Рисунок 2 – Молекулярные структуры соединений **5a** (*a*, CCDC 2391756), **6a** (*b*, CCDC 2391757), **5c** (*c*, CCDC 2391755) по данным PCA

Угол (ϕ) между плоскостями обращенных друг к другу *пери*-ароматических колец в соединениях **5** и **6** колеблется от 12.6 до 27.8°. Минимальное значение соответствует 4-метоксифенильному производному **5c**, т.е. 4-метоксифенильные кольца более параллельны друг другу, чем другие арильные ядра в соединениях **5** и **6**. Это подчеркивает наличие значительных π-взаимодействий между *пери*-арильными

фрагментами в соединении **5с**. Максимальное значение угла ϕ демонстрирует *син*-конформер **6б**. Двугранный угол (ϕ_1) между двумя одинарными связями C–Ar в молекуле **5с** составляет 3.2°, и это также минимальное значение в ряду соединений **5** и **6**. В случае дифенильного производного **5а** угол ϕ_1 оказался равным 14.9°. *Пери*-арильные ядра в соединении **6б** наиболее удалены от плоскости центрального нафталинового фрагмента ($\phi_1 = 19.2^\circ$). Торсионный угол ϕ_3 соединений **5** и **6**, характеризующий так называемое «скручивание» центрального нафталинового остова, варьируется от 1.0° до 10.7°.

Таблица 3 – Структурные параметры 6,7-диарил-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов **5**, **6** и некоторых *пери*-диарилнафталинов



Соединение	Углы (°)							Расстояния(Å)		
	ϕ	α	β	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3	$\theta_{1,02}$	R	r	N...N
1,8-Дифенилнафталин 7а	20	126.2	119.9	3.4	–	0.5	67	2.995	3.528	–
4,5-Дифенил-ДМАН 8а	26.7	123.8	123.2	23.7	28.7	24.2	48.0, 47.0	2.979	3.505	2.781
5а	22.3	125.3	118.4	14.9	1.4	5.5	60.9, 55.2	2.981	3.477	2.341
<i>син</i> -4,5-Ди(<i>м</i> -толил)-ДМАН 8б	27.5	123.3	122.9	19.9	23.6	18.9	52.8, 51.7	2.966	3.561	2.733
1,8-Бис(4-метоксифенил)нафталин	15.3	125.6	118.3	6.7	–	2.7	61.9, 58.1	3.013	3.438	–
5с	12.6	125.4	118.1	3.2	2.5	1.7	66.4, 66.4	2.969	3.356	2.342
<i>анти</i> -1,8-Ди(нафталин-1-ил)-нафталин 7д	20.4	125.4	119.9	6.9	–	4.0	74.0, 74.0	2.956	3.495	–
<i>анти-out</i> -1,8-Ди(нафталин-1-ил)-	20.5	122.4	123.8	27.1	27.2	21.3	70.9, 68.6	2.879	3.469	2.778
6а	17.6	125.4	118.7	3.6	5.9	1.4	69.2, 71.5	2.969	3.474	2.345
<i>анти-in</i> - 6б	22.6	125.3	118.4	7.3	4.3	1.0	69.7, 61.0	2.991	3.534	2.344
<i>син</i> - 6б	27.8	123.5	115.8	19.2	10.2	10.7	65.9, 70.9	2.988	5.629	2.332
DMP	–	123.7	119.8	–	4.5	3.2	–	–	–	2.338

Данные таблицы 3 указывают, что введение двух диметиламиногрупп приводит к искажению структуры *пери*-диарилнафталинов и увеличению значений параметров ϕ (угол между плоскостями *пери*-арильных заместителей), ϕ_1 (двугранный угол между одинарными связями C–Ar), ϕ_2 (двугранный угол между одинарными связями C–N) и торсионного угла ϕ_3 . В результате этих искажений, *пери*-арильные ядра в соединениях **8** расположены ближе друг к другу, чем в соответствующих 1,8-диарилнафталинах **7** (см. расстояния R и r).

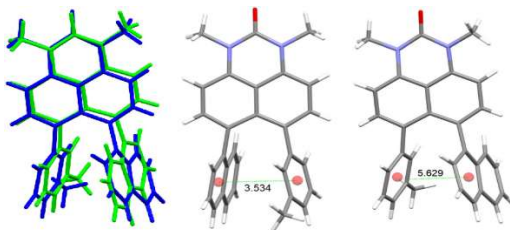


Рисунок 3 – Молекулярная структура соединения **6b** (CCDC 2391758). Оба изомера – *анти*- (зеленый) и *син*- (синий) обнаружены в кристаллах в соотношении 91 : 9.

Влияние *пери*-аннелирования в перимидонах **5** на геометрию 1,8-диарилнафталинового фрагмента не столь очевидно. В частности, расстояние $N\cdots N$ (2.33–2.35 Å) значительно меньше, чем в соединениях **8** (2.73–2.78 Å); однако это не приводит к удалению *пери*-арильных заместителей в молекулах **5** друг от друга за счёт так называемого эффекта «прищепки», характерного для *пери*-дизамещенных производных ДМАН. Подобно производным ДМАН **8**, 6,7-дифенилперимидон **5a** демонстрирует более высокие значения ϕ , ϕ_1 и ϕ_2 и более низкие значения R и τ по сравнению с 1,8-дифенилнафталином **7a**. Напротив, бис(4-метоксифенил)производное **5c** менее искажено, чем родственное производное нафталина **7c**. Более того, гетеросистема **5c** более плоская, чем у самого 1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она **DMP**. Следует также отметить, что параметры ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3 и τ в соединении *син*-**6b** значительно превышают параметры *анти*-*in*-конформера **6b**. Молекула *син*-**6b** является наиболее искаженной среди исследованных нами соединений. Углы поворота (θ) плоскостей *пери*-арильных колец относительно усредненной плоскости центрального перимидинового остова соединений **5** и **6** составляют 55–71°, что на 4–12° больше, чем в соответствующих диарилнафталинах.

3. Барьеры *син/анти*-изомеризации

Данные спектров ЯМР ^1H были использованы для определения соотношения между *син/анти* изомерами. *м*-Толильные производные **5b** и **6b** являются удобными моделями для изучения атропоизомерных превращений, поскольку сигналы *С*-метильных групп могут быть использованы в качестве реперных. В протонных спектрах обоих соединений, записанных при +20 °С, присутствуют два синглетных сигнала *С*-метильных групп различной интенсивности. Это указывает на присутствие как *анти*-, так и *син*-конформеров в растворе. При +20 °С соотношение *син*-**6b/анти**-**6b** в растворе составляло ~ 1.4 : 1, а для соединения **5b** в $CDCl_3$ – 1.1 : 1. При понижении температуры до –55 °С сигналы протонов в ЯМР спектрах соединений **5b,f** и **6b** становились все более резкими и четкими (Рисунок 4). Постепенное повышение температуры изменяло спектральную картину: пики ароматических протонов «размывались», а синглеты *С*-метильных групп ротамеров сливались и расширялись.

На основе данных динамических ЯМР ^1H спектров мы смогли определить барьеры вращения соединений **5b** и **5f** методом коалесценции, используя уравнение Эйринга. В случае ди(*м*-толил)производного **5b** сигналы *С*-метильных группы коалесцировали при +50 °С (T_c – температура коалесценции) (Рисунок 4, *a*), а барьер

син/анти-изомеризации, рассчитанный по уравнению Эйринга, составил 15.6 ккал·моль⁻¹. Это на 1.6 ккал·моль⁻¹ выше, чем для 4,5-ди(*м*-толил)-1,8-бис(диметиламино)нафталина **8b**. В то же время, сообщалось об экспериментальном барьере вращения ~16 ккал·моль⁻¹ для 1,8-диарилнафталинов с заместителем в *мета*-положении арильного кольца. В частности, это значение для 1,8-бис(2-метилпиридин-4-ил)нафталина составляет 15.3 ккал·моль⁻¹. В случае соединения **6b** повышение температуры также привело к сближению сигналов С-метильных групп, но коалесценция при +55 °С не наблюдалась (Рисунок 4, *b*). Барьер атропоизомеризации этого соединения значительно выше, чем у соединения **5b**.

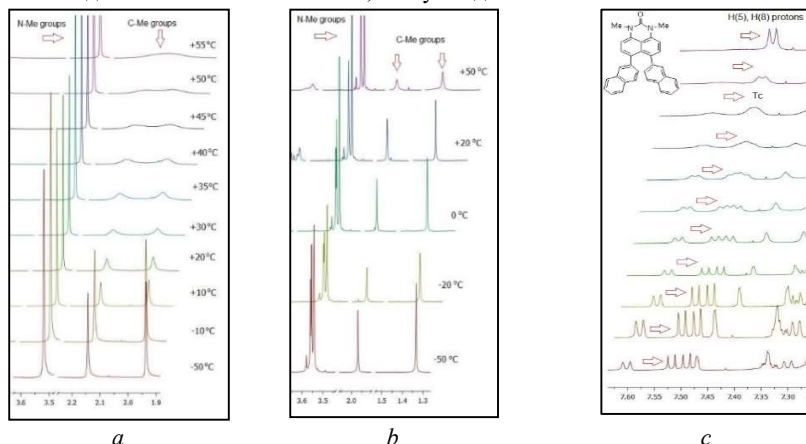


Рисунок 4 – Реперные сигналы в ¹H ЯМР спектрах соединений **5b** (*a*), **6b** (*b*) и **5f** (*c*) при разных температурах (CDCl₃, 600 МГц).

Спектр ЯМР ди(β-нафтил)производного **5f**, записанный при +30 °С (Рисунок 4, *c*), состоит из общего синглета N-метильных групп и очень размытой области сигналов ароматических протонов. Дублетные сигналы при 7.49 и 7.52 м.д. с приблизительно одинаковой интенсивностью, принадлежащие протонам H(5,8), представляют собой удобную точку отсчета для определения барьеров *син/анти*-изомеризации. Слияние этих сигналов наблюдалось при +25 °С, а барьер вращения **5f** составил 15.3 ккал·моль⁻¹.

В случае изомерного ди(α-нафтил)производного **5d** мы выделили из реакционной смеси только один из двух атропоизомеров, по-видимому, *анти*-**5d**. Нет очевидных доказательств присутствия второго ротamera в спектрах ЯМР ¹H, ¹H-¹H COSY и ЯМР ¹³C. В динамических спектрах ЯМР ¹H ди(α-нафтил)производного **5d** отсутствуют заметные изменения, что указывает на высокий барьер вращения. Для сравнения, свободная энергия, необходимая для превращения *анти*-формы в *син*-форму 1,1':8,1''-тернафталина составляет 27 ккал·моль⁻¹.

Барьеры вращения в случае соединений **5d** и **6b**, для которых ЯМР не дал четкой картины, были оценены теоретически. Согласно расчетам, барьеры *син/анти*-изомеризации для соединений **5b,f** и **6b** составили 16.1, 16.8 и 18.2 ккал·моль⁻¹,

соответственно, а для **5d** он в два раза выше (36.6 ккал·моль⁻¹) и, очевидно, непреодолим при комнатной или даже слегка повышенной температуре. В ряду *пери*-диарилнафталинов только 1,8-ди(акридин-9-ильные) производные демонстрируют более высокий барьер вращения (>43 ккал·моль⁻¹). Хотя теоретические значения барьеров изомеризации соединений **5** и **6** оказались несколько завышенными, расчеты, в принципе, хорошо коррелируют с данными динамической ЯМР-спектроскопии.

4. Оптические свойства

УФ-спектр **DMP** характеризуется структурированной длинноволновой полосой поглощения при 293–350 нм, соответствующей *n*- π^* переходу (Таблица 4). Длинноволновые полосы поглощения арилпроизводных **3a** и **3d,e,f,h** плохо структурированы, более интенсивны и смещены в красную область спектра с максимумами при 354–366 нм. УФ-спектры антраценового и пиренового производных **3i,j** хорошо согласуются с простой суммой спектров антрацена или пирена и **DMP**, показывая отсутствие переноса заряда между двумя хромофорами в основном состоянии. Это отличает их от спектров аналогичных производных 1,8-нафталимида. Однако следует отметить сходство спектров моно- и дифенильных производных перимидона и нафталимида.

Таблица 4 – Оптические свойства арилпроизводных 1,3-диметил-1*H*-перимидин--2(3*H*)-она

Соед.	Ar ¹ , Ar ²	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$, М ⁻¹ см ⁻¹)	$\lambda_{\max}^{\text{fl}}$, нм	Стоксов сдвиг, см ⁻¹	Φ_{fl}
DMP	H, H	321 (10.38), 336 (9.23), 343 (8.87), 350 (8.56)	360, 374	794	0.072
3a	Ph, H	341 (13.97), 356 (13.70)	414	3935	0.554
3d	4-MeOC ₆ H ₄ , H	356 (13.12), 366 (13.37)	440	4595	0.339
3e	1-Naph, H	311 (12.00), 354 (11.75)	462	6603	0.242
3f	2-Naph, H	284 (6.49), 357 (17.21)	450	5789	0.607
3h	Хинолин-3-ил, H	286 (5.88), 357 (12.82)	505	8209	0.305
3i	Антрацен-9-ил, H	290 (4.33), 334 (13.18), 353 (16.26), 367 (12.71), 388	550	7591	0.040
3j	Пирен-1-ил, H	267 (15.45), 278 (23.30), 330 (19.35), 344 (22.92)	520	9839	0.295
5a	Ph, Ph	359 (17.66)	432	4707	0.288

Спектр испускания 1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она **DMP** характеризуется структурированными полосами с максимумами при 360 и 374 нм с низким квантовым выходом флуоресценции $\Phi_{\text{fl}} = 0.072$ (Стоксов сдвиг 794 см⁻¹). Известно, что N-бутил-1,8-нафталимид флуоресцирует в этаноле при 370 нм ($\Phi_{\text{fl}} = 0.04$) со Стоксовым сдвигом 2300 см⁻¹. Максимумы испускания арилпроизводных **3** варьировались от 414 до 550 нм, а цвет фотолуминесценции изменялся от синего до зеленого и желтого в зависимости

от арильного заместителя. Наиболее смещенные в красную область полосы испускания (505–550 нм) и наибольшие Стоксовы сдвиги (7591–9839 см⁻¹) были обнаружены для производных хинолина, антрацена и пирена **3h,i,j**.

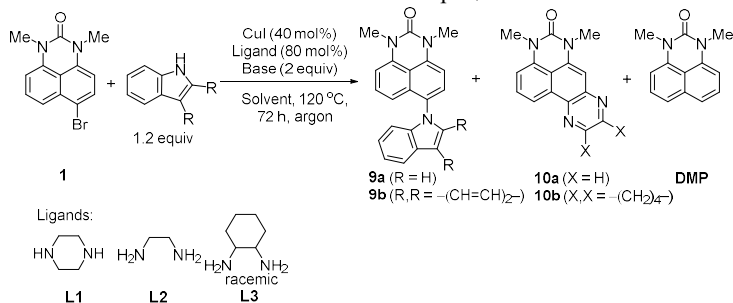
Следует отметить сходство спектров флуоресценции фенил- **3a**, антранил- **3i**, пиренил- **3j** и дифенилпроизводных **5a** 1,3-диметилперимидона с аналогичными арилнафталимидами. Максимумы испускания производных перимидона смещены в синюю область спектра всего на 6–18 нм. Квантовый выход флуоресценции соединений **3a** и **3j** на 0.22 и 0.16 единиц ниже, чем у 4-фенил- и 4-(пирен-1-ил)-1,8-нафталимида, соответственно. В отличие от этого, 6,7-дифенилперимидон **3a** показывает более высокое значение Φ_f , чем *пери*-дифенилнафталимид, а квантовые выходы антрацен-9-ильных производных совпадают. По-видимому, внутримолекулярный перенос заряда (ICT) при фотовозбуждении возможен в 6-арил-1,3-диметилперимидонах, как и в арилнафталимидах, однако донором электронов в этом случае является перимидоновый остов. Направление переноса заряда от перимидона к (гет)арильному фрагменту подтверждается заметным bathochromic сдвигом $\lambda_{\max}^f$ на 55 нм при переходе от β -нафтильного фрагмента в соединении **3f** к π -дефицитному хинолиновому фрагменту в **3h**. Квантовые выходы арилпроизводных 1,3-диметилперимидона, как и в случае арилнафталимидов, зависят от эффективности сопряжения арильных фрагментов. Очевидно, что по сравнению с другими арильными заместителями, антраценильный остаток в соединении **3i** наиболее ортогонален перимидиновому скелету, что приводит к заметному тушению флуоресценции. С этой точки зрения, уменьшение значений Φ_f в ряду **3f** > **3a** > **3h** > **3j** > **3e** также логично.

5. Синтез 6-гетарил-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов и пиразино[2,3-*f*]перимидинов по Ульянову

Ранее сообщалось, что N-арилирование индолов арилгалогенидами может быть осуществлено в каталитической системе CuI/диаминальный лиганд. Мы провели N-арилирование индола с помощью 6-бром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она **1**, используя CuI, пиперазин в качестве лиганда **L1**, K₃PO₄ как основание и *o*-ксилол в роли растворителя (Таблица 5, опыт 1). В этих условиях целевой 6-(индол-1-ил)-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-он **9a** был получен с выходом 20%. Использование ДМФА в качестве растворителя привело к увеличению выхода **9a** до 60% (опыт 2). Хорошо известно, что применение бидентатных лигандов: этилендиамина и циклогексан-1,2-диамина является ключевым направлением развития реакций, катализируемых медью. Следующий эксперимент был проведен в присутствии этилендиамина **L2** (опыты 3,4). В этом случае, помимо соединения **9a**, неожиданно был выделен продукт аннелирования пиразинового кольца к исходной перимидиновой системе **10a**. Структура последнего была однозначно установлена с помощью рентгеноструктурного анализа (Рисунок 5, *a*). Реакция бромида **1** с индолом в присутствии циклогексан-1,2-диамина **L3** протекала аналогично, давая индолилпроизводное **9a** в качестве основного продукта, а также 4,6-диметил-9,10,11,12-тетрагидро-4*H*-хиназолино[5,4-*ab*]феназин-5(6*H*)-он **10b** (опыты 5,6). Взаимодействие арилбромида **1** с карбазолом в каталитической системе CuI/пиперазин/K₃PO₄/ДМФА не

происходило. Этот результат вполне объясним, учитывая, что даже при использовании 4-бром-N-бутил-1,8-нафталимида с гораздо более подвижным бромом Cu-катализируемая реакция с карбазолом протекает только при 165 °С. Использование этилендиамина **L2** в качестве лиганда привело к целевому 6-(карбазол-9-ил)-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-ону **9b** наряду с соединением **10a** (Таблица 5, опыт 7). Структура **9b** была однозначно установлена с помощью рентгеноструктурного анализа (рисунок 5, *b*). Реакция в присутствии циклогександиамина **L3** привела к образованию соединений **9b** и **10b**, а также 1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она **DMP** (опыт 8). Последний является продуктом гидродебромирования исходного соединения **1**.

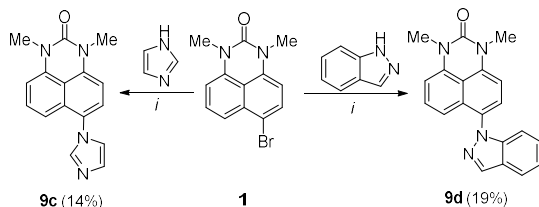
Таблица 5 – Взаимодействие 6-бром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она с π-избыточными NH-гетероциклами



№	R,R	L	Основание	Р-тель	Выход, %					1 ^a , %
					9a	9b	10 a	10b	DMP	
1	H,H	L1	K ₃ PO ₄	<i>o</i> -Ксилол	20		-		-	72
2	H,H	L1	K ₃ PO ₄	ДМФА	60		-		-	10
3	H,H	L2	K ₃ PO ₄	ДМФА	39		22		15	16
4	H,H	L2	K ₂ CO ₃	ДМФА	14		1		5	78
5	H,H	L3	K ₃ PO ₄	<i>o</i> -Ксилол	52			9	-	32
6	H,H	L3	K ₃ PO ₄	ДМФА	18			-	-	75
7	-(CH=CH) ₂ -	L2	K ₃ PO ₄	<i>o</i> -Ксилол		15	16		11	23
8	-(CH=CH) ₂ -	L3	K ₃ PO ₄	<i>o</i> -Ксилол		15		21	12	49

^a Количество регенерированного бромида **1** в процентах.

.Сочетание 6-бром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она **1** с π-амфотерными гетероциклами: имидазолом, бензимидазолом и индазолом в каталитической системе CuI/K₃PO₄/ДМФА/L1 или L2 при 120 °С не протекало вовсе. Замена ДМФА на *o*-ксилол при использовании лиганда **L2**, позволила получить продукты N-арилрования имидазола **9c** и индазола **9d** с небольшими выходами 14 и 19%, соответственно. Основная масса исходного бромида **1** (~75%) была при этом регенерирована (Схема 2). Вероятно, низкие выходы соединений **9c,d** связаны с более низкой нуклеофильностью N-анионов π-амфотерных гетероциклов по сравнению с N-анионами π-избыточных гетероциклов.



i - CuI, **L2**, K₃PO₄, *o*-xylene, 120 °C, 72 h, Ar-atm

Схема 2

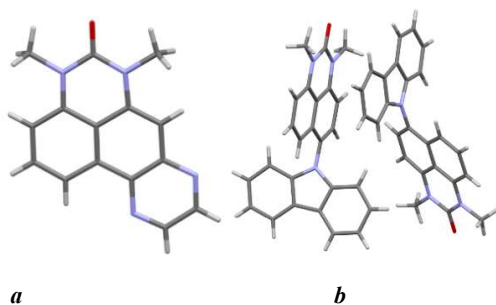


Рисунок 5 – Структуры соединений **10a** (CCDC 2528980) и **9b** (CCDC 2528976), две независимые молекулы в элементарной ячейке)

Ранее в исследованиях N-арилирования индола с использованием различных 1,2-диаминных лигандов в условиях медного катализа, Бухвальд отмечал нежелательное моно-N-арилирование циклогексан-1,2-диамина (до 17%). N-арилирование этилендиамина в качестве побочного процесса в литературе описано не было. Образование соединений **10**, по-видимому, включает два основных этапа: N-арилирование этилендиамина и последующее внутримолекулярное аминирование посредством активации ароматической *орто*-C–H связи. Мы предложили два возможных пути образования соединений **10** (Схема 3). В растворе активной частицей является комплекс **A** этилендиамина с CuBr. Первоначально он координирует еще одну молекулу диамина, образуя интермедиат **B** (*пути A*). Последний подвергается депротонированию, давая комплекс Cu^I **C** с амидным лигандом. Последующее окислительное присоединение к арилбромиду **1** приводит к образованию Cu^{III}-соединения **D**. Затем восстановительное элиминирование дает N-арилированный этилендиамин **E**. Второй возможный *путь B* включает реализацию механизма SET (single electron transfer), в котором электрон переносится от богатого электронами интермедиата **B**, к арилбромиду **1**, давая ион-радикальную пару **F**, которая затем может быть превращена в N-арилэтилендиаминный Cu^I-комплекс **G**. Последний диссоциирует на соединения **A** и **E**. Таким образом, завершается первый этап превращения **1** → **10** либо по *пути A*, либо по *пути B*.

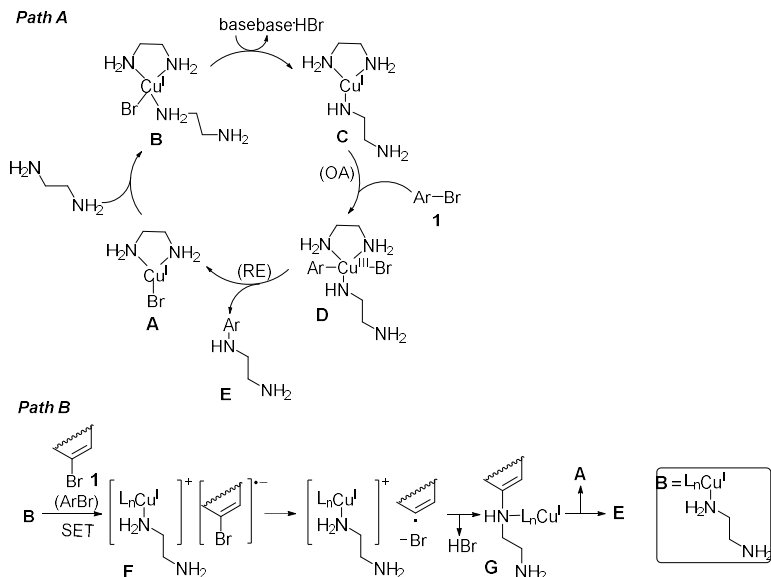


Схема 3

Что касается второго этапа превращения **1**→**10**, то он, по-видимому, представляет собой разновидность Cu-катализируемого *ortho*-C-H аминирования под действием направляющей группы. Обычно этот процесс катализируется Cu^{II} и следует по пути SET. Возникает первый вопрос о генерировании частиц Cu^{II} в исследуемом превращении **1**→**10**, поскольку реакция проводилась в инертной атмосфере с использованием прекатализатора $CuBr$. Согласно недавнему сообщению группы Хартвига, арилбромиды способны окислять комплексы Cu^I до частиц Cu^{II} с одновременным образованием дегалогенированного арена. Мы предположили, что интермедиат **H** может быть окислен арилбромидом **1** до комплекса Cu^{II} **I** (Схема 4). Последующее восстановление комплекса **I** путем переноса одного электрона приводит к соединению Cu^I **J**, которое подвергается циклизации по *ortho*-положению с участием первичной аминогруппы, давая интермедиат **K**. Последний стабилизируется с участием анион-радикала арилбромида, образуя циклический продукт **L** вместе с дебромированным аромом **DMP**. Далее промежуточное производное тетрагидропиразина **M** окисляется до соединения **10**.

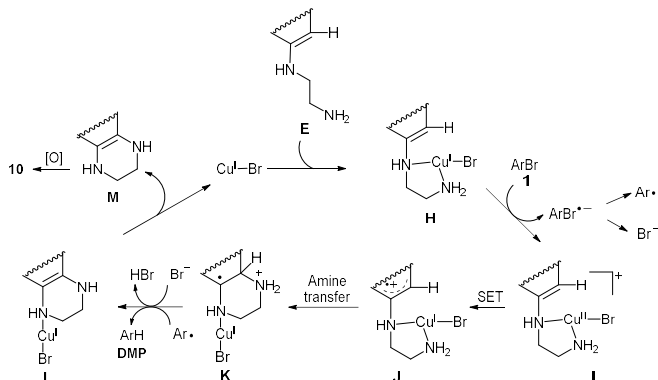
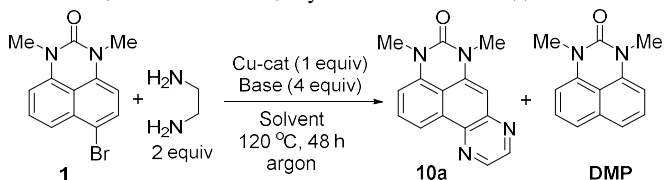


Схема 4

Мы не нашли в литературе аналогий с обнаруженной нами трансформацией **1** в **10** и решили изучить область её применения. Были опробованы различные соли меди I и II, основания и растворители с целью оптимизации условий синтеза соединения **10a** (Таблица 6). Во всех случаях реакция 6-бром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она **1** с этилендиамином давала как соединение **10a**, так и **DMP**. Наилучший выход соединения **10a** (38%) был получен в каталитической системе CuBr/K₂CO₃/ДМСО (опыт 4). Добавление нитрата железа(III) в качестве со-окислителя к указанной каталитической системе не привело к увеличению выхода соединения **10a** (37%) (опыт 9).

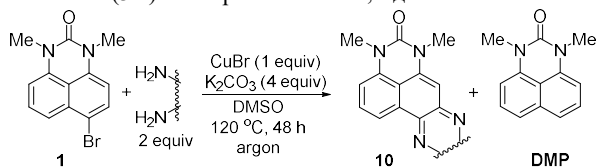
Таблица 6 – Оптимизация условий синтеза соединения **10a**



Опыт	Cu-кат.	Основание	Раств-ль	Выход, %	
				10a	DMP
1	CuBr	K ₃ PO ₄	ДМФА	14	60
2	CuBr	K ₂ CO ₃	ДМФА	5	25
3	CuBr	K ₂ CO ₃	ДМФА	22	61
4	CuBr	K₂CO₃	ДМСО	38	27
5	CuBr	K ₃ PO ₄	ДМСО	21	65
6	CuI	K ₂ CO ₃	ДМСО	34	37
7	CuSO ₄	K ₂ CO ₃	ДМСО	13	34
8	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O	K ₂ CO ₃	ДМСО	27	10
9	CuBr Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	K ₂ CO ₃	ДМСО	37	44

Для выяснения границ применимости метода мы осуществили реакции бромидов **1** с различными диаминами (Таблица 7). Использование 1,2-диаминопропана в качестве нуклеофила (Таблица 7, опыт 1) привело к образованию неразделимой смеси изомерных пиазино[2,3-*f*]-перимидинов **10c** и **10c'** с общим выходом 57% (соотношение 2:1). Реакция **1** с *N,N'*-дибензилэтан-1,2-диамином не протекает (опыт 2). Взаимодействие бромидов **1** с циклогексан-1,2-диамином дает соединение **10b** с выходом 44% (опыт 3).

Таблица 7 – Каталитическое взаимодействие 6-бром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она с различными 1,2-диаминами



Опыт	Диамин	Выход, %		1 ^a , %
		10	DMP	
1	<chem>CC(C)N</chem> racemic	 10c 10c' total 57%, 2:1 ratio	12	-
2	<chem>PhCH2-CH2-CH2-CH2-Ph</chem>	реакция не протекает		90
3	<chem>C1CCC(CC1)N</chem> racemic	 10b (44%)	20	-
4	<chem>Nc1ccccc1N</chem>	 10d (20%)	42	29
5	<chem>Nc1ccc2ccccc2c1N</chem>	 10e (14%)	21	52

^a Количество регенерированного бромидов **1** в процентах.

Ароматические *орто*-фенилендиамин и 1,2-диаминонафталин вступают в аналогичные превращения, давая 4,6-диметил-4*H*-хиназолино[5,4-*ab*]феназин-5(6*H*)-он **10d** (20%) и соединение **10e** (14%), соответственно, с более низкими выходами (опыты 4,5). Реакция не протекала при использовании 4,5-диаминопиримидина. Как видно из таблицы 8, во всех случаях гетероаннелирование сопровождалось гидродебромированием соединения **1** и образованием **DMP**. Ароматические амины обладают более высокой NH-кислотностью и легче окисляются, чем алифатические амины. Оба фактора должны способствовать механизму SET N-арилрования (Схема 3, *путь В*). Однако ароматические диамины менее нуклеофильны, чем алифатические. Наблюдаемое снижение выходов продуктов гетероциклизации **10** при использовании ароматических диаминов больше соответствует реализации механизма ОА-RE (*путь А*).

Мы показали, что некоторые другие арилбромиды также подвергаются аналогичной трансформации. Так, 4-бром-1,8-бис(диметиламино)нафталин **11a** при взаимодействии с этилендиамином в каталитической системе CuBr/K₂CO₃/DMSO превращался в ранее неизвестный N⁶,N⁶,N⁷,N⁷-тетраметилбензо[*l*]хиноксалин-6,7-диамин **12a** с выходом 5% (Схема 5). Каталитическая система (ii) Cu(OAc)₂·H₂O/K₂CO₃/DMSO оказалась более эффективной, давая соединение **12a** с выходом 34%. 4-Бром-N,N-диметиланилин **11b** также оказался подходящим субстратом для изучаемого превращения, давая малоизученный 6-(диметиламино)хиноксалин **12b**. Наши попытки провести аналогичную циклизацию с использованием 4-броманизола и 4-бромацетанилида оказались безуспешными. В обоих случаях были получены сложные неразделимые смеси продуктов.

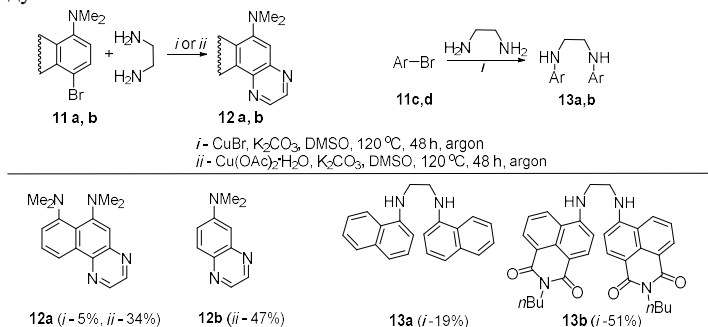


Схема 5

В отличие от π -избыточных арилбромидов, 1-бромнафталин **11c** и 4-бром-N-бутил-1,8-нафталимид **11d** продемонстрировали реакционную способность другого типа. Медь-катализируемая реакция арилбромидов **11c,d** с этилендиамином привела к двойному N-арилрованию последнего, в результате чего были получены N,N'-диарилэтан-1,2-диамины **13a** и **13b**, соответственно (Схема 5). В реакции соединения **11d** с этилендиамином также был выделен продукт гидродебромирования – 1,8-нафталимид **N1**.

Полученные результаты можно интерпретировать на основе потенциалов ионизации используемых субстратов, поскольку механизм SET, представленный на схеме 5,

предполагает, что субстрат должен легко окисляться. Гетероциклизация в производные пиазина происходила только для субстратов с потенциалами ионизации, не превышающими 7.33 эВ. Очевидно, что π -избыточные субстраты легко образуют промежуточные катион-радикалы типа **J**. В случае арилбромидов с более высокими потенциалами ионизации (> 8.09 эВ) реакция либо останавливается на стадии N-арилирования этилендиамина с образованием соединения **13**, либо дает сложные смеси продуктов.

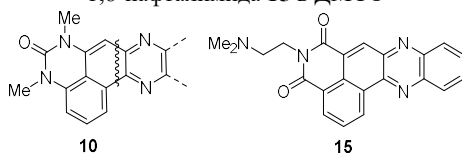
6. Оптические свойства 6-гетарил-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов и пиазино[2,3-*f*]перимидинов

Спектры поглощения 6-гетарилпроизводных **9a,b** похожи на спектр самого 1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она **DMP**. Однако интенсивная флуоресценция соединений **9a,b** указывает на то, что длинноволновая полоса поглощения в их спектрах связана с $\pi \rightarrow \pi^*$, а не с $n \rightarrow \pi^*$ переходом. Она менее структурирована и более интенсивна по сравнению с **DMP**. УФ-спектр производных **9a,b** не содержит полосы переноса заряда, в отличие от 4-(карбазол-9-ил)-N-метил-1,8-нафталимида. Этот факт указывает на отсутствие значительного взаимодействия между перимидиновым и гетарильным фрагментами в основном состоянии. Максимумы испускания 6-(индол-1-ил)- и 6-(карбазол-9-ил)-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов **9a,b** составляют 394 и 398 нм, соответственно. Стоксовы сдвиги находятся в диапазоне от 2948 до 3283 см⁻¹. Квантовый выход флуоресценции карбазольного производного **9b** в полярном ДМСО оказался в 24 раза выше, чем у нафталимидного аналога в CH₂Cl₂.

В УФ-спектрах пиазин-аннелированных производных **10a-c**, помимо полосы $n \rightarrow \pi^*$ перехода (320–350 нм), наблюдается широкая неструктурированная полоса с λ_{max} 420 нм, соответствующая внутримолекулярному переносу заряда от перимидинового к пиазиновому фрагменту (Таблица 8). Бензоаннелирование приводит к углублению цвета соединений **10d,e** и сдвигу их длинноволновых максимумов поглощения в красную область на 60 нм. В случае производного **10e** дополнительное бензоаннелирование не сдвигает полосу ICT относительно **10d**, но приводит к увеличению ее интенсивности. Для сравнения, в УФ-спектре хиноксалино-аннелированного 1,8-нафталимида **15** полоса переноса заряда отсутствует. В спектрах испускания соединений **10** максимумы флуоресценции наблюдаются при 475–552 нм и смещены на 54–73 нм в красную область по сравнению с максимумами поглощения. Спектры характеризуются умеренными Стоксовыми сдвигами и высокими квантовыми выходами, которые в случае соединений **10a,b** достигают значений 0.94–0.97.

Мы исследовали сольватохромизм соединений **10a** и **10d**. Полярность растворителя оказывает незначительное влияние на спектры поглощения. Напротив, максимумы флуоресценции **10a,d** с увеличением полярности растворителя смещаются bathochromно на 50–54 нм. Рентгеноструктурные данные позволили нам оценить разницу в дипольных моментах возбужденного и основного состояния соединения **10a** с помощью уравнения Липперта-Матаги примерно в 6.3 D. Достаточно большое изменение дипольного момента при возбуждении типично для фотоиндуцированных процессов внутримолекулярного переноса заряда.

Таблица 8 – Оптические свойства соединений **10**, **14** и аналогичного производного 1,8-нафталимида **15** в ДМСО



Соед.	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$, $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$\lambda_{\max}^{\text{fl}}$, нм	Стоксов сдвиг, cm^{-1}	Φ_{fl}
10a	285 (17.5), 326 (8.4), 336 (8.9), 419 (9.0)	484	3205	0.94
10b	290 (14.8), 325 (6.3), 335 (6.3), 421 (8.4)	475	2700	0.97
10c	285 (25.6), 322 (14.3), 335(13.7), 420 (12.8)	482	3063	0.79
10d	313 (34.0), 481 (14.0)	552	2674	0.45
10e	296 (60.1), 331(41.6), 482 (30.0)	539	2194	0.71
15	374 (4.57) [169] ^c	430	3482	0.001

Флуоресценция соединений **10** зависит от pH. В кислой среде наблюдается гашение флуоресценции, и ее цвет меняется с голубого (**10a**) и желтого (**10d**) на красный. Данные изменения, очевидно, связаны с протонированием азагрупп соединений **10**. Гашение флуоресценции при протонировании соединений **10a** и **10d** позволило оценить их значения pK_a методом прямого флуориметрического титрования. Значения pK_a оказались равными 1.83 и 0.99 (ДМСО-Н₂O, 1:1 v/v), соответственно.

Заключение (выводы)

1. Разработан препаративный метод синтеза ранее неизвестных 6-арил- и 6,7-диарилпроизводных 1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она путем арилирования 6-бром- и 6,7-дибром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов арилбороновыми кислотами по Сузуки-Мияуре. Установлено, что доступная каталитическая система 5% Pd-C/PPh₃ пригодна для введения моноциклических арильных заместителей в перимидиновое кольцо, в то время как введение стерически загруженных полиядерных заместителей требует использования более активного катализатора Pd(PPh₃)₄.

2. Установлено, что Cu(I)-катализируемая реакция N-арилирования 6-бром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-оном NH-гетероциклами в присутствии диаминных лигандов сопровождается аннелированием пиразинового цикла. В данной реакции NH-гетероцикл и диамин выступают в качестве конкурирующих нуклеофилов. Процесс образования пиразино[2,3-*f*]перимидинов, по-видимому, включает две основные стадии: N-арилирование диамина и последующее внутримолекулярное аминирование, протекающее через активацию ароматической орто-связи C–N. Изучены границы применимости этого ранее неизвестного превращения. Показано, что в присутствии медных катализаторов 6-бром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-он реагирует с алифатическими и ароматическими 1,2-диаминами, образуя полиядерные соединения -

ранее неизвестные производные пиразино[2,3-*f*]перимидина, а также их бензо- и нафтоаналоги. Установлено, что π -избыточные арилбромиды (4-бром-1,8-бис(диметиламино)нафталин и 4-бром-N,N-диметиланилин) также могут служить субстратами для подобных превращений. Напротив, в тех же условиях 1-бромнафталин и π -дефицитный 4-бром-N-бутил-1,8-нафталимид проявляют иную реакционную способность, приводя к продуктам двойного N-арилирования 1,2-диамина.

3. Сопоставление кристаллических структур 6,7-диарил-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов, определенных методом рентгеноструктурного анализа, со структурами соответствующих 1,8-диарилнафталинов и 4,5-диарил-1,8-бис(диметиламино)нафталинов показывает, что расстояние N...N в 6,7-диарил-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онах существенно меньше, чем в 4,5-диарил-1,8-бис(диметиламино)нафталинах; однако это не приводит к взаимному удалению *пери*-арильных заместителей. Иными словами, так называемый “эффект прищепки” не наблюдается. 1,3-Диметил-6-(нафталин-1-ил)-7-(*m*-толил)-1*H*-перимидин-2(3*H*)-он представляет собой крайне редкий пример *пери*-диарилпроизводного, в кристаллах которого присутствуют молекулы как *анти*-, так и *син*-конформеров.

4. Барьеры *син/анти*-изомеризации 6,7-диарил-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов, определенные экспериментально и рассчитанные методами квантовой химии, в целом превышают аналогичные показатели для соответствующих производных “протонной губки” и нафталина.

5. Установлено, что величины квантовых выходов флуоресценции 6-(гет)арил- и 6,7-диарил-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов в ряде случаев превышают таковые для аналогичных производных 1,8-нафталимидов. Таким образом, указанные соединения представляют собой новый перспективный класс флуорофоров.

6. Показано, что производные пиразино[2,3-*f*]перимидина, хиназолино[5,4-*ab*]феназина и бензо[*h*]хиназолино[5,4-*ab*]феназина, обладают выраженными эмиссионными свойствами с квантовым выходом в диапазоне от 0.45 до 0.97. Флуоресценция этих красителей в значительной степени зависит от природы растворителя и демонстрирует батохромный сдвиг при увеличении полярности среды. Характеристики испускания 4,6-диметил-4*H*-пиразино[2,3-*f*]перимидин-5(6*H*)-она и 4,6-диметил-4*H*-хиназолино[5,4-*ab*]феназин-5(6*H*)-она зависят от pH, что делает эти соединения перспективными в качестве флуоресцентных зондов для кислых сред.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

Статьи в журналах перечня ВАК (Web of Science)

1. Dyatlov, A. L. 6-Aryl- and 6,7-diaryl-1,3-dimethyl-1*H*-perimidin-2(3*H*)-ones: synthesis, conformational stability, crystal structure and optical properties / A. L. Dyatlov, E. A. Filatova, A. F. Pozharskii, S. S. Marchenko, O. P. Demidov, A.V. Chernyshev, A. V. Metelitsa, S. S. Brig, M. G. Medvedev, D. R. Bekmansurov, P. G. Morozov, A. V. Gulevskaya // Org. Biomol. Chem. – 2025. – Vol. 23. – P. 948–959.

2. Dyatlov, A. L. Unexpected pyrazine ring annulation in the Cu-catalyzed reaction of aryl bromides with 1,2-diamines. Synthesis of novel pyrazino[2,3-*f*]perimidine fluorophores /

A. L. Dyatlov, E. A. Filatova, A. A. Shcherbatykh, O.P. Demidov, A. V. Gulevskaya // Org. Biomol. Chem. – 2026. – Vol. 24. – P. 4668 – 4679.

Тезисы докладов и статьи в других изданиях:

3. **Филатова, Е. А.** 4-Арил- и 4,5-диарил-1,8-бис(диметиламино)нафталины: синтез, структура, свойства / Е. А. Филатова, Е. А. Ермоленко, А. Л. Дятлов, А.В. Гулевская // Всероссийская конференция с международным участием «Идеи и наследие А. Е. Фаворского в органической химии» (г. Санкт-Петербург, 3–6 июля 2023). – г. Санкт-Петербург, 2023. – С. 192.

4. **Дятлов, А. Л.** Пери-диарилпроизводные 1,8-бис(диметиламино)нафталина и 1,3-диметилперимидона / А. Л. Дятлов, Е. А. Филатова, А.В. Гулевская, А. Ф. Пожарский // «VII Северо-Кавказский Симпозиум по органической химии» (г. Ставрополь, 12–17 мая 2024). – г. Ставрополь, 2024 – С. 82.

5. **Дятлов, А. Л.** Взаимодействие 6-бром-1,3-диметилперимидона с 1,2-диаминами в условиях медного катализа: синтез новых пиразино[2,3-f]перимидиновых флуорофоров / А. Л. Дятлов, Е. А. Филатова, А.В. Гулевская // «VIII Северо-Кавказский Симпозиум по органической химии» (г. Ставрополь, 2–6 июня 2026). – г. Ставрополь, 2026 – С. 100.

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю, д.х.н., доц. Филатовой Екатерине Александровне, заведующей кафедрой органической химии, д.х.н., проф. Гулевской Анне Васильевне; Ткачук Анне Владимировне за снятие ЯМР-спектров, д.х.н. Демидову Олегу Петровичу (СКФУ, г. Ставрополь) за проведение рентгеноструктурных исследований. Работа выполнялась при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00014).

Подписано в печать 01.10.2026 г.
Бумага офсетная. Формат 60×84/16. Тираж 100 экз.
Усл. печ. лист. 1,0. Уч.-изд. лист. 1,0. Заказ № 10608.

Отпечатано в отделе полиграфической, корпоративной
и сувенирной продукции Издательско-полиграфического комплекса ЮФУ.
344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 200/1, тел. (863) 243-41-66.