

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE

Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte
Organiskās ķīmijas tehnoloģijas institūts

RIGA TECHNICAL UNIVERSITY

Faculty of Materials Science and Applied Chemistry
Institute of Technology of Organic Chemistry

Armands Sebris

Doktora studiju programmas “Ķīmija” doktorants
Student of the Doctoral Programme “Chemistry”

PURĪNA ATVASINĀJUMU SINTĒZE JAUNU OPTISKO MATERIĀLU IEGŪŠANAI

Promocijas darba kopsavilkums

SYNTHESIS OF PURINE DERIVATIVES EN ROUTE TO NOVEL OPTICAL MATERIALS

Summary of the Doctoral Thesis

Zinātniskie vadītāji / Supervisors

profesors *Dr. chem.* / Professor Dr. chem. MĀRIS TURKS

asociētā profesore *Dr. chem.* / Associate professor Dr. chem. IRINA NOVOSJOLOVA

RTU Izdevniecība

Rīga 2023

RTU Press

Riga 2023

Sebris, A. Purīna atvasinājumu sintēze jaunu optisku materiālu iegūšanai. Promocijas darba kopsavilkums. Rīga: RTU Izdevniecība, 2023. 79 lpp.

Sebris, A. Synthesis of Purine Derivatives en Route to Novel Optical Materials. Summary of the Doctoral Thesis. Riga: RTU Press, 2023. 79 p.

Iespiests saskaņā ar RTU promocijas padomes “P-01” 2023. gada 11. aprīļa lēmumu, protokols Nr. 04030-9.1/43.

Published in accordance with the decision of the Promotion Council “P-01” of April 11, 2023, Minutes No. 04030-9.1/43.

<https://doi.org/10.7250/9789934229077>
ISBN 978-9934-22-907-7 (pdf)

PATEICĪBAS

Paldies par finansiālo atbalstu!

- ERAF projektam Nr. 1.1.1.1/16/A/131 “Gaismu emitējošu un ar šķīdumu metodēm apstrādājamu organisku molekulāro stiklu dizains un pētījumi” no 2017. līdz 2020. gadam.
- Latvijas Zinātnes padomei granta Nr. LZP-2018/2-0037 “Azidopurīnu un 1,2,3-triazolilpurīnu izmantošana jaunu sintēzes metožu attīstībā ar pielietojumu bioorganiskajā un materiālu ķīmijā” ietvaros no 2019. līdz 2021. gadam.
- Latvijas Zinātnes padomei granta Nr. LZP-2020/1-0348 “Azidogrupa kā reģioselektivitātes un reakcijas spējas slēdzis annelētos pirimidīnos: medicīnas un materiālu ķīmijā pielietojamu privilēģēto struktūru sintēzes metodoloģiju jaunrade” ietvaros no 2021. gada.

ACKNOWLEDGEMENTS

The research was carried out with the financial support from:

- ERDF project No. 1.1.1.1/16/A/131 “Design and Investigation of Light Emitting and Solution Processable Organic Molecular Glasses” from 2017 to 2020.
- Latvian Council of Science grant No. LZP-2018/2-0037 “Novel Synthetic Tools for Bioorganic and Materials Chemistry Based on Azidopurines and 1,2,3-Triazolylpurines” from 2019 to 2021.
- Latvian Council of Science grant No. LZP-2020/1-0348 “Azido group as regioselectivity and reactivity switch for fused pyrimidines: a redesign of synthetic methodologies towards privileged structures in medicinal and materials chemistry” from 2021 and ongoing.

PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS ZINĀTNES DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda iegūšanai ķīmijas nozares organiskās ķīmijas apakšnozarē tiek publiski aizstāvēts 2023. gada 29. maijā Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē, Rīgā, Paula Valdena ielā 3, 272. auditorijā ar attālinātās pieslēgšanās iespēju saitē *zoom*: <https://rtucloud1.zoom.us/j/9352086644>.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Dr. chem. Edgars Sūna,
Latvijas Universitāte, Latvija

Dr. chem. Pāvels Arsenjans,
Latvijas Organiskās sintēzes institūts, Latvija

Dr. Jørn H. Hansen,
Norvēģijas Arktiskā universitāte, Norvēģija

APSTIPRINĀJUMS

Apstiprinu, ka esmu izstrādājis šo promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda iegūšanai. Promocijas darbs zinātniskā grāda iegūšanai nav iesniegts nevienā citā universitātē.

Armands Sebris
(paraksts)

Datums

Promocijas darbs sagatavots kā tematiski vienotu zinātnisko publikāciju kopa ar kopsavilkumu latviešu un angļu valodā. Tas ietver četrus zinātniskos oriģinālrakstus un vienu mikroapskatrakstu. Publikācijas zinātniskajos žurnālos uzrakstītas angļu valodā, to kopējais apjoms, ieskaitot pielikumus, ir 149 lpp.

SATURS

PROMOCIJAS DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS.....	6
Tēmas aktualitāte.....	6
Pētījuma mērķis un uzdevumi	8
Zinātniskā novitāte un galvenie rezultāti	8
Darba struktūra un apjoms	8
Darba aprobācija un publikācijas	9
PROMOCIJAS DARBA GALVENIE REZULTĀTI.....	12
1. Aizvietotāju ievadīšana purīna gredzenā.....	12
1.1. Purīna reakciju selektivitātes kontrole ar azīda-tetrazola līdzsvaru	15
1.2. Purīnu funkcionalizēšana ar azoliem $C(2)$ vai $C(6)$ pozīcijās.....	17
1.3. Arilaizvietotāju ievadīšana purīna $N(9)$ vai $N(7)$ pozīcijās	20
2. Purīna atvasinājumu fotofizikālās īpašības un lietojums	25
2.1. Fluorescentu purīnu atvasinājumu fotofizikālās īpašības.....	27
2.2. Termiski aktivēta aizkavētā fluorescence purīnu atvasinājumos	31
SECINĀJUMI	36
LITERATŪRAS SARAKSTS	37

PROMOCIJAS DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS

Tēmas aktualitāte

Purīna struktūru modificēšana ir plaši pētīta, jo šie savienojumi pārstāv privilēģēto struktūru klasi medicīnas ķīmijā.¹ Lielākai daļai modificētu purīnu piemīt ne tikai bioloģiskā aktivitāte, bet daudziem bieži tiek novērota arī fluorescence, ko plaši lieto šūnu vizualizēšanai bioloģiskos pētījumos.² Attiecīgajiem atvasinājumiem ir jābūt ūdenī šķīstošiem un ar zemu citotoksicitāti. To var panākt ar atbilstošām funkcionālām grupām, piemēram, aminogrupu, hidroksilgrupu vai ribozilfragmentu pie purīna cikla. No otras puses, purīna atvasinājumu izmantošana optoelektronikā ir pētīta daudz mazāk. Optisko materiālu izstrādē ir svarīgi sasniegt augstu emisijas efektivitāti, izmantoto savienojumu stabilitāti un zemas izmaksas. Ievadot purīna ciklā tādas optoelektronikā bieži izmantotas grupas kā karbazolu, tiofēnu vai cianogrupu, var iegūt savienojumus ar piemērotām īpašībām izmantošanai organiskās gaismu emitējošās diodēs (*OLED*).

Kopš pirmā piedāvātā *OLED* dizaina 1987. gadā,³ ir veikti plaši pētījumi augstas efektivitātes baltas vai sarkanas, zaļas un zilas krāsas diožu izstrādē displeju veidošanai. Salīdzinot ar šobrīd plaši izplatītajiem šķidro kristālu ekrāniem (*LCD*), *OLED* piemīt vairākas priekšrocības: tiem ir augstāka energoefektivitāte, lielāki krāsu atveidošanas un spektra līdzības indeksi, augsts kontrasts, kā arī plāna un viegla uzbūve, kas ļauj radīt lokānus displejus. *OLED* ir raksturīga arī dabiska krāsu gamma, kas sniedz pozitīvu efektu gan estētiskā, gan veselības ziņā.⁴ *OLED* galvenie trūkumi ir augstākas izmaksas, īsāks dzīves laiks, it īpaši zilas krāsas gadījumā, kā arī degradēšanās, nonākot saskarsmē ar skābekli. Viens no veidiem izmaksu samazināšanai ir tādu materiālu izmantošana, no kuriem iespējams izgatavot *OLED* ar šķīdumu metodi, kas ir lētāka par uzvešanu vakuumā.⁵ Tieši amorfizējošu grupu ievadīšana purīna struktūrā pavērs iespēju plānu kārtiņu izveidei ar šķīduma metodi.

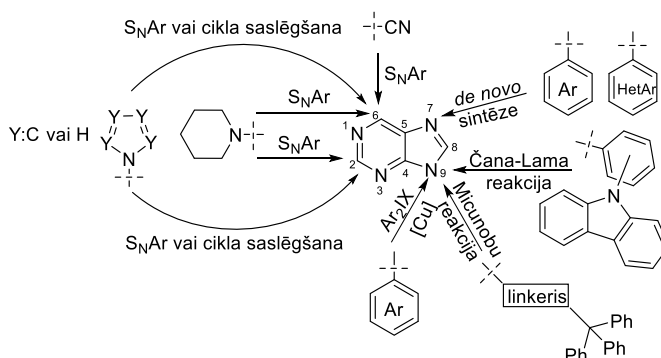
Līdz šim optoelektronikā ir zināmi daži piemēri purīna atvasinājumu lietošanai par sensoriem⁶ vai fluorescentiem,⁷ fosforescentiem⁸ vai termiski aktivētas aizkavētās fluorescences (*TADF*)⁹ emitteriem. Minētajos pētījumos⁶⁻⁹ iegūtās iekārtas ir ar vajākamām īpašībām nekā attiecīgie komerciālie produkti. Pamatojoties uz mazo pētījumu apjomu, ir jāpaplašina zināšanas šajā jomā, jādizainē jaunas struktūras ar elektrondonoriem un akceptoriem aizvietotājiem, jāattīsta jaunas metodes vai jāpielāgo zināmas pieejas savienojumu iegūšanai, par pamatu izmantojot dabā plaši sastopamo purīna heterociklu.

Literatūrā ir zināmas metodes aizvietotāju ievadīšanai pie purīna cikla atomiem *C*(2), *C*(6) un *C*(8) pozīcijās, izmantojot nukleofilās aromātiskās aizvietošanas (*S_NAr*)¹¹⁻²¹ un pārejas metālu katalizētas šķērssametināšanas reakcijas.²²⁻²⁶ Tomēr daudzu interesējošu elektrondonoru un elektronakceptoru aizvietotāju ievadīšana nav aprakstīta, kas prasa pielāgot zināmās metodes vai izstrādāt jaunas. Ja vajadzīgo aizvietotāju nav iespējams ievadīt tiešā veidā, dažos gadījumos to ir iespējams konstruēt, izmantojot funkcionālo grupu pārvērtības, piemēram, 1,2,3-triazolu saslēdzot vara katalizētā azīda-alkīna dipolārās ciklopievienošanās (*CuAAC*) reakcijā.²¹

Purīna cikla atomi $C(2)$, $C(6)$ un $C(8)$ pozīcijās nav savstarpēji simetriski, katrs no tiem ir ar raksturīgu augstāku vai zemāku reaģētspēju. Izmaiņas aizvietotāju izvietojumā ietekmē savienojumu absorbciju, emisijas viļņa garumu un efektivitāti, tāpēc nepieciešams iegūt dažādi aizvietotus purīna atvasinājumus, lai atrastu savienojumus ar labākajām īpašībām. Ja meklētās struktūras nav iespējams iegūt, izmantojot purīnu ierasto reģioselektivitāti, ir jāizstrādā metodes selektivitātes apgrīošanai. Viens no veidiem ir izmantot azīda-tetrazola līdzsvaru, kas ļauj veikt aizvietošanu pie atoma $C(2)$ pozīcijā.²⁷

Literatūrā ir zināmas metodes purīna slāpekļa $N(9)$ un $N(7)$ atomu funkcionalizēšanai ar alifātiskiem un aromātiskiem aizvietotājiem, un parasti slāpekļa atoms $N(9)$ pozīcijā ir reaģētspējīgāks. Alifātiskus aizvietotājus var ievadīt, izmantojot alkilhalogenīdus vai Micunobu reakciju,²⁸ savukārt aromātiskus aizvietotājus var ievadīt vara katalizētā šķērssametināšanas reakcijā ar diariljodāniem²⁹ vai Čana-Lama šķērssametināšanā.³⁰ Lai ievadītu purīna heterociklā interesējošos aizvietotājus – karbazolu saturošas, elektroniem bagātas sistēmas, kā arī trifenilmetilgrupu, kas veicinātu savienojumu amorfas īpašības, ir jāpielāgo minētās metodes.³¹

Ne visas vēlamās pārvērtības ir iespējams realizēt ar saslēgtu purīna gredzenu. Gadījumā, ja cita purīna pozīcija ir ar augstāku reaģētspēju vai pārvērtību nav iespējams realizēt stērisku traucējumu dēļ, to var mēģināt paveikt ar *de novo* sintēzi. Vispirms var ievadīt vajadzīgos aizvietotājus pirimidīna vai imidazola ciklos, tad – saslēgt purīna gredzenu. *De novo* sintēze un imidazola cikla saslēgšana iepriekš modificētam pirimidīnam paver iespēju sintēzes izstrādei aromātisku aizvietotāju ievadīšanai pie mazāk reaģētspējīgā slāpekļa atoma $N(7)$ pozīcijā (1. shēma).



1. shēma. Purīna cikla numerācija un vēlamās reakcijas.

Promocijas darba gaitā ir iegūti ar dažādiem aizvietotājiem mērķtiecīgi funkcionalizēti luminescenti purīna atvasinājumi ar amorfizējošām grupām, kam ir noteikts potenciāls lietojums ar šķīdumu metodi iegūstamās *OLED* iekārtās. Darbā apskatītas purīna-karbazola konjugātu *TADF* īpašības un potenciālais lietojums *OLED* iekārtās. Ir izstrādāti jauni sintēzes ceļi specifiski funkcionalizētu $N(9)$ -arilpurīnu, $N(9)$ -alkilpurīnu un azolilpurīnu iegūšanai. Izmantojot *de novo* sintēzi, ir radīts jauns sintēzes ceļš $N(7)$ -arilpurīnu iegūšanai.

Pētījuma mērķis un uzdevumi

Par promocijas darba mērķi tika izvirzīta jaunu purīna atvasinājumu sintēze, lai iegūtu savienojumus ar amorfām īpašībām, augstu emisijas efektivitāti un atbilstošām fizikālām īpašībām potenciālam lietojumam *OLED* izveidē.

Darba mērķa sasniegšanai definēti vairāki uzdevumi.

1. Izstrādāt metodes reakciju veikšanai, kas ļautu ievadīt elektrondonoras un elektronakceptoras grupas pie purīna cikla atomiem:
 - meklēt jaunus sintēzes ceļus purīna funkcionalizēšanai, izmantojot 2,6-diazidopurīna azīda-tetrazola tautomēro formu līdzsvaru;
 - atrast reakcijas apstākļus aizvietotu un neaizvietotu azolu ievadīšanai purīna *C(2)* un *C(6)* pozīcijās;
 - uzlabot un atrast jaunus reakcijas apstākļus dažādu arilaizvietotāju ievadīšanai purīna *N(9)* un *N(7)* pozīcijās.
2. Iegūt purīna atvasinājumus ar lietojumu optoelektronikā *OLED* izveidē:
 - iegūt amorfus, fluorescentus purīna atvasinājumus un noteikt to fotofizikālās īpašības;
 - sintezēt purīna atvasinājumus, kam raksturīga termiski aktivēta aizkavētā fluorescence.

Zinātniskā novitāte un galvenie rezultāti

Promocijas darba gaitā izstrādātas jaunas organiskās sintēzes metodes azolu aizvietotāju ievadīšanai purīna gredzenā, kā arī *N(7)* arilpurīnu iegūšanai *de novo* sintēzē no aizvietotiem pirimidīniem. Ietekmējot azīda-tetrazola tautomēro formu līdzsvaru 2,6-diazidopurīnam, izstrādātas sintēzes metodes ar reģioselektivitātes maiņu purīna *C(2)* un *C(6)* pozīcijās. Radīts jauns struktūru dizains iekšmolekulārās lādiņu pārnesei ("*push-pull*") tipa fluorescentiem purīna atvasinājumiem un stēriski traucētiem purīna-karbazola konjugātiem, izstrādātas sintēzes metodes attiecīgo savienojumu iegūšanai. "*Push-pull*" tipa purīna atvasinājumiem raksturīga fluorescence, šos savienojumus var potenciāli lietot kā organiskos lauka efekta tranzistorus. Purīna-karbazola konjugāti, kā arī purīna un karbazola atvasinājumu maisījums cietā fāzē veido ekspleksus, kam ir raksturīga termiski aktivēta aizkavētā fluorescence. Šos savienojumus var potenciāli lietot kā aktīvās matricas materiālus *OLED*.

Darba struktūra un apjoms

Promocijas darbs ietver tematiski vienotu zinātnisko publikāciju kopu, kas veltīta pētījumiem par purīna atvasinājumiem ar lietojumu materiālzinātnē optoelektronikas problēmu risināšanai. Tajā apkopotas četras oriģinālpublikācijas *SCI* žurnālos un viens apskatraksts.

Darba aprobācija un publikācijas

Promocijas darba galvenie rezultāti publicēti četros zinātniskajos oriģinālrakstos. Promocijas darba izstrādes laikā sagatavots viens apskatraksts. Pētījumu rezultāti prezentēti 13 konferencēs.

Zinātniskās publikācijas

1. **Sebris, A.**; Novosjolova, I.; Turks, M. Synthesis of 7-Arylpurines from Substituted Pyrimidines. *Synthesis* **2022**, 54, 5529. doi: 10.1055/a-1898-9675.
2. **Sebris, A.**; Novosjolova, I.; Traskovskis, K.; Kokars, V.; Tetervenoka, N.; Vembris, A.; Turks, M. Photophysical and Electrical Properties of Highly Luminescent 2/6-Triazolyl-Substituted Push–Pull Purines. *ACS Omega* **2022**, 7, 5242. doi: 10.1021/acsomega.1c06359.
3. Traskovskis, K.; **Sebris, A.**; Novosjolova, I.; Turks, M. Guzauskas, M.; Volyniuk, D.; Bezvikonnyi, O.; Grazulevicius, J.; Mishnev, A.; Grzibovskis, R.; Vembris, A. All-organic Fast Intersystem Crossing Assisted Exciplexes Exhibiting Sub-Microsecond Thermally Activated Delayed Fluorescence. *J. Mater. Chem. C* **2021**, 9, 4532. doi: 10.1039/D0TC05099G.
4. **Sebris, A.**; Traskovskis, K.; Novosjolova, I.; Turks, M. Synthesis and Photophysical Properties of 2-Azolyl-6-piperidinylpurines. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2021**, 57, 560. doi: 10.1007/s10593-021-02943-1.
5. **Sebris, A.**; Turks, M. Recent Investigations and Applications of Azidoazomethine-Tetrazole Tautomeric Equilibrium. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2019**, 55, 1041. doi: 10.1007/s10593-019-02574-7.

Pētījumu rezultātu prezentācijas konferencēs

1. **Sebris, A.** Novosjolova, I., Turks, M. New Synthetic Pathway to 7-Arylpurines. In: *Balticum Organicum Syntheticum 2022 Program and Abstract Book*, Lithuania, Vilnius, 3–6 July, 2022. Vilnius: UAB Kalanis, 2022, p. 152.
2. **Sebris, A.**, Kapilinskis, Z., Kriķis, K., Traskovskis, K., Novosjolova, I., Turks, M. Functionalized Purines for Materials Science Applications. In: *Balticum Organicum Syntheticum 2022 Program and Abstract Book*, Lithuania, Vilnius, 3–6 July, 2022. Vilnius: UAB Kalanis, 2022, p. 162.
3. **Sebris, A.** Synthesis and Photophysical Properties of Fluorescent Purine-Carbazole Conjugates. In: *12th Paul Walden Symposium on Organic Chemistry: Program and Abstract Book*, Latvia, Riga, 28–29 October, **2021**. Riga: RTU Press, 2021, p. 37.
4. **Sebris, A.**; Traskovskis, K.; Novosjolova, I.; Turks, M. Synthesis and Photophysical Properties of Purine-Carbazole Donor Acceptor Systems. In: *The 27th Croatian Meeting of Chemists and Chemical Engineers: 27HSKIKI Abstracts*, Croatia, Veli Lošinj, 5–8 October, **2021**. Croatia: 2021, p. 105.

5. **Sebris, A.**; Burcevs, A.; Traskovskis, K.; Novosjolova, I.; Vembris, A.; Turks, M. Synthesis and Photophysical Properties of Fluorescent Purine Derivatives. In: *IS3NA-IRT Virtual Symposium 2021: Book of Abstracts*, Virtual, 26–27 August, **2021**. Online: 2021, p. p67.
6. **Sebris, A.**; Novosjolova, I.; Turks, M. Synthesis and Photophysical Properties of Sterically Hindered Purine Derivatives. In: *Thesis book of University of Latvia 79th International Scientific Conference, Section: Organic Chemistry*, Latvia, Riga, February 5, **2021**. Riga: 2021, p. 61.
7. **Sebris, A.**; Novosjolova, I.; Turks, M. Synthesis and Photophysical Properties of Substituted Purine-Carbazole Conjugates. In: *Thesis book of University of Latvia 78th International Scientific Conference, Section: Organic Chemistry*, Latvia, Riga, March 6, **2020**. Riga: 2020, p. 54.
8. **Sebris, A.**; Traskovskis, K.; Novosjolova, I.; Turks, M. Purine-Azole Conjugates as Fluorescent Materials. In: *Materials Science and Applied Chemistry 2019: 60th International Scientific Conference: Programme and Abstract Book*, Latvia, Riga, October 24, **2019**. Riga: 2019, p. 25.
9. **Sebris, A.**; Novosjolova, I.; Turks, M. Synthesis and Photophysical Properties of Functionalized Purine Derivatives. In: *11th Paul Walden Symposium on Organic Chemistry: Program and Abstract Book*, Latvia, Riga, 19–20 September, **2019**. Riga: 2019, p. 41.
10. **Sebris, A.**; Traskovskis, K.; Novosjolova, I.; Turks, M. Triazolyl Purine Derivatives as Amorphous Fluorescent Materials. In: *International Symposium on Synthesis and Catalysis: Book of Abstracts*, Portugal, Evora, 3–6 September, **2019**. Evora: 2019, p. 294.
11. Novosjolova, I.; Kapilinskis, Z.; **Sebris, A.**; Burcevs, A.; Zaķis, J.; Turks, M. Synthesis and Photophysical Properties of *N*(9)-Alkylated 2,6- Substituted Purine Derivatives. In: *International Symposium on Synthesis and Catalysis: Book of Abstracts*, Portugal, Evora, 3–6 September, **2019**. Evora: 2019, p. 286.
12. **Sebris, A.**; Traskovskis, K.; Novosjolova, I.; Turks, M. Synthesis and Photophysical Analysis of Fluorescent Purine-Azole Conjugates. In: *International Symposium on Synthesis and Catalysis: Book of Abstracts*, Portugal, Evora, 3–6 September, **2019**. Evora: 2019, p. 295.
13. **Sebris, A.**; Novosjolova, I.; Traskovskis, K.; Turks, M. Amorphous Purine-Azole Conjugates and Their Photophysical Properties. In: *21st European Symposium on Organic Chemistry Poster Abstracts*, Austria, Vienna, 14–18 July, **2019**. Vienna: 2019, p. 290.
14. Novosjolova, I.; Ozols, K.; **Sebris, A.**; Zaķis, J.; Cīrule, D.; Kapilinskis, Z.; Jeminejs, A.; Kriķis, K.; Bizdēna, Ē.; Turks, M. Azidopurines and 1,2,3-Triazolylpurines as Useful Building Blocks for Bioorganic and Materials Chemistry. In: *Proceedings of GRC2019: Nucleosides, Nucleotides and Oligonucleotides*, United States of America, Newport, 23–28 June, **2019**. Newport: 2019, p. 1.
15. **Sebris, A.**; Kapilinskis, Z.; Novosjolova, I.; Turks, M. Synthesis and Photophysical Properties of Functionalized Purine-Heterocycle Conjugates. In: *Thesis book of University*

of Latvia 77th International Scientific Conference, Section: Organic Chemistry, Latvia, Riga, February 19, **2019**. Riga: LU, 2019, p. 51.

16. Bizdēna, Ē.; Goliškina, S.; **Sebris, A.**; Mishnev, A.; Turks, M. 2,4-Diazidoquinazoline as Useful Starting Material in Heterocyclic Chemistry. In: *XXII International Conference on Organic Synthesis: Scientific Program & Abstract Book*, Italy, Florence, 16–21 September, **2018**. Florence: 2018, p. P271.
17. Turks, M.; Ozols, K.; Novosjolova, I.; **Sebris, A.**; Cīrule, D.; Kapilinskis, Z.; Hopmann, K.; Zaķis, J.; Šišuljins, A.; Bizdēna, Ē. Azidopurines and 1,2,3-Triazolylpurines as Novel Synthetic Tools for Bioorganic and Materials Chemistry. In: *22nd International Conference on Organic Synthesis: Scientific Program and Abstract Book*, Italy, Florence, 16–21 September, **2018**. Florence: 2018, p. P19.
18. Novosjolova, I.; **Sebris, A.**; Kapilinskis, Z.; Traskovskis, K.; Kokars, V.; Turks, M. Purine Hybrids Containing Five-Membered Heterocycles: Synthesis and Photophysical Properties. In: *XXII International Conference on Organic Synthesis: Scientific Program and Abstract Book*, Italy, Florence, 16–21 September, **2018**. Florence: 2018, p. P361.
19. **Sebris, A.**; Kapilinskis, Z.; Novosjolova, I.; Traskovskis, K.; Vembris, A.; Turks, M. Synthesis and Photophysical Properties of *N*(9)-Alkylated Purines with Amorphousing Groups. In: *XXII International Conference on Organic synthesis: Scientific Program and Abstract Book*, Italy, Florence, 16–21 September, **2018**. Florence: 2018, p. P214.

PROMOCIJAS DARBA GALVENIE REZULTĀTI

Purīns ir dabā viens no izplatītākajiem slāpekļa heterocikliem, tā biežāk zināmie piemēri ir adenīns un guanīns – divas no DNS un RNS slāpekļa bāzēm. Traubes sintēze ir visplašāk zināmā purīnu atvasinājumu ķīmiskā iegūšanas metode, taču, ņemot vērā šādu savienojumu plašo sastopamību dabā, daudzi atvasinājumi tiek iegūti pārtikas pārstrādes procesā vai no citiem bioloģiskiem avotiem. Piemēri šo savienojumu lietojumam ārpus laboratorijas ir purīna nukleotīdu, piemēram, gvanozīna monofosfāta kā garšas pastiprinātāja un kofeīna kā stimulantu izmantošana.¹⁰

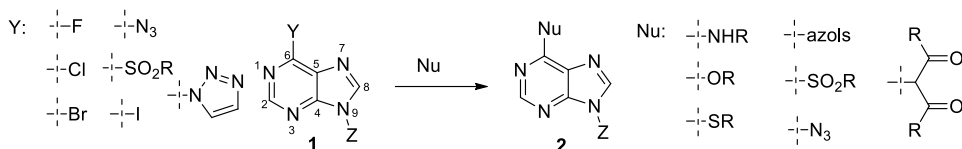
Promocijas darbā izstrādātas metodes jaunu purīna atvasinājumu iegūšanai, izmērītas šādu savienojumu fotofizikālās īpašības un noteikts lietojums materiālzinātnē optoelektronikas jomā. Sākotnēji tika veikta purīna cikla atomu funkcionalizēšana ar elektrondonorām un elektronakceptorām grupām, lai iegūtu fluorescentas “push-pull” sistēmas. Tālāk purīna slāpekļa atoms N(9) pozīcijā tika modificēts ar elektroniem bagātiem heterocikliem, kā saistošo grupu izmantojot neitrālu aromātisku sistēmu. Iegūtajiem atvasinājumiem ir potenciāls lietojums kā organiskiem lauka efekta tranzistoriem vai aktīvām matricām *OLED*.

1. Aizvietotāju ievadīšana purīna gredzenā

Pateicoties augstai interesei par purīna modificēšanu medicīnas ķīmijā, ir izstrādātas dažādas metodes aizvietotāju ievadīšanai. Visplašāk izmantotās metodes ir S_NAr un šķērssametnāšanas reakcijas aizvietotāju ievadīšanai pie purīna cikla atomiem C(2), C(6) un C(8) pozīcijās. Ir zināmas gan selektīvas, gan neselektīvas metodes purīna slāpekļa N(9) un N(7) atomu funkcionalizēšanai ar alifātiskiem un aromātiskiem aizvietotājiem. Kā citu pieeju izmanto *de novo* sintēzi, kurā lieto iepriekš attiecīgi funkcionalizētu pirimidīnu vai imidazolu, savukārt otru ciklu, lai iegūtu purīnu, saslēdz, kad tas ir izdevīgāk sintēzes realizēšanai.

Purīna C(6) pozīcijas atoms ir reaģētspējīgākais, to var funkcionalizēt ar azīdiem,¹¹ alkilamīniem,¹² arilamīniem,¹³ azoliem,¹⁴ alkiltioliem,¹⁵ ariltioliem,¹⁵ sulfīniem,¹⁵ alkoksīdiem,¹⁶ fenolātiem¹⁷ un 1,3-dikarbonilatvasinājumiem,¹⁸ izmantojot S_NAr reakciju (2. shēma). Alifātiskos amīnus pie purīna cikla atoma C(6) pozīcijā var ievadīt zemā temperatūrā Cu(II) veicinātā S_NAr reakcijā.¹⁹ Visbiežāk šajā pārvērtībā aizejošā grupa ir halogēns, bet literatūrā ir aprakstītas arī metodes, kurās izmanto azīdu,²⁰ sulfonilgrupu,¹⁵ 1,2,4-triazolu vai 1,2,3-triazolu.²¹ Ar C-N saiti saistītus azolus var ievadīt arī modificētos Appela apstākļos, izmantojot hipoksantīnu.¹⁴ Dažādos aromātiskus un alifātiskus aizvietotājus var ievadīt, izmantojot pārejas metālu katalizētas šķērssametnāšanas reakcijas (3. shēma). Izmantojot Suzuki–Mijauras,²² Negiši^{22a, 23, 24} vai Stilles^{22a, 25} reakciju apstākļus, purīna gredzenā iespējams ievadīt aromātiskus aizvietotājus. Izmantojot Negiši^{22a, 23, 24} vai Kumadas reakcijas^{22a, 26} apstākļus vai trialkilalumīnija reaģentus,^{22a, 26} purīna gredzenā iespējams ievadīt alifātiskus aizvietotājus. Izmantojot Sonogaširas reakcijas^{22a} apstākļus, purīna gredzenā iespējams ievadīt alkinilaizvietotājus. Lietojot stehiometrisku reaģentu attiecību, alkilgrupas pie atoma C(6) pozīcijā var ievadīt, izmantojot organokuprātus.^{22a} Jodpurīnu gadījumā, izmantojot Cu(I)³² vai palādijs³³ katalīzi, ir iespējams iegūt purīna dimērus. Dimerizēšanās

reakcija ir raksturīga purīna atvasinājumiem, kuru atomiem C(2) vai C(6), vai C(8) pozīcijā ir jodaizvietotājs.



2. shēma. Purīna cikla numerācija un iespējamās S_NAr reakcijas.^{11–21}

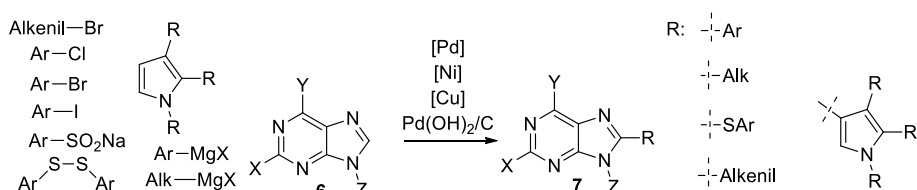
Suzuki–Mijauras reakcija Y: ---Cl, ---Br, ---I, $\text{---O-SO}_2\text{---R}$ Ar-B(OH)₂, HetAr-B(OH)₂, Alkenil-B(OH)₂ NaBAr₄ [Pd], [Ni] 3 → 4	Negiši reakcija Ar-X, Alk-ZnX, Alkenil-ZnX, Ar-ZnX, HetAr-ZnX Zn(CN)₂ [Pd], [Ni] 3 → 4
Stilles reakcija Y: ---Cl, ---Br, ---I, $\text{---O-SO}_2\text{---R}$ Ar-X, Alk₄Sn, Alk₃Sn-Alkenil, Alk₃Sn-HetAr, Alk₃Sn-Ar [Pd], [Cu] 3 → 4	Kumadas reakcija Y: ---Cl, ---Br, ---I, ---SMe Ar-MgX, Alkenil-MgX, Alk-MgX [Pd], [Ni], [Fe] 3 → 4
Sonogaširas reakcija Y: ---Cl, ---Br, ---I R-C≡C- [Pd], [Cu] 3 → 5	Trialkilalumīnija reaģentu reakcijas Y: ---Cl, ---Br, ---I Alk₃Al [Pd] 3 → 4

3. shēma. Šķērssametināšanas iespējas C(6) pozīcijas funkcionalizēšanai.^{22–26}

Atoms purīna C(2) pozīcijā ir mazāk reaģētspējīgs par atomu C(6) pozīcijā. S_NAr reakcijā atomu C(2) pozīcijā var funkcionālizēt, ja reakcija nav iespējama pie atoma C(6) pozīcijā. S_NAr reakciju var realizēt ar azīdiem,¹¹ alkilamīniem,³⁴ arilamīniem,¹² azoliem,^{14, 35} alkiltioliem,³⁶ ariltioliem,³⁷ alkoksīdiem³⁸ un fenolātiem.³⁸ Aizvietošanas reakcijas pie atoma C(2) pozīcijā notiek skarbākos apstākļos nekā C(6), tāpēc ir iespējams realizēt secīgas reakcijas ar dažādiem reaģentiem vai vienlaikus veikt aizvietošanu abās pozīcijās. Šķērssametināšanu gadījumā var veikt aizvietošanu pie atoma C(2) pozīcijā, izmantojot Suzuki–Mijauras,^{22b} Negiši,²³ Kumadas,³⁹ Sonogaširas⁴⁰ vai Stilles⁴¹ reakciju apstākļus, kā arī trialkilalumīnija reaģentus,²⁶ ja C(6) pozīcija nav pieejama, vai arī vienlaikus ievadīt grupas gan pie C(6), gan C(2) atomiem. Šo selektivitāti var apgriezt, ja aizvietotāji purīna ciklā pie C(6) atoma ir hlors, bet pie C(2) atoma ir jods. Šādā gadījumā Suzuki–Mijauras,⁴² Negiši,⁴³ Sonogaširas⁴⁴ un Stilles⁴⁵ reakcijas notiek selektīvi C(2) pozīcijā. Joda izmantošana ļauj apgriezt selektivitāti arī starp atomiem

C(6) un C(8) pozīcijās, bet gadījumos, ja pie atomiem gan C(2), gan C(8) pozīcijās ir jodaizvietotājs, reakcija notiek pie atoma C(2) pozīcijā.⁴⁴

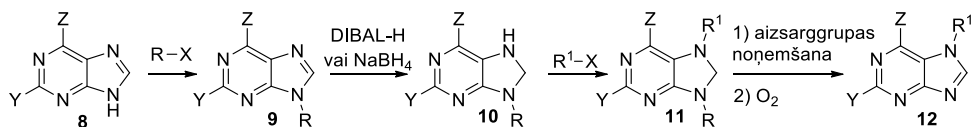
Atoms purīna C(8) pozīcijā arī ir mazāk reaģētspējīgs par atomu C(6) pozīcijā. C(8) pozīcija iesaistās S_NAr ⁴⁶ un šķērssametināšanas⁴⁷ reakcijās, līdzīgi kā C(2) pozīcija, taču atoms C(8) pozīcijā ir ar skābāku protonu, ko var selektīvi deprotonēt vai litijēt,⁴⁸ kā arī iesaistīt C-H aktivācijas reakcijās. Dažādus aromātiskos un alifātiskos aizvietotājus var ievadīt purīna gredzenā, izmantojot pārejas metālu katalizētas C-H aktivācijas reakcijas (4. shēma). Iekšmolekulārās reakcijās ar C(8) pozīcijas C-H aktivāciju ir iespējams iegūt arī annelētus purīnu atvasinājumus.^{30, 49}



4. shēma. C(8) pozīcijas C-H aktivācijas reakcijas.³⁰

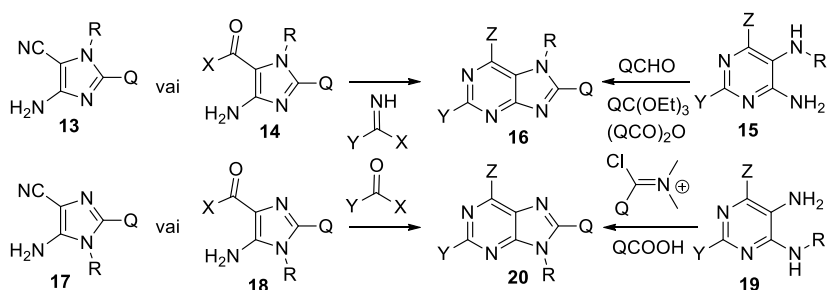
Salīdzinot purīna slāpekļa atomus N(7) un N(9) pozīcijās, atoms N(9) pozīcijā ir daudz reaģētspējīgāks un kā nukleofilā komponente dos galveno produktu. Visbiežāk izmantotās metodes, lai iegūtu N(9) aizvietotus alkilpurīnus, ir alkilēšana ar alkilhalogēniem un Micunobu reakcija.²⁸ Specifiskus aizvietotājus var iegūt palādijs katalizētā alilacetāta un purīna šķērssametināšanas reakcijā,^{28, 50} skandija katalizētā reakcijā ar diazoatvasinājumiem,⁵¹ kā arī atverot epoksīda ciklu.⁵² Slāpekļa atoma N(9) pozīcijā alkilēšanas reakcijās parasti rodas arī neliels daudzums N(7) pozīcijas alkilēšanas produkta. Visbiežāk izmantotā purīna cikla N(9) slāpekļa atoma arilēšanas metode ir Čana–Lama reakcija, kurā notiek purīna atvasinājuma šķērssametināšana ar arilborskābēm.³⁰ Citas vara katalizētas metodes izmanto arilhalogēnīdus⁵³ vai jodānus, ko var izmantot arī alkenilaizvietotāju ievadīšanai.²⁹ Ja ievadāmajai aromātiskajai grupai ir pietiekami spēcīgi elektronus atvelkoši aizvietotāji, ir iespējams veikt arilēšanu saskaņā ar S_NAr reakcijas mehānismu.⁵⁴ Arilēšanas reakcijas atkarībā no aizvietotāja pie C(6) atoma bieži ir pilnīgi selektīvas N(9) pozīcijā.

Slāpekļa atoms purīna N(7) pozīcijā ir mazāk reaģētspējīgs. Izmantojot Grinjāra reagentus kā bāzi reakcijā ar alkilhalogēniem, iegūst lielākoties N(7) pozīcijas alkilēšanas produktu.⁵⁵ Selektīvi N(7) aizvietotus alkilpurīnus var iegūt, alkilējot reducētus purīnus **10**, kas ir aizsargāti N(9) pozīcijā (5. shēma).⁵⁶ Purīna slāpekļa atoma N(7) pozīcijā arilēšanas produkta veidošanos pārākumā atkarībā no aizvietotāja pie C(6) var panākt optimizētos Čana–Lama reakcijas apstākļos.⁵⁷



5. shēma. 7,8-Dihidropurīnu **10,11** izmantošana 7-alkilpurīnu iegūšanai.^{56a}

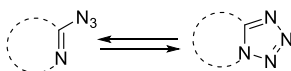
Gadījumos, kad aizvietotāju ievadīšana purīna gredzenā ir sarežģīta, to var panākt, izmantojot *de novo* purīna sintēzi, kurā saslēdz pirimidīna vai imidazola gredzenus (6. shēma). Saslēdzot pirimidīna ciklu, purīna atvasinājumu ar vēlamajām funkcionālajām grupām *N*(9), *N*(7) un *C*(8) pozīcijās iespējams sintezēt, izvēloties attiecīgu imidazola izejvielu **13**, **14**, **17**, **18**. Aizvietotāju *Y* var ievadīt *C*(2) pozīcijā ar atbilstošu reaģentu pirimidīna cikla saslēgšanai, savukārt aizvietotājs *Z* var būt tikai –OH vai –NH₂ atkarībā no izmantotās imidazola izejvielas.⁵⁸ Saslēdzot imidazola gredzenu, purīna atvasinājumu ar vēlamajām funkcionālajām grupām *N*(9), *N*(7), *C*(2) un *C*(6) pozīcijās var iegūt, izvēloties attiecīgu pirimidīna izejvielu **15**, **19**. Aizvietotāju *Q* var ievadīt *C*(8) pozīcijā ar atbilstošu reaģentu imidazola cikla saslēgšanai.⁵⁹ 7-Arīlpurīnu *de novo* sintēze, saslēdzot imidazola ciklu uz pirimidīna prekursora, nav plaši pētīta. Tas rosināja attīstīt šādu metodi promocijas darba izstrādes gaitā.



6. shēma. Purīna *de novo* cikla saslēgšana no pirimidīna vai imidazola atvasinājumiem.^{58, 59}

1.1. Purīna reakciju selektivitātes kontrole ar azīda-tetrazola līdzsvaru

Azīda-tetrazola līdzsvars ir iespējams azolos, kuros azidogrupa atrodas blakus slāpekļa atomam (7. shēma). Šādu savienojumu tautomērām formām var pastāvēt līdzsvars, taču atkarībā no savienojuma struktūras un citiem faktoriem (1. tab.) var tikt novērota tikai azīda vai tikai tetrazola forma. Azīda-tetrazola tautomēro formu klātbūtne var ietekmēt savienojumu reaģētspēju un reakciju selektivitāti, tāpēc ir svarīgi izprast līdzsvara ietekmi uz reakcijām un faktorus, kas to ietekmē. Azīda grupa var iesaistīties S_NAr reakcijās²⁰ vai dipolārā ciklopievienošanās,²¹ kā arī citās reakcijās, kurās tetrazols neiesaistās. Annelēta tetrazola cikla izveidošanās, kas var aktivēt vai dezaktivēt savienojumu reakcijām kādā citā reakcijas centrā, izmaina savienojuma elektroniskās īpašības.

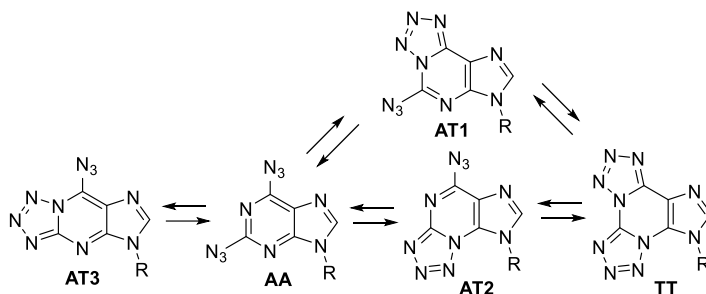


7. shēma. Azīda-tetrazola tautomēro formu līdzsvars.

Azīda vai tetrazola tautomērās formas veicinošie faktori

Faktors	Azīda tautomērās formas īpatsvara palielināšana	Tetrazola tautomērās formas īpatsvara palielināšana
Heterocikls, aizvietotāju efekti	Ar elektroniem nabadzīgs	Ar elektroniem bagāts
Šķīdinātāja polaritāte	Nepolārs	Polārs
Temperatūra	Paaugstināta	Pazemināta
Stēriski traucējumi tetrazola cikla tuvumā	Ir	Nav

Lai gan diazidopurīnu gadījumā var eksistēt piecas tautomērā līdzsvara formas (8. shēma), visbiežāk tiek novērota diazīda tautomērā forma **AA**, jo purīns ir elektroniem nabadzīgs cikls. Kristāliskā formā šie savienojumi pastāv diazīda tautomērājā formā, taču polāros šķīdinātājos var novērot arī vienu no tetrazola tautomērājām formām **AT1**, kuras klātbūtne ir jau iepriekš mūsu zinātniskajā grupā izmantota purīna parastās reaģētspējas apgriešanai.^{27, 60}



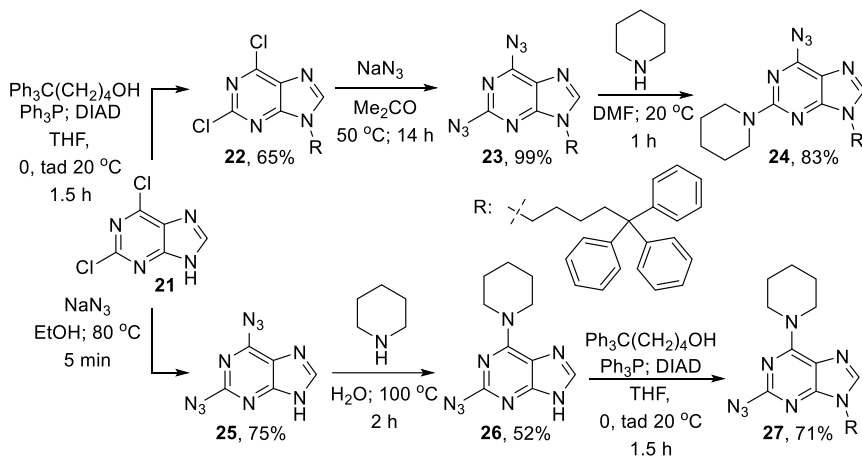
8. shēma. Diazidopurīna teorētiskie azīda-tetrazola tautomēro formu līdzsvāri.

Jaunākā informācija par azīdu-tetrazolu līdzsvaru dažādos heterociklos apkopota apskatrakstā 1. pielikumā.

Ņemot vērā iepriekšminēto informāciju, tika piedāvāta pārvērtību virkne, ar kuru varētu iegūt “push-pull” tipa fluorescentus purīna atvasinājumus. Šādiem savienojumiem ir potenciāls lietojums optoelektronikā kā ar šķīdumu uzklājamiem materiāliem. Šim nolūkam savienojumam ir jāpiemīt amorfām īpašībām, kuras var veicināt, ievadot molekulā trifēnilmetilaizvietotājus.⁶¹

Alkilaizvietotājs pie slāpekļa atoma N(9) pozīcijā tika ievadīts Micunobu reakcijā, kurā veidojās arī neliels daudzums blakusprodukta, jo reakcija notiek arī ar slāpekļa atomu N(7) pozīcijā. Iegūtā savienojuma **22** S_NAr reakcijā ar NaN₃ produkts **23** veidojas ar gandrīz kvantitatīvu iznākumu. Izmantojot starpprodukta **23** iepriekšminētās **AT1** tautomērās formas reaģētspēju, savienojums **24** tika iegūts S_NAr reakcijā ar piperidīnu ar C(2)-selektivitāti. Reakcijas veikšana DMF 20 °C temperatūrā palielināja tetrazola tautomērās formas īpatsvaru starpproduktā **23**. Šādos apstākļos reakcija notiek lielākoties C(2) pozīcijā, taču pilnībā novērst aizvietošanos pie purīna C(6) atoma neizdevās.

Lai nonāktu līdz pretēji aizvietotajam reģioizomēram **27**, ar sākotnējo izejvielu **21** vispirms tika veikta S_NAr reakcija ar NaN_3 , kas šajā gadījumā deva savienojumu **25** ar zemāku iznākumu nekā $N(9)$ aizvietota purīna gadījumā, jo veidojās arī monoazidoaizvietots purīna atvasinājums. Nākamajā stadijā tika veikta S_NAr reakcija ar piperidīnu, kas šajā gadījumā notiek pie atoma $C(6)$ pozīcijā. Reakcijas selektivitātes apgrīošana varēja notikt, jo ar izmaiņām savienojuma struktūrā ($N(9)$ pozīcijā neatrodas elektrondonora alkilgrupa) un reakcijas apstākļiem (paaugstinātu temperatūru) tika veicināta azīda forma. Reakcijas gaitā notika azīda degradēšanās, kas pazemināja iznākumu, bet $C(2)$ aizvietošanās netika novērota. Alternatīvi, savienojumu **26** varētu mēģināt iegūt, vispirms veicot savienojuma **21** S_NAr reakciju ar piperidīnu un tad tam sekojošu azidēšanu $C(2)$ pozīcijā. Taču šis ceļš netika izvēlēts, jo elektrondonoru grupu ievadīšana deaktivē purīnu S_NAr reakcijām, kas nozīmē, ka azidēšana ir jāveic skarbos apstākļos. Iegūtajam savienojumam **26** pie atoma $N(9)$ pozīcijā Micunobu reakcijā tika ievadīta trifenilpentilgrupa (9. shēma). Substrātam **26** ir iespējama arī Štaudingera reakcija, kuras produkts tika novērots ar Micunobu apstākļos lietoto fosfīnu. Šo blakusreakciju izdevās novērst, veicot Micunobu reakciju lielākā atšķaidījumā.



9. shēma. Diazidopurīna funkcionalizēšana ar piperidīnu purīna cikla atomu $C(2)$ vai $C(6)$ pozīcijā.

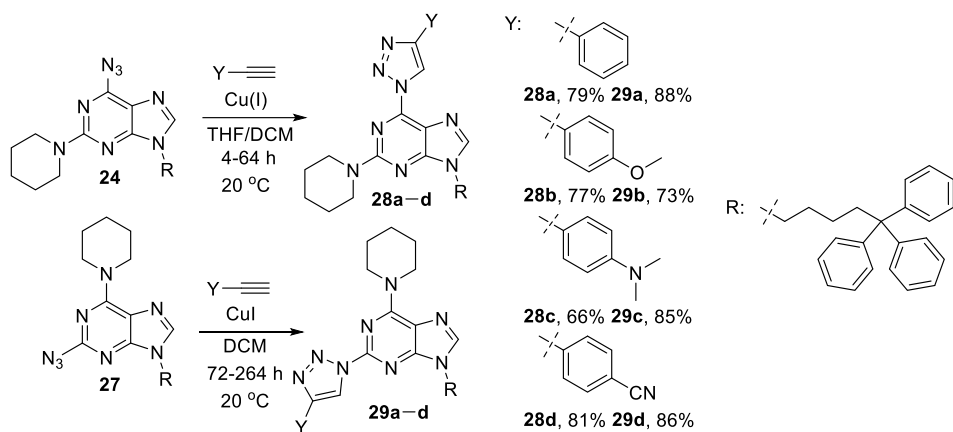
Orģinālpublikācija par šajā apakšnodaļā aprakstītajiem pētījumiem – 4. pielikumā.

1.2. Purīnu funkcionalizēšana ar azoliem $C(2)$ vai $C(6)$ pozīcijās

Azoli ir slāpekli saturoši heterocikli, kas ir elektroniem nabadzīgi un “push-pull” fluorescentās sistēmās var kalpot kā elektronu akceptori.²⁷ Azolu aizvietotājus purīna gredzenā var iegūt, saslēdzot heterociklu ar atbilstošu funkcionālo grupu vai ievadot ciklu aizvietošanas reakcijā. Šajā nodaļā tiks apskatīti purīna-azolu konjugāti, kas ir saistīti ar C-N saiti.

Dažādi aizvietotus 1,2,3-triazolilpurīnus var vienkārši iegūt, veicot Cu(I) katalizētu alkīna-azīda ciklopievienošanas reakciju ar azidopurīnu un aizvietotu alkīnu.²¹ Šādā reakcijā ar labiem iznākumiem tika iegūti četri 2/6-(1,2,3-triazolil)purīna atvasinājumi ar aromātiskiem

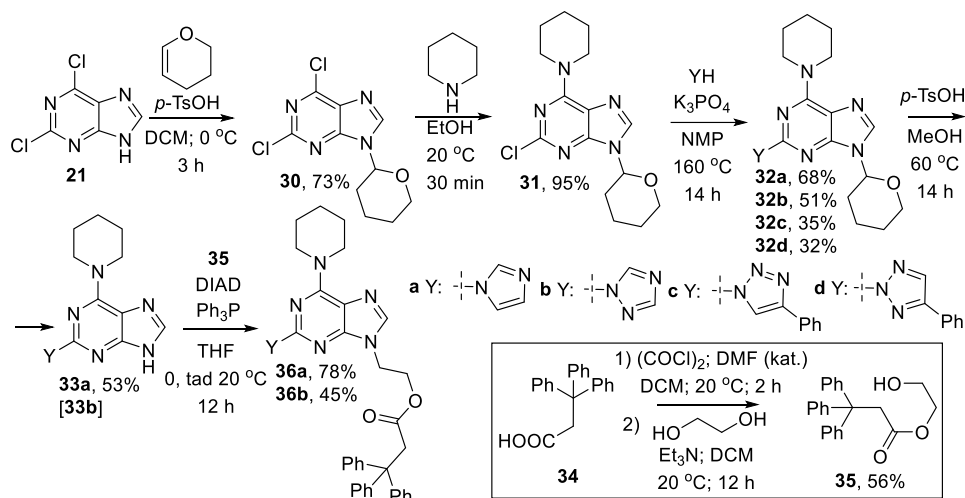
aizvietotājiem. “Push-pull” sistēmu izpētei interesantas ir aromātiskas sistēmas ar elektrondorām un elektronakceptorām grupām, tāpēc tika iegūti atvasinājumi ar metoksigrupu **28b** un **29b**, dimetilaminogrupu **28c** un **29c**, cianogrupu **28d** un **29d** vai bez papildu grupām **28a** un **29a**. Ciklopievienošanas reakcijas 20 °C norit tīri, bez azīda reducēšanās, toties reakcijas ātrums ir lēns un samazinās, pieaugot konversijai. Reakcijas temperatūras paaugstināšana izraisa blakusproduktu veidošanos. Savienojums **24** un elektronakceptoras grupas saturoši alkīni izrādījās reaģētspējīgāki par savienojumu **27** un elektrondonoras grupas saturošiem alkīniem, kā rezultātā savienojuma **29c** reakcijas maisījums tika izturēts 11 dienas, lai sasniegtu vajadzīgo konversiju (10. shēma).



10. shēma. 1,2,3-Triazola ievadīšana purīna C(2) vai C(6) pozīcijās.

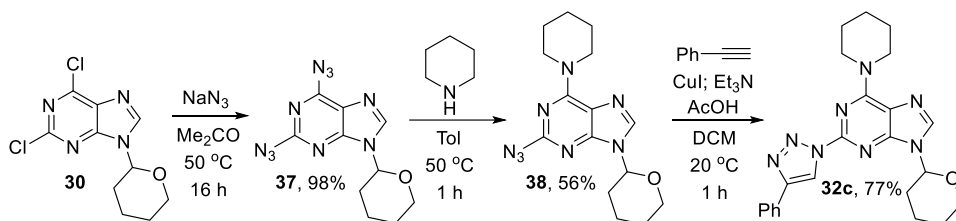
Lai gan S_NAr reakcijas ar azoliem pie atoma C(6) pozīcijā ir apskatītas plašāk, dažādus azolus var ievadīt purīna cikla atoma C(2) pozīcijā S_NAr reakcijā skarbos apstākļos, kā tas tika parādīts ar pirazolu un benzimidazolu citu autoru darbos.^{14, 34} Purīna atvasinājumiem ar azolaizvietotājiem C(2) pozīcijā tika sagaidītas fluorescences īpašības, tāpēc tika ieplānots tajos ieviest trifenilmetilgrupu amorfu īpašību veicināšanai. Šoreiz šim mērķim tika izvēlēts savienojums **35**, jo tas ir vienkāršāk iegūstams nekā 5,5,5-trifenilpentanolis. Šī izmaiņa struktūrā neietekmē fluorescenci, jo abos gadījumos π konjugētās sistēmas, kurās notiek ierosināšana un emisija, ir identiskas. Lai iegūtu savienojumus **32** ar dažādām azolu grupām, slāpekļa atomu N(9) pozīcijā izejvielā **21** vispirms nācās aizsargāt ar THP aizsarggrupu. Tālāk ar piperidīnu tika veikta S_NAr reakcija, kas notiek selektīvi pie atoma C(6) pozīcijā. Savienojumam **31** var veikt S_NAr reakciju ar imidazolu vai 1,2,4-triazolu, vai 4-fenil-1,2,3-triazolu. Iepriekšminētā reakcija nenotiek ar tetrazolu, jo šis heterocikls ir pārāk vājš nukleofils, ko var izskaidrot ar augsto NH skābumu. Attiecīgu reakciju veicot savienojuma **31** analogam, kas ir N(9) funkcionalizēts ar savienojumu **35** Micunobu reakcijā, aizvietošanās pie atoma C(2) pozīcijā notika, taču tika novērota arī estera grupas šķelšana. Izmēģinājumā ar N(9) neaizvietotu purīnu azola aizvietošanās pie atoma C(2) pozīcijā nenotika. 1,2,4-Triazola un 4-fenil-1,2,3-triazola gadījumā šajā reakcijā var veidoties reģioizomēru maisījums. 1,2,4-Triazola gadījumā tika novērota tikai **32b** veidošanās, savukārt reakcijā ar 4-fenil-1,2,3-triazolu veidojās reģioizomēri

32c un **32d** līdzīgos daudzumos. Savienojumiem **32a,b** tika noņemtas THP aizsarggrupas, lai tos Micunobu apstākļos funkcionalizētu ar savienojumu **35** un iegūtu galaproduktus **36a,b** (11. shēma).



11. shēma. Azolu ievadīšana purīna C(2) pozīcijā S_NAr reakcijā.

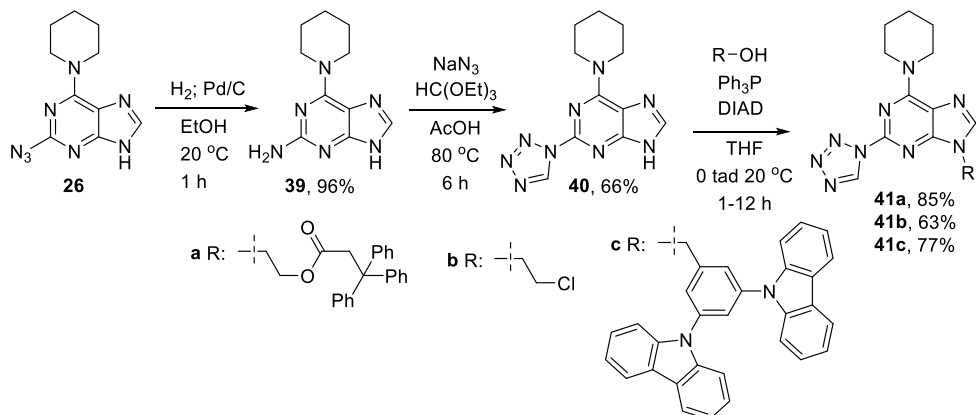
Lai identificētu savienojumus **32c,d**, tika veikta savienojuma **32c** sintēze, ietekmējot azīda-tetrazola tautomēro formu līdzsvaru. Iepriekš iegūtais savienojums **30** tika funkcionalizēts par diazīdu **37**. Sekojošā S_NAr reakcija ar piperidīnu tika veikta toluolā paaugstinātā temperatūrā, lai veicinātu azīda tautomēro formu, kā rezultātā aizvietošana pārsvarā notiek pie atoma C(6) pozīcijā, taču tāpat veidojas salīdzinoši liels C(2) pozīcijas aizvietošanas produkta daudzums, un savienojums **38** tika iegūts ar 56% iznākumu. Dipolārās ciklopievienošanās reakcijā var veidoties tikai savienojums **32c** (12. shēma), un, salīdzinot to ar savienojuma **31** S_NAr reakcijā iegūtajiem produktiem, tika veikta **32c** reģioselektivitātes pierādīšana.



12. shēma. Savienojuma **32c** iegūšana ar citu sintēzes ceļu.

Tetrazola ievadīšana S_NAr reakcijā neizdevās, tāpēc tika apsvērta šī cikla saslēgšana uz aminogrupas savienojumā **39** pēc literatūrā zināmas metodes citu savienojumu klasēs.⁶² Aminogrupu pie purīna atoma C(2) pozīcijā var vienkārši iegūt, katalītiski reducējot azidogrupu savienojumā **26**. Tetrazola konstruēšana C(2) pozīcijā notika ar labu iznākumu. Iegūtajam savienojumam **40** Micunobu reakcijā ar dažādām grupām tika funkcionalizēts slāpekļa atoms N(9) pozīcijā (13. shēma). Trifenilmetilgrupu saturošais fragments veicina savienojuma **41a** amorfās īpašības, hloretilgrupas ievadīšana paver iespējas tālākai funkcionalizēšanai, savukārt

3,5-dikarbazolilbenzola fragments purīna atvasinājumā **41c** varētu uzlabot savienojuma īpašības lietojumam elektronikā, jo šis fragments bieži tiek izmantots optoelektronikā.⁶³



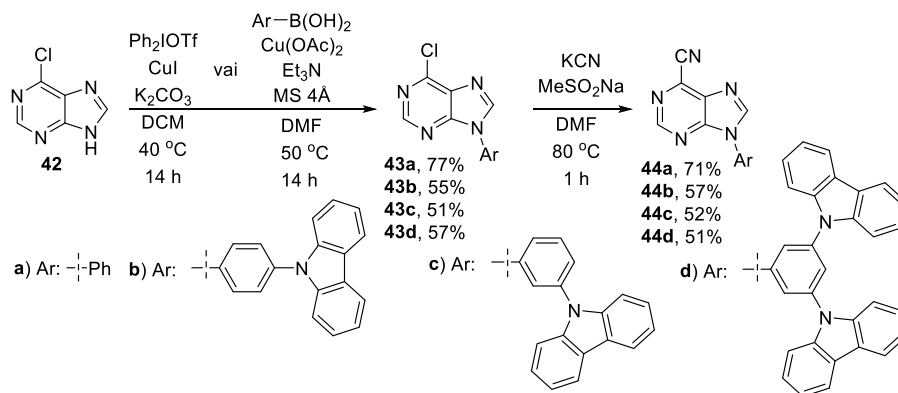
13. shēma. Tetrazola cikla konstruēšana pie purīna atoma C(2) pozīcijā.

Oriģinālpublikācijas par šajā apakšnodaļā aprakstītajiem pētījumiem – 2. un 4. pielikumā.

1.3. Arilaizvietotāju ievadišana purīna N(9) vai N(7) pozīcijās

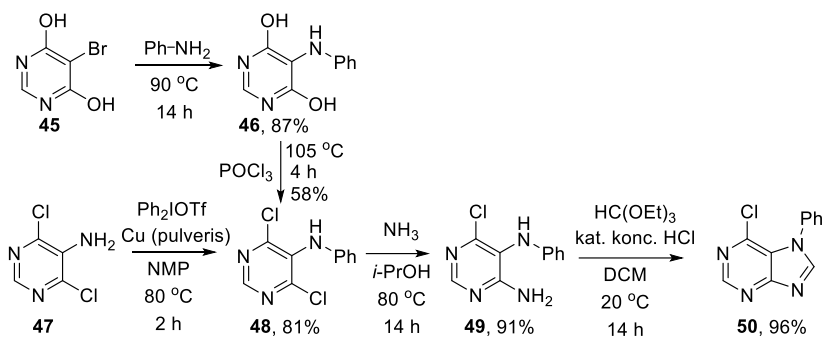
Aromātisku aizvietotāju ieviešana pie purīna slāpekļa atoma N(9) un N(7) pozīcijās ir potenciāli noderīgs pētījumu virziens gaismu emitējošu savienojumu izpētei, jo šādi atvasinājumi lielākoties sastāv no saistītiem aromātiskiem cikliem ar vai bez kompleksēta pārejas metāla.⁶⁴ Purīna slāpekļa atoma N(9) pozīcijā arilēšanai ir zināmas literatūras metodes,^{29, 49a, 53, 54} taču slāpekļa atoma N(7) pozīcijā arilēšana ir apskatīta daudz mazāk.⁵⁷ Ja arilēšanas reakcijās nav iespējams ievadīt vajadzīgo arilaizvietotāju, to var panākt purīna *de novo* sintēzē no aizvietota imidazola⁵⁸ vai pirimidīna.⁵⁹

Sākotnējais izpētes objekts bija savienojums **44a**,⁶⁵ kas tika iegūts, katalītiski arilējot savienojumu **42** ar difeniljodānu²⁹ ar tam sekojošu cianogrupas ievadišanu pie atoma C(6) pozīcijā, izmantojot sulfīnāta aktivētu S_NAr reakciju ar KCN.⁶⁵ Diariljodānu izmantošanai slāpekļa atoma N(9) pozīcijā arilēšanā tika dota priekšroka, jo šī reakcija ir selektīva un ar augstu iznākumu. Tālākie izpētes objekti bija ar karbazoliem aizvietoti benzola gredzeni, ko ar diariljodāniem neizdevās ievadīt, jo karbazola gredzens ir pārāk spēcīgs elektronu donors. Mēģinot iegūt ar karbazolu aizvietotus nesimetriskus diariljodānus, tika novērota tūlītēja degradēšanās. Savienojumus **44b-d** izdevās iegūt Čana–Lama reakcijā ar attiecīgi aizvietotām arilborskābēm, pēc tam ievadot cianogrupu (14. shēma). Čana–Lama reakcija tika izvēlēta arilēšanai, jo tā bija vienīgā metode, kas deva vajadzīgos produktus, taču metodei ir arī nopietni trūkumi, piemēram, iznākumi 51–57% un ekvimolārs katalizatora daudzums.



14. shēma. 6-Ciano-9-arilpurīnu **44a-d** iegūšana.

Purīna slāpekļa atoma $N(7)$ pozīcijā arilēšana ir literatūrā maz pētīta. 7-Arilpurīnu iegūšana, izmantojot *de novo* sintēzi ar imidazola gredzena saslēgšanu, nav zināma, tāpēc tika nolemts izpētīt šo metodi. Optimālu reakcijas apstākļu meklēšana tika veikta, izmantojot izejvielas **45** un **47**, jo šo pirimidīnu simetrija ļāva izvairīties no blakusreakcijām. Atslēgas solis šajā pārvērtību sekvencē bija arilamīnu ievadīšana pie pirimidīna atoma $C(5)$ pozīcijā, jo tā ir izteikti mazāk reaģētspējīga nekā $C(4/6)$ pozīcijas. Sākotnējie mēģinājumi ar pirimidīna atvasinājumu **45** ļāva iegūt intermediātu **48**, taču, veicot optimizāciju, noskaidrojās pieejas trūkumi. $\text{S}_\text{N}\text{Ar}$ reakcija ar anilīnu notiek ar zemāku iznākumu, ja tiek izmantoti šķīdinātāji, bet veikt reakciju bez šķīdinātāja vajadzīgajā daudzumā (20 ekv.) ar citiem anilīna atvasinājumiem bija ekonomiski neizdevīgi. Savienojuma **46** dehidroksihlorēšanu ar POCl_3 neizdevās tālāk optimizēt – citi hlorējoši reaģenti un šķīdinātāji deva vai nu zemāku iznākumu, vai arī tikai degradēšanos. Savukārt izmēģinājumi ar diariljodāniem un Cu(I) katalīzi ļāva iegūt pirimidīna atvasinājumu **48** no izejvielas **47** vienā solī. Iedvesmojoties no Cu(0) katalīzes piemēra literatūrā,⁶⁶ izdevās panākt pilnīgu konversiju un iegūt pirimidīna atvasinājumu **48** ar 81% iznākumu. Tālākā $\text{S}_\text{N}\text{Ar}$ reakcija tika veikta, izmantojot piesātinātu amonjaka šķīdumu *i*-PrOH, lai novērstu hidrolīzi. Pēdējam solim ir zināmas daudzas imidazola saslēgšanas metodes,⁵⁹ savukārt ar substrātu **49** pilnīgu konversiju bez blakusproduktu veidošanās izdevās panākt skābes katalizētā reakcijā ar ortoesteri, iegūstot purīna atvasinājumu **50** kvantitatīvi (15. shēma).



15. shēma. 7-Fenil-6-hlorpurīna (**50**) iegūšanas sekvenca *de novo* sintēzē.

Pārbaudot arilēšanas apstākļus ar dažādiem diariljodāniem un aizvietotiem pirimidīna atvasinājumiem **47**, noskaidrojās, ka ar šo metodi iespējams ievadīt gan elektroniem bagātas, gan elektroniem nabadzīgas aromātiskas sistēmas, gan heterociklu, kā redzams savienojuma **48d** gadījumā (2. tab.). Izmaiņas pirimidīna aizvietotajos, kas nevar iesaistīties reakcijā, neizraisa negatīvas izmaiņas arilēšanā, kā redzams savienojumiem **48e-g**. Vienīgais pārbaudītais izņēmums ir 5-amino-4-hlorpirimidīns, kas degradējas reakcijas apstākļos. Reakcijā ar elektrondonoru grupu saturošiem ariljodāniem jodāna degradēšanās ir pastiprināta, un netika sasniegta pilnīga konversija. Reakcijā ar elektronatvelkošu grupu saturošiem ariljodāniem jodāna degradēšanās ir minimāla, taču reaģētspēja arī samazinās, un reakcijas laiks ir jāpalielina līdz 48 h.

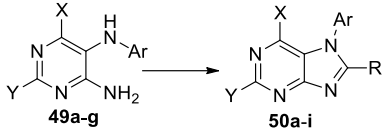
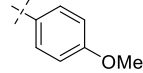
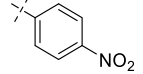
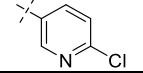
Tālāk monoaizvietošanas $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ reakcijā ar amonjaku labākie rezultāti tika iegūti 80°C temperatūrā. Ar elektroniem bagātiem substrātiem **48b,e** vajadzēja ilgāku reakcijas laiku pilnīgas konversijas sasniegšanai. Savienojumiem **48f,g** reakcija notika gan pirimidīna atomu C(2), gan C(4/6) pozīcijās, tāpēc **49f,g** tika iegūts ar nedaudz zemākiem iznākumiem. Aizvietošanās produkts C(2) pozīcijā veidojas nelielos daudzumos, jo C(4/6) pozīcija ir reaģētspējīgāka (2. tab.).

Aizvietotu pirimidīnu **49a-g** iegūšanas apstākļi

Nr.	X	Y	Reakcija 47→48				Reakcija 48→49	
			Diariljodāns	Ar	t(h)	Iznā-kums (%)	t(h)	Iznā-kums (%)
1.	Cl	H			2	48a , 81	16	49a , 91
2.	Cl	H			2	48b , 65	48	49b , 90
3.	Cl	H			48	48c , 66	16	49c , 97
4.	Cl	H			48	48d , 61	16	49d , 80
5.	Cl	Me			2	48e , 71	24	49e , 93
6.	H	Cl			2	48f , 78	16	49f , 73
7.	Cl	Cl			2	48g , 71	16	49g , 75

Imidazola saslēgšanas reakcijas, kurās R = H, vislabākie iznākumi tika sasniegti, izmantojot ortoesteri (3. tab., 1., 4.–9. rinda). Veicot šo pārvērtību ar skudrskābi, neizdevās novērst hidrolīzi pie atoma C(6) pozīcijā. Lai nenotiktu hidrolīze pie atoma C(6) pozīcijā reakcijās ar ortoesteri, elektroniem nabadzīgāku substrātu gadījumā tika izmantots bezūdens HCl dioksānā paaugstinātā temperatūrā. Imidazola cikla saslēgšana, izmantojot ortoesteri, ja R ≠ H, notiek slikti vai nenotiek vispār. Pie atoma C(8) pozīcijā var ievadīt alifātiskus aizvietotājus, saslēdzot ciklu ar anhidrīdu. Trifluormetilgrupu var ievadīt pie atoma C(8) pozīcijā divu stadiju procesā ar (CF₃CO)₂O, kurā sākotnēji veidojas trifluoracetamīds, tad paaugstinātā temperatūrā tiek saslēgts cikls.⁶⁷ Cikla saslēgšanas gaitā notiek hidrolīze pie atoma C(6) pozīcijā. Lai iegūtu produktu **50c**, hloru pie atoma C(6) pozīcijā atjauno dehidroksihlorēšanas reakcijā ar POCl₃.

Aizvietotu 7-arilpurīnu **50a-i** iegūšanas apstākļi

 49a-g → 50a-i										
Nr.	X	Y	R	Ar	Reāģents	Šķīdinātājs	Piedeava	T (°C)	T (h)	Iznākums (%)
1.	Cl	H	H		HC(OEt) ₃	DCM	aq. HCl	20	16	50a , 96
2.	Cl	H	Me		Ac ₂ O	—	—	120	1	50b , 78
3.	Cl	H	CF ₃		(CF ₃ CO) ₂ O	1)DCM 2)THF	Py	1)20 2)95	1)16 2)24	50c , 70*
4.	Cl	H	H		HC(OEt) ₃	DCM	aq. HCl	40	16	50d , 98
5.	Cl	H	H		HC(OEt) ₃	DCE	HCl dioksānā	80	3	50e , 91
6.	Cl	H	H		HC(OEt) ₃	DCE	HCl dioksānā	80	3	50f , 82
7.	Cl	Me	H		HC(OEt) ₃	DCM	aq. HCl	20	16	50g , 89
8.	H	Cl	H		HC(OEt) ₃	DCM	aq. HCl	20	16	50h , 91
9.	Cl	Cl	H		HC(OEt) ₃	DCE	HCl dioksānā	80	16	50i , 78

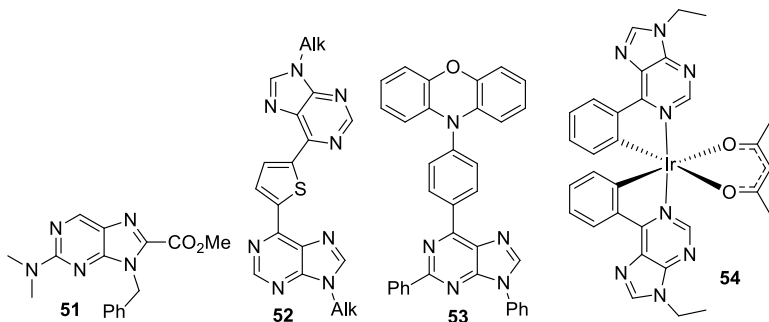
* Summārais iznākums 2 stadijās

Originālpublikācijas par šajā apakšnodaļā aprakstītajiem pētījumiem – 3. un 5. pielikumā.

2. Purīna atvasinājumu fotofizikālās īpašības un lietojums

Veiktie pētījumi par purīnam un 6-metilpurīna īpašībām ierosinātā stāvoklī parāda, ka fotoierosināšanas rezultātā izveidotais singleta stāvoklis ātri iesaistās starpsistēmu pārejas procesā un izveidojas relatīvi stabils tripleta stāvoklis ar dzīves laiku 1,7 μs istabas temperatūrā, vai dzīves laiku pat 1 s 77 K temperatūrā.⁶⁸ Šo savienojumu tripletu kvantu iznākums ir 88%.⁶⁹ Citos pētījumos tika apskatīta purīna C(2) un C(6) pozīciju aizvietotāju ietekme uz ierosinātā stāvokļa relaksācijas ceļu un ātrumu, kā arī piedāvāts relaksācijas mehānisms 9-metilpurīnam no ierosinātā singleta stāvokļa uz tripletu caur diviem starpstāvokļiem.⁷⁰

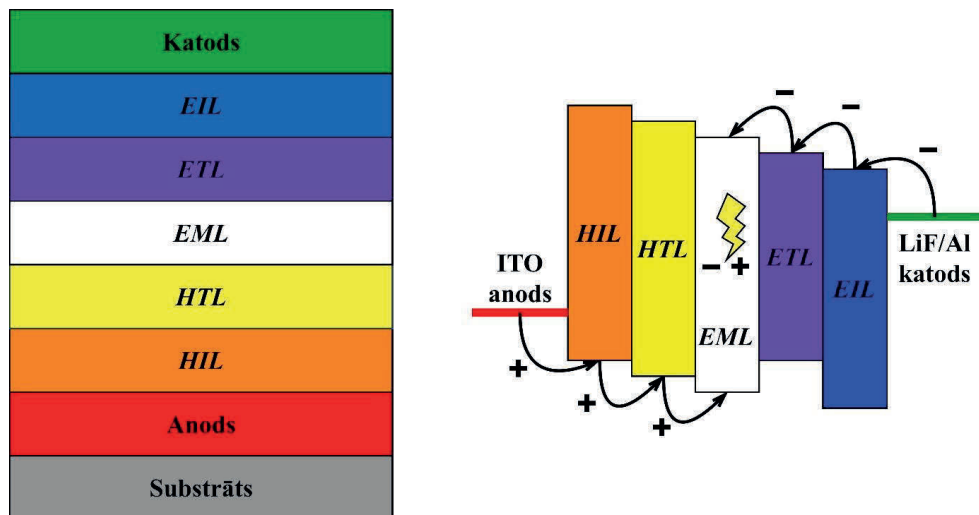
Purīna atvasinājumi dažādu funkciju veikšanai ir iesaistīti *OLED* struktūrās, taču kopumā tamlīdzīgu piemēru ir maz. Viens no šādiem piemēriem ir fluorescences purīna “push-pull” sistēmas izmantošana *OLED*. Ierīces ar purīna atvasinājumu **51** sasniedza 3,1% ārējo kvantu efektivitāti. Fluorescentu sistēmu maksimālā iespējamā efektivitāte ir 25%, jo ierosināto singleta un tripleta stāvokļu sadalījums ir 1 : 3.⁷ Citā piemērā divi purīni ir savienoti ar aromātisku tiltu, un atkarībā no aromātiskā cikla īpašībām var iegūt donora-akceptora-donora, akceptora-donora-akceptora vai neitrālu fluorescentu sistēmu. Šādiem savienojumiem, piemēram, **52**, ir potenciāls lietojumam *OLED* vai sensoros.⁶ Adenīns un guanīns tika pārbaudīti kā elektronus bloķējošie un caurumus transportējošie slāņi *OLED* struktūrā. No izmēģinātajiem purīna un pirimidīna atvasinājumiem ierīce ar adenīnu izrādīja labāko strāvas vadīšanu un emisijas efektivitāti.⁶⁹ Daži piemēri ar termiski aktivētu aizkavētu fluorescenci ir zināmi purīna atvasinājumiem, kas ir saistīti ar elektroniem bagātu fenoksazīnu, kur aromātiskās sistēmas ir izgrieztas ārpus plaknes. Ar purīna atvasinājumu **53** tika iegūts *OLED* ar 16% ārējo kvantu iznākumu.⁹ Nesen publicēti ir arī pirmie fosforescentie irīdija kompleksi ar purīna atvasinājumu ligandiem, piemēram, savienojums **54** (1. att.). Neitrāli irīdija kompleksi emitē gaismu oranži-sarkanajā reģionā, savukārt katjonie kompleksi emitē gaismu dzeltenī-zaļajā reģionā.⁸



1. att. Literatūrā zināmi purīna atvasinājumi ar lietojumu *OLED*.⁶⁻⁹

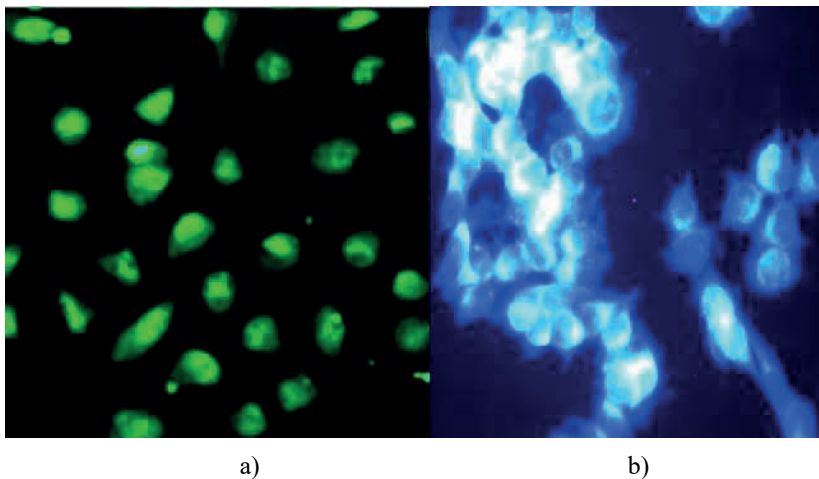
OLED sastāv no diviem elektrodiem – katoda un anoda, starp kuriem atrodas vairāki organisku materiālu slāņi, kas nodrošina caurumu un elektronu pārvietošanos uz emisijas slāni (*EML*), kurā notiek lādiņu rekombinācija un emisija (2. att.). Vienam vai abiem elektrodiem ir jābūt caurspīdīgiem, lai izstarotā gaisma varētu izklūst ārpus iekārtas. Kā piemērus bieži izmantotiem materiāliem var minēt LiF/Al katodu un indija alvas oksīda (*ITO*) anodu.⁷² Dažādi

palīgslāņi nodrošina efektīvu caurumu un elektronu nokļūšanu līdz *EML* un rekombinēšanos tajā. Caurumu un elektronu ievadīšanu sistēmā regulē ar caurumu injektācijas slāni (*HIL*), kura enerģijas līmeņi ir pieskaņoti anodam, un elektronu injektācijas slāni (*EIL*), kura enerģijas līmeņi ir pieskaņoti katodam. Caurumu transporta slāni (*HTL*) un elektronu transporta slāni (*ETL*) izmanto, lai saskaņotu elektronu un caurumu mobilitāti, to enerģijas līmeņi ir pieskaņoti *EML*. Lai sekmētu rekombinācijas notikšanu *EML*, dažkārt izmanto elektronus bloķējošu slāni (*EBL*) vai caurumus bloķējošu slāni (*HBL*), kas kalpo kā enerģētiskas barjeras un kavē elektronu vai caurumu aizplūšanu uz pretējo elektrodu.⁷³ *EML* sastāv no aktīvā matricā iejauktas emitējošā savienojuma, retos gadījumos šo slāni veido tikai no emitera.⁷⁴



2. att. OLED struktūras un darbības mehānisma atspoguļojums.

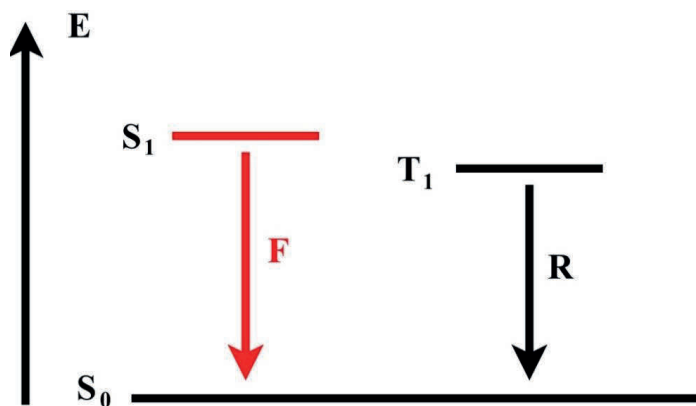
Daudz plašāk fluorescenti purīna atvasinājumi ir izmantoti jonu sensoros⁷⁵ fluorescentai iezīmēšanai⁷⁶ un šūnu vizualizēšanai.^{77,27} Izmantojot tamlīdzīgus sensorus, iespējams arī noteikt jonu koncentrāciju atkarībā no fluorescences pastiprināšanas vai dzēšanas. Vielām ar lietojumu šūnu vizualizēšanā svarīgākie parametri ir biosavietojamība, caurlaidība caur membrānām, citotoksicitāte un ietekme uz šūnu vairošanos. Šiem mērķiem var izmantot arī savienojumus ar zemāku emisijas kvantu iznākumu, ja tie ir nepieciešami kvalitatīvai analīzei (3. att.).



3. att. Šūnu vizualizēšana ar purīna-zelta nanoklasteriem (a)^{77b} vai “push-pull” purīna atvasinājumu (b).²⁷

2.1. Fluorescentu purīnu atvasinājumu fotofizikālās īpašības

Organiskas “push-pull” fluorescentas sistēmas sastāv no elektronu donora un akceptora, kas ir savienoti ar π sistēmas konjugētu tiltu. Pievadot šādai molekulai enerģiju, piemēram, ar UV starojumu, tā tiek ierosināta. Ierosinātā stāvoklī elektrons no augstākās aizņemtās molekulārās orbitāles (*HOMO*), kas atrodas uz elektrona donora un tā tuvumā, ir pārvietojies uz zemāko neaizņemto molekulāro orbitāli (*LUMO*), kas atrodas uz elektrona akceptora un tā tuvumā. Ierosinātais elektrons ir ar pretēju spinu nekā otram šī pāra elektronam, tas ir, singleta stāvoklī. Lai atgrieztos pamatstāvoklī, ierosinātā sistēma atdod enerģiju videi fotona veidā – notiek fluorescence. Ja molekulu, kurai ir iespējama fluorescence, ierosina ar elektrību, veidojas gan singleta, gan tripleta ierosinātie stāvokļi. Šādā gadījumā emisija notiek tikai no singleta stāvokļiem, savukārt tripleta stāvokļi atdod videi enerģiju, visbiežāk siltuma veidā, un arī atgriežas pamatstāvoklī (4. att.).⁷⁸ Ierosināta stāvokļa ģeometrija var atšķirties no pamatstāvokļa. Ierosinātais stāvoklis var izgriezties no sākotnēji planāra stāvokļa un notikt fluorescence pēc izgriezta iekšmolekulāra lādiņa pārnese (*TICT*) mehānisma.⁷⁹ Pretējā gadījumā sākotnēji neplanāra struktūra ierosinātā stāvoklī var kļūt vairāk planāra un fluorescence notiek pēc planāra iekšmolekulāra lādiņa pārnese (*PICT*) mehānisma, kam ir raksturīga augsta Stoksa nobīde.⁸⁰ “Push-pull” sistēmas fluorescences kvantu iznākumu, fluorescences laiku, Stoksa nobīdi un citas fotofizikālās īpašības var izmainīt, modificējot elektronu donoru, akceptoru vai π sistēmas konjugēto tiltu.⁷⁸ Slāpekli saturoši heterocikli ir plaši apskatīti kā elektronu akceptori šādās “push-pull” sistēmās.⁸¹

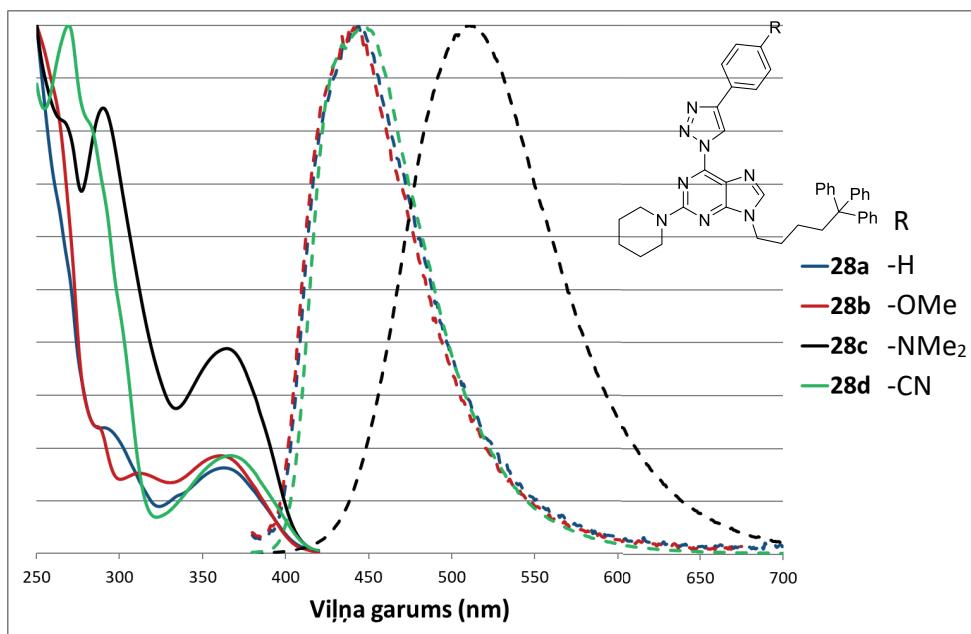


4. att. Ar elektrību ierosinātas fluorescences shematisks atspoguļojums – fluorescence (F) no singleta stāvokļa un bezstarojuma relaksācija (R) no tripleta stāvokļa.

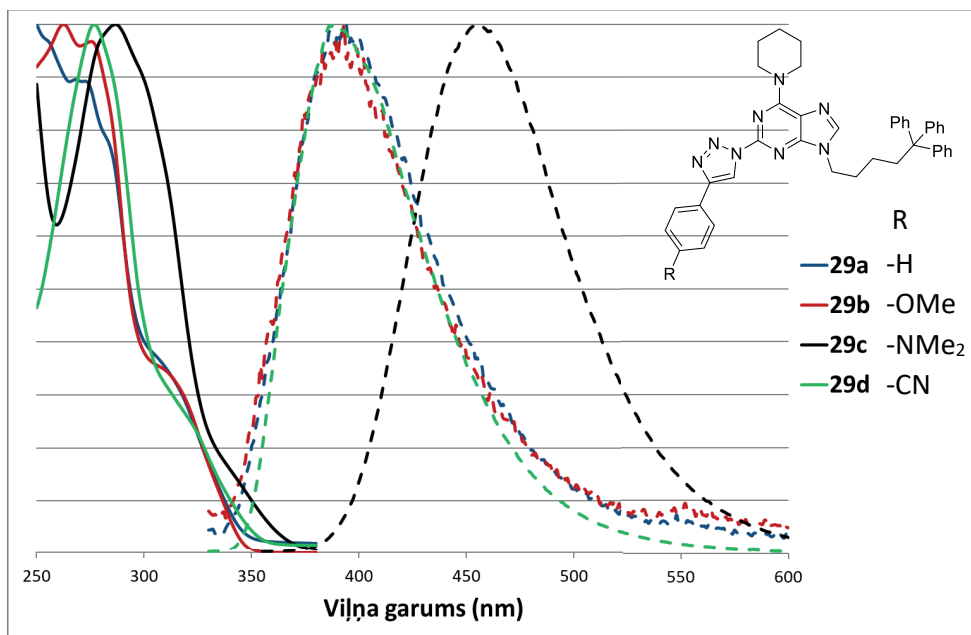
1.2. apakšnodaļā sintezētajiem purīna atvasinājumiem tika izmērītas fotofizikālās īpašības un veikti izmēģinājumi lietojumam *OLED*. Tika apskatīta savienojumu absorbcija, emisija, kvantu iznākumi, enerģijas līmeņi un citi dati.

Iegūtie savienojumi **28a-d**, **29a-d**, **36a,b** un **41a** satur trifenilmetilgrupas, kas veicina amorfās īpašības,⁶¹ lai tos varētu iekārtās uzklāt ar šķīdumu metodēm, kas ir vieglāk realizējamas nekā uznešana ar vakuumu. Izmēģinājumi ar minētajiem savienojumiem parādīja, ka šie savienojumi patiešām veido plānu amorfu slāni uz stikla, uzklājot no šķīduma. *DSC* mērījumi ar savienojumiem **28a,d** un **29a,b,d** parādīja, ka tie ir amorfi ar stiklošanās temperatūrām 82–102 °C. Cianogrupu saturošiem savienojumiem ir raksturīga augstāka stiklošanās temperatūra. Termogravimetriskā analīze savienojumiem **28d** un **29d** parāda, ka 2-amino-6-triazolilpurīni **28** ir termiski stabilāki par 6-amino-2-triazolilpurīniem **29**, jo sadalīšanās temperatūras ir attiecīgi 298 °C un 258 °C.

Iegūtie “*push-pull*” purīna atvasinājumi **28a-d**, **29a-d**, **36a,b** un **41a,c** ir fluorescenti, un atkarībā no azola un piperidīna izvietojuma purīna *C*(2) un *C*(6) pozīcijās izteikti mainās to absorbcijas un emisijas spektru maksimumu izvietojums. Savienojumiem **28a-d** zemākās enerģijas absorbcijas maksimums, kas atbilst iekšmolekulārai lādiņu pārnesei, atrodas ap 365 nm (5. att.), savienojumiem **29a-d** šis maksimums atrodas ap 305 nm (6. att.). Savienojumiem **28a,b,d** emisijas maksimums atrodas 440–450 nm, savienojumiem **29a,b,d** tas atrodas tuvajā UV reģionā 390–400 nm. Izņēmumi ir dimetilaminogrupu saturošie purīna atvasinājumi **28c** un **29c**, kuru emisijas maksimumi ir nobīdīti bathromi par aptuveni 60 nm, salīdzinot ar pārējiem atvasinājumiem. Tas tika skaidrots ar izteiktu solvatohromiju, kas ir raksturīga dimetilaminogrupu saturošiem savienojumiem.⁸² Savienojumu **36a,b** un **41a,c** absorbcijas un emisijas spektri minimāli atšķiras no analogisko savienojumu **29a,b,d** spektriem. Savienojuma **41c** gadījumā absorbcijas spektrā tika novērota arī karbazolam raksturīga absorbcija, kā arī daži maksimumi emisijas spektrā, kas attiecās uz karbazolu (4. tab.). Mērījumi savienojumiem **28a** un **29a** parādīja, ka abiem reģioizomēriem ir raksturīga pozitīva solvatohromija.



5. att. 2-Amino-6-triazolilpurīnu **28a-d** normalizēti absorbcijas(—) un emisijas(- -) spektri DCM šķīdumā.



6. att. 6-Amino-2-triazolilpurīnu **29a-d** normalizēti absorbcijas(—) un emisijas(- -) spektri DCM šķīdumā.

Purīna atvasinājumu absorbcijas, emisijas un kvantu iznākumu eksperimentālie dati

Nr.	Savienojums	$\lambda_{\text{abs max}}$ (nm)*	$\lambda_{\text{em max}}$ (nm)*	Φ_{FL} (DCM)	Φ_{FL} (plānā kārtiņā)
1.	28a	364	446	0,91	0,32
2.	28b	360	439	0,78	0,28
3.	28c	365	511	0,74	0,03
4.	28d	367	448	0,90	0,40
5.	29a	320 (plecs)	394	0,31	0,22
6.	29b	320 (plecs)	399	0,17	0,15
7.	29c	330 (plecs)	455	0,30	0,03
8.	29d	330 (plecs)	388	0,44	0,20
9.	36a	305 (plecs)	356	0,01	0,12
10.	36b	300 (plecs)	373	0,07	0,45
11.	41a	310 (plecs)	398	0,66	0,42
12.	41c	292, 323, 338	362, 378, 397	0,51	0,20

*Mērīts $5 \cdot 10^{-5}$ M DCM šķīdumā.

Fluorescentajiem savienojumiem DCM šķīdumā un plānā kārtiņā tika noteikti kvantu iznākumi, ko varēja paveikt amorfo īpašību dēļ. Savienojumi **28a-d**, **29a-d** un **41a,c** deva sagaidāmus rezultātus – fluorescences kvantu iznākums šķīdumā sasniedza pat 91%, bet plānā kārtiņā bija ievērojami mazāks, jo šķīdumā molekulas ir savstarpēji izolētas un nenotiek fluorescences dzēšana. Savienojumiem **36a,b** tika novērots pretējs efekts – fluorescences kvantu iznākums izteikti pieaug plānā kārtiņā. To var izskaidrot ar aromātisko gredzenu rotāciju šķīdumā, kas dzēš fluorescenci, bet tiek novērsta cietā fāzē. 2-Amino-6-triazolilpurīniem **28a-d** šķīdumā tika novēroti vidēji augstāki kvantu iznākumi nekā 6-amino-2-triazolilpurīniem **29a-d**, taču šiem savienojumiem arī tika novērots lielāks kvantu iznākuma kritums, pārejot uz cieto fāzi plānā kārtiņā (4. tab.).

Savienojumiem **28a-d** un **29a-d** tika noteikta jonizācijas enerģija un fotovadītspējas sliekšnis, no kā tika izrēķināta afinitātes enerģija (A. Vembris, CFI). Mērījumos noskaidrojās, ka jonizācijas enerģija gandrīz nemainās atkarībā no aizvietotāju izvietouma C(2) un C(6) pozīcijās, bet mainās atkarībā no donora vai akceptora aizvietotāja pie feniltriazola. Fotovadītspējas sliekšnis mainās gan atkarībā no aizvietotāju izvietouma, gan donorā vai akceptorā aizvietotāja klātbūtnes. Šīs vērtības ir izteikti augstākas 6-amino-2-triazolilpurīniem **29a-d** (3.07–3.45 eV), salīdzinot ar apgrieztajiem reģioizomēriem **28a-d** (2,75–2,95 eV).

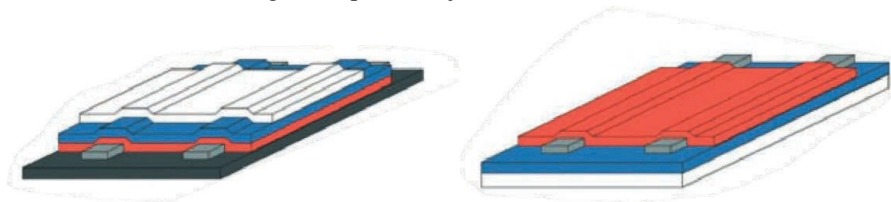
Šiem savienojumiem tika noteikti arī tripletu enerģijas līmeņi, kas ir svarīgi tādām potenciālam lietojumam kā OLED aktīvās matricas. Savienojumiem **28a-d** tripletu līmeņu vērtības ir 2,52–2,54 eV, savienojumiem **29a,b,d** – 2,87–2,95 eV, savienojumam **29c** – 2,75 eV. Savienojumu **29** īpašības ir atbilstošas teorētiskajam lietojumam aktīvo matricu materiālos zili fosforescējošiem emiteriem.

DFT aprēķini parādīja, ka neitrālu vai elektronakceptoru aizvietotāju gadījumā pie feniltriazola savienojumiem **28a,d** HOMO orbitāles ir centrētas uz purīna, LUMO ir centrētas uz feniltriazola, savukārt **29a,d** HOMO un LUMO orbitāles ir delokalizētas pa visu konjugēto

sistēmu. Šis izkārtojums liecina par izteiktāku “push-pull” raksturu savienojumiem **29a,d**, kā arī zemāku tieksmi ierosinātam stāvoklim relaksēties bez emisijas. Elektronodonoru aizvietotāju gadījumā pie triazola savienojumiem **28b,c** un **29b,c** HOMO orbitāles ir centrētas uz feniltriazola, LUMO orbitāles – uz purīna.

Purīna atvasinājumi **28a,d** un **29a,d** tika izmēģināti kā emiteri OLED, jo tie uzrādīja augstākos kvantu iznākumus. Savienojums **29b** tika izmēģināts kā aktīvo matricu materiāls OLED ar FLRpic emiteri, jo tam bija augstākā tripletu enerģija. Emiteru gadījumā netika novērota elektroluminescence, savukārt eksperimentā ar purīna atvasinājumu kā OLED aktīvās matricas materiālu, kāpinot spriegumu, ierīces efektivitāte strauji kritās, salīdzinot ar kontroleksperimentu, kurā aktīvā matrica ir polivinilkarbazols (PVK). Šos rezultātus var izskaidrot ar augstu strāvas blīvumu OLED, izmantojot purīna atvasinājumus iekārtā. Augsto lādiņu vadītspēju var izskaidrot ar iegūto atvasinājumu planāro struktūru un dipolo dabu, iegūtos savienojumus iespējams nākotnē izmantot kā organiskos lauka efekta tranzistorus.

Organisko lauka efekta tranzistoru izpēte ir pētījumu virziens, kas mēģina aizstāt neorganisko amorfo silīciju pusvadītājos. Izmantojot mazmolekulārus savienojumus vai polimērus, var iegūt ar šķīduma metodēm veidojamu lokanu elektroniku. Šādiem materiāliem viens no svarīgākajiem parametriem ir lādiņu vadītspēja, kas nodrošina energoefektivitāti, darbību ierīcēs ar zemu enerģijas padevi un stabilu ierīces temperatūru. Šādas ierīces var konstruēt divos veidos – ar aizvara elektrodu virs pārējiem slāņiem vai zem tiem (7. att.). Ja aizvara elektrods atrodas virs pārējiem slāņiem, tad kā pamatne tiek izmantots polimēra substrāts, pretējā gadījumā kā pamatne var kalpot aizvara elektrods. Pārējie struktūrelementi ir izteces un noteces elektrodi, organisks pusvadītājs un izolators.⁸³



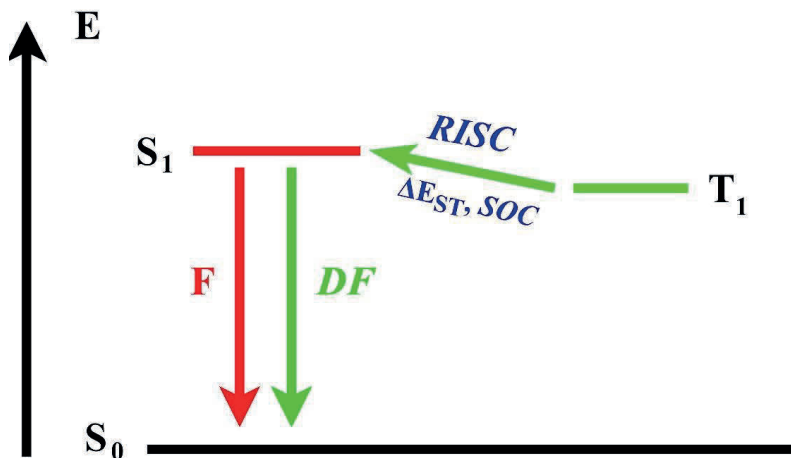
7. att. Organiskā lauka efekta tranzistoru shematiskais atspoguļojums ar aizvara elektrodu virspusē (pa kreisi) un apakšā (pa labi). Polimēra substrāts (melns), izteces un noteces elektrodi (pelēki), organisks pusvadītājs (oranžs), izolators (zils), aizvara elektrods (balts).⁸³

Oriģinālpublikācijas par šajā apakšnodalā aprakstītajiem pētījumiem – 2. un 4. pielikumā.

2.2. Termiski aktivēta aizkavētā fluorescence purīnu atvasinājumos

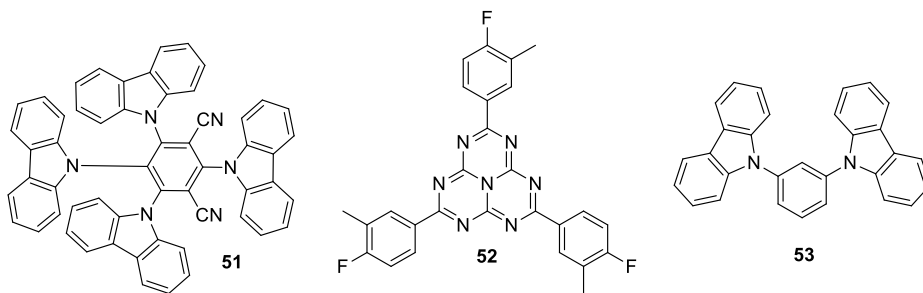
Sākotnējie OLED ar fluorescentiem emiteriem spēj lietderīgi izmantot tikai 25% pievadītās enerģijas, jo, izmantojot elektrību, tikai ceturtdaļa ierosināto molekulu ir singleta stāvoklī, kas ir spējīgas emitēt gaismu, savukārt pārējās ir tripleta stāvoklī, un enerģija netiek lietderīgi izmantota. Šo situāciju uzlaboja fosforescenti metālu kompleksi, kas spēj izmantot visu pievadīto enerģiju, taču šajos kompleksos tiek izmantoti dārgi un izsīkstoši pārejas metāli – visbiežāk irīdijs, dažkārt platīns, kuru lietojumu cenšas mazināt. Termiski aktivēta aizkavētā fluorescence (TADF) ir pētījumu joma, kas ir attīstījusies pēdējā desmitgadē un var potenciāli

aizstāt fosforescentus pārejas metālu kompleksus. *TADF* apskata savienojumus, kas spēj realizēt visu pievadīto enerģiju, izmantojot apgrieztu starpsistēmu pāreju (*RISC*), kurā ierosināta molekula pāriet no tripleta stāvokļa uz singletu. Šādā gadījumā molekulas, kas ir sākotnēji ierosinātas singleta stāvoklī, rada fluorescenci (*F*), savukārt molekulas no sākotnēja tripleta stāvokļa caur *RISC* nonāk singleta stāvoklī un veido aizkavēto fluorescenci (*DF*) (8. att.).⁸⁴



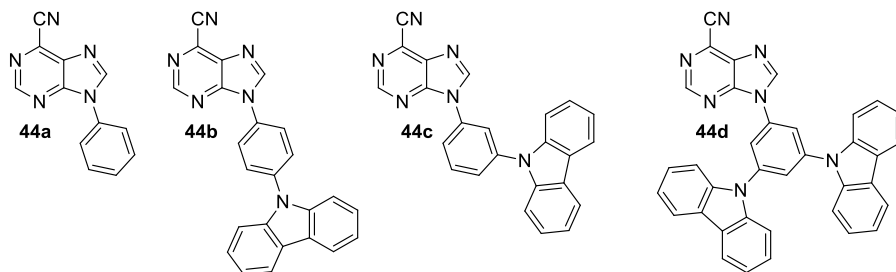
8. att. *TADF* emisijas shematisks atspoguļojums.

Lai *RISC* process varētu notikt, spina-orbītas sadarbības (*SOC*) vērtībai jābūt pēc iespējas augstākai, savukārt starpībai starp singleta un tripleta līmeņiem (ΔE_{ST}) ir jābūt pietiekami zelai. Augstāku *SOC* var sasniegt struktūrās, kas satur smagos atomus. Zemu ΔE_{ST} panāk, samazinot *HOMO* un *LUMO* orbitāļu pārklāšanos. Molekulās ar kovalenti saistītiem donoru-akceptoru pāriem to panāk ar stēriskiem traucējumiem, kas pārtrauc konjugāciju starp donoru un akceptoru. Cita alternatīva ir eksipleksu sistēmu izmantošana ar atsevišķām donora un akceptora komponentēm⁸⁴ (9. att.). Šādus savienojumus var modificēt, lai iegūtu vajadzīgās fizikālās īpašības, iekļaujot aktīvo komponenti polimēros vai dendrimēros, lai tos varētu izmantot *OLED* izgatavošanai ar šķīdumu metodi.⁸⁵ Purīna gredzenam ir raksturīgs ātrs starpsistēmu pārejas process⁷⁰ ar augstu tripletu kvantu iznākumu,⁶⁹ kas ir atbilstoši parametri *TADF* sistēmu izpētei. Karbazols ir plaši izmantots kā elektronu donors *TADF* emiteros un *OLED* aktīvās matricās, pateicoties tā augstajai stabilitātei, labai caurumu vadītspējai un tripleta enerģijas līmeņiem, kas ir augstāki nekā fluorēnam vai bifenilam.⁸⁶



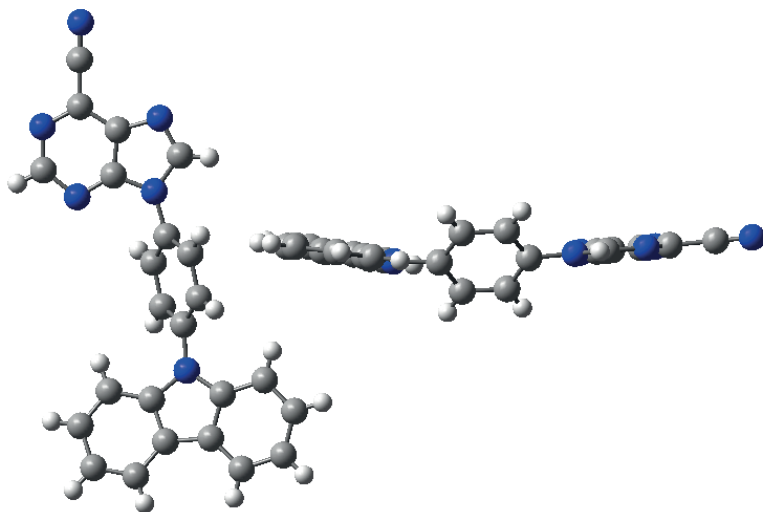
9. att. Stēriski traucētu savienojuma **51** un eksipleksu pāra **52** + **53** piemēri, kuriem ir iespējams *RISC*.^{84a}

Pētījumi tika veikti ar 6-ciano-9-fenilpurīnu (**24a**), jo cianogrupa samazina purīna elektronu afinitāti, savukārt fenilgrupa novērš *N*(9)-*N*(7) tautomerizāciju. Mērījumi savienojumam parādīja vāju fluorescenci, toties izteiktu fosforescenci pie 77 K temperatūras, kas liecina par tripleta stāvoklī esošu molekulu klātbūtni pietiekamā daudzumā, kas atbilst enerģijas līmeņu teorētiskajos aprēķinos atrastajam.



10. att. 6-Cianopurīna komponente **44a** un kovalenti saistītie konjugāti **44b-d**.

Savienojums **44a** tika izmēģināts eksipleksu sistēmā ar PVK un 9-fenilkarbazolu (9-PhCbz) šo donoru atbilstošo enerģijas līmeņu dēļ. Fiziskiem maisījumiem var rasties tehniskas problēmas ar molekulu sakārtojumu, kā rezultātā eksipleksu pāru veidošanās ir mazāk ticama. Alternatīva ir kovalenti saistīti eksipleksu pāri, kuros lādiņu pārnese process nevar notikt iekšmolekulāri. Tika iegūti savienojumi **44b-d** (10. att.), kuros cianopurīns un karbazols ir savienots caur benzola gredzenu, kas ir izgriezts ārpus plaknes. Stēriski traucēts aromātisks fragments traucē π -elektronu sistēmu konjugācijai, gan kopumā strādā kā donora-donora'-akceptora sistēma,⁸⁷ kas neļauj notikt iekšmolekulāram procesam. Iegūtā savienojuma **44b** rentgenstruktūra parāda, ka purīns un karbazols ir koplanāri, savukārt benzola gredzens ir par 50° izgriezts no plaknes (11. att.).



11. att. Savienojuma **44b** XRD struktūra divās projekcijās ar benzola gredzenu ārpus plaknes.

Nesaistītā purīna un karbazola maisījumam šķīdumā novēroja karbazola emisijas dzēšanu, kas liecina par ierosinātā stāvokļa pārneši no karbazola uz purīnu. Kovalenti saistītajiem **44b-d** istabas temperatūrā tika novērota vāja fluorescence, bet 77 K temperatūrā savienojumiem **44c,d** fosforescence ir vairākas reizes intensīvāka par fluorescenci, kas liecina par starpmolekulāru procesu. Savukārt iekšmolekulāro procesu nomāc izjauktā konjugācija. Šādu novērojumu pamato arī absorbcijas spektri, kas kovalenti saistītajiem savienojumiem ir veidoti no savienojuma **44a** un karbazola komponentešu summas bez papildu absorbcijas joslas kopējai sistēmai. Savienojumam **44b** 77 K tika novērota salīdzināmas intensitātes fluorescence un fosforescence, kas liecina par paaugstinātu iekšmolekulārā procesa varbūtību.

Mērījumi plānā kārtiņā (5. tab.) parādīja, ka emisija notiek no eksipleksiem 473–528 nm reģionā ar kvantu iznākumu līdz pat 41% un skābekļa klātbūtnē tiek novērota emisijas dzēšana. Temperatūras pazemināšana diapazonā 300–77 K veicina kvantu iznākuma pieaugumu lielākajā diapazona daļā. Šis novērojums ir pretrunā ar sagaidāmo rezultātu *TADF*, taču tika izskaidrots ar tripleta stāvokļa paaugstinātu stabilitāti zemās temperatūrās, kas ir svarīgi ierosinātā stāvokļa relaksācijā. Šī sakarība nav lineāra, un *TADF* efekts tika novērots ar kvantu iznākuma lokālu maksimumu 100–180 K. Fotoluminescence sastāv no vairākām dažāda ilguma komponentēm, kas ir raksturīgi eksipleksu sistēmām. Ātrākā komponente paraugos ir 31–55 ns, kas ir lēnāk nekā tipiska fluorescence, tātad tika novērota aizkavēta emisija. Zemās temperatūrās ātrākā komponente tiek ietekmēta maz, savukārt nākamā komponente tiek paildzināta apmēram par 80 ns, kas ir raksturīgi *TADF*. Ātrākā un lēnākā komponente veidojas pēc dažādiem mehānismiem, kas ir sagaidāms eksipleksu sistēmās, jo attālums starp donoro un akceptoro komponenti ir mainīgs. Divkomponentu sistēmās attiecību starp lēnāko un ātrāko komponenti iespējams ietekmēt, izmainot donora-akceptora daudzuma attiecību. Eksperimenti ar **44c** polimetilmetakrilāta matricā dažādās koncentrācijas parādīja emisijas nobīdi uz zilo reģionu un kvantu iznākuma samazināšanos, pieaugot **44c** atšķaidījumam.

Ekspleksu sistēmu fotofizikālās īpašības plānā kārtiņā

Nr.	Sistēma	λ_{FL} , (nm) ^a	Φ_{FL}	t , (ns)	t , (%) ^b	E_S , (eV) ^c	E_T , (eV) ^d	ΔE_{ST} , (eV) ^e
1.	44a/ 9-PhCbz (1:1)	473	0,25	49	21	2,98	2,95	0,03
				137	56			
				682	16			
2.	44a/ PVK (1:1)	528	0,08	31	12	2,81	2,95	-0,14
				140	56			
				692	32			
3.	44b	501	0,17	34	21	2,97	2,92	0,05
				149	79			
4.	44c	502	0,41	54	39	2,82	2,94	-0,12
				246	61			
5.	44d	497	0,13	55	27	2,85	2,94	-0,09
				183	73			

^a Emisijas maksimums.^b Fotoluminescences komponentu procentuāls sadalījums.^c Fluorescences aktivācijas enerģija istabas temperatūrā.^d Fosforescences aktivācijas enerģija 77 K.^e $\Delta E_{ST} = E_S - E_T$.

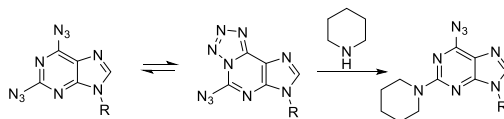
Kovalenti saistītām *TADF* molekulām var būt dažādi emisijas mehānismi atkarībā no cietās fāzes morfoloģijas.⁸⁸ Mērījumos ar savienojumu **44c** tika noskaidrots, ka amorfā fāzē notiek iepriekš apskatītā *TADF* emisija, savukārt kristāliskā fāzē notiek fluorescence ar emisijas maksimumu 471 nm, kvantu iznākumu 52%. Emisijas mehānisma izmaiņa kristāliskā fāzē tiek skaidrota ar stiprāku donora-akceptora konjugāciju, ko veicina konformācijas fiksēšana kristāliskajā režģī.

Iegūtie purīna atvasinājumi ir atbilstoši *OLED* aktīvās matricas lomai, jo to fotoluminescence dzēšas, pieaugot temperatūrai. *OLED* izmēģinājumi tika veikti ar savienojumu **44d**, jo tas uzrādīja labāko lādiņu mobilitāti. Tika iegūts *OLED* ar zaļo *TADF* DACIPN emiteri ar **44d** kā aktīvo matricu ar maksimālo ārējo kvantu iznākumu 11,6% un spožumu virs 50000 cd/m². Izmantojot zemu emitera koncentrāciju (5%), tika novērota nepilnīga enerģijas pārnese uz emiteri. *OLED* ar aktīvo matricu **44d** parādīja augstākus ārējos kvantu iznākumus nekā iepriekš publicētos rezultātos ar zināmām aktīvām matricām.⁸⁹

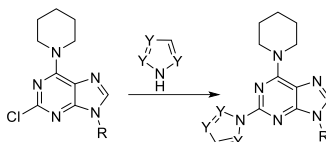
Oriģinālpublikācija par šajā apakšnodaļā aprakstītajiem pētījumiem – 3. pielikumā.

SECINĀJUMI

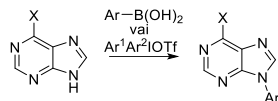
1. Izmantojot azīda-tetrazola līdzsvaru, pie 2,6-diazidopurīna mazāk reaģētspējīgā atoma C(2) pozīcijā ir iespējams veikt S_NAr reakciju ar amīniem.



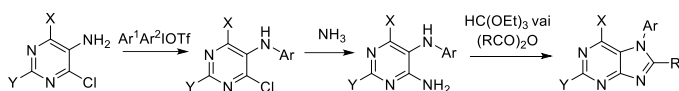
2. Trifenilmetilgrupas saturošu aizvietotāju izmantošana veicina amorfas īpašības savienojumiem un ļauj izveidot purīnu atvasinājumu paraugus amorfās plānās kārtiņās, izmantojot savienojuma šķīdumu.
3. Imidazolu, 1-1*H*-1,2,4-triazolu, 1-1*H*-1,2,3-triazolu un 2-2*H*-1,2,3-triazolu var ievadīt pie purīna atoma C(2) pozīcijā, izmantojot S_NAr reakciju 160 °C temperatūrā.



4. Aromātiskos aizvietotājus var ievadīt pie purīna slāpekļa atoma N(9) pozīcijā, izmantojot diariljodānus vai Čana–Lama reakcijas apstākļus.



5. N(7) Arilpurīnus ar augstiem iznākumiem var iegūt no aizvietotiem 5-aminopirimidīniem *de novo* sintēzē.



6. 2/6-Amino-2/6-azolilpurīni, atkarībā no aizvietotāju izvietouma C(2) un C(6) pozīcijās, fluorescē ar emisijas maksimumu ap 390 nm vai 450 nm. Kvantu iznākumi sasniedz 91% šķīdumā un 45% plānā kārtiņā. Šādiem savienojumiem ir potenciāls lietojums kā organiskiem lauka efekta tranzistoriem.
7. Gan kovalenti saistītiem purīna-karbazola eksipleksiem, gan to analoģu maisījumiem piemīt *TADF* īpašības. Šādi savienojumi un to maisījumi izrāda eksipleksiem raksturīgu dažāda ilguma emisiju ar maksimumu ap 500 nm. Emisijas efektivitāti dažādās temperatūrās nosaka tripleta stāvokļa stabilitāte un *TADF* efekts. Kvantu iznākumi galaproduktos sasniedz 41% plānā kārtiņā. Šādiem savienojumiem ir potenciāls lietojums kā aktīvām matricām *OLED*.

LITERATŪRAS SARAKSTS

1. Seley-Radtke, K. L.; Yates, M. K. *Antiviral Res.* **2018**, *154*, 66.
2. Saito, Y.; Hudson, R. H. E. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2018**, *36*, 48.
3. Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
4. Jou, J.-H.; Kumar, S.; Jou, Y. C. In *Disruptive characteristics and lifetime issues of OLEDs*, Buckley, A., Ed.; Woodhead Publishing, United Kingdom, 2013; pp. 410–442.
5. (a) Jou, J.-H.; Sahoo, S.; Dubey, D. K.; Yadav, R. A. K.; Swayamprabha, S. S.; Chavhan, S. D. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 11492. (b) Chen, H.-W.; Lee, J.-H.; Lin, B.-Y.; Chen, S.; Wu, S. T. *Light Sci. Appl.* **2018**, *7*, 17168.
6. Collier, G. S.; Brown, L. A.; Boone, E. S.; Kaushal, M.; Ericson, M. N.; Walter, M. G.; Long, B. K.; Kilbey II, S. M. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 6891.
7. (a) Butler, R. S.; Cohn, P.; Tenzel, P.; Abboud, K. A.; Castellano, R. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 623. (b) Yang, Y.; Cohn, P.; Dyer, A. L.; Eom, S.-H.; Reynolds, J. R.; Castellano, R. K.; Xue, J. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3580. (c) Yang, Y.; Cohn, P.; Eom, S.-H.; Abboud, K. A.; Castellano, R. K.; Xue, J. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 2867.
8. Lorenzo-Aparicio, C.; Gallego, M. R.; de Arellano, C. R.; Sierra, M. A. *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 5138.
9. (a) Wang, Z.; Yao, J.; Zhan, L.; Gong, S.; Ma, D.; Yang, C. *Dyes Pigm.* **2020**, *180*, 108437. (b) Wu, Y.; Zhang, Y.; Ran, C.; Lan, J.; Bin, Z.; You, J. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 3839.
10. Rosemeyer, H. *Chem. Biodivers.* **2004**, *1*, 361.
11. Cīrule, D.; Ozols, K.; Platnieks, O.; Bizdēna, Ē.; Māliņa, I.; Turks, M. *Tetrahedron* **2016**, *72*, 4177.
12. Singh, B.; Diaz-Gonzalez, R.; Ceballos-Perez, G.; Rojas-Barros, D. I.; Gunaganti, N.; Gillingwater, K.; Martinez-Martinez, M. S.; Manzano, P.; Navarro, M.; Pollastri, M. P. *J. Med. Chem.* **2020**, *63*, 9912.
13. Malínková, V.; Řezníčková, E.; Jorda, R.; Gucký, T.; Kryštof, V. *Bioorg. Med. Chem.* **2017**, *25*, 6523.
14. Novosjolova, I.; Bizdēna, Ē.; Turks, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *2015*, 3629.
15. Zaķis, J. M.; Ozols, K.; Novosjolova, I.; Vilšķērsts, R.; Mishnev, A.; Turks, M. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 4753.
16. Kania, J.; Gundersen, L.-L. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 2008.
17. Guo, H.-M.; Xin, P.-Y.; Niu, H.-Y.; Wang, D.-C.; Jiang, Y.; Qu, G.-R. *Green Chem.* **2010**, *12*, 2131.
18. Qu, G.-R.; Mao, Z.-J.; Niu, H.-Y.; Wang, D.-C.; Xia, C.; Guo, H.-M. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1745.
19. Parmar, U.; Somvanshi, D.; Kori, S.; Desai, A. A.; Dandela, R.; Maity, D. K.; Kapdi, A. R. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 8900.
20. Frieden, M.; Aviñó, A.; Eritja, R. *Nucleosides Nucleotides Nucleic Acids* **2003**, *22*, 193.
21. Cīrule, D.; Novosjolova, I.; Bizdēna, Ē.; Turks, M.; Beilstein *J. Org. Chem.* **2021**, *17*, 410.
22. (a) Hocek, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *2003*, 245. (b) Čerňa, I.; Pohl, R.; Klepetářová, B.; Hocek, M. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 9048. (c) Liu, J.; Robins, M. J. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3421.

23. Wang, D.-C.; Niu, H.-Y.; Qu, G.-R.; Liang, L.; Wei, X.-J.; Zhang, Y.; Guo, H. M. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 7663.
24. Bhanu Prasad, A. S.; Stevenson, T. M.; Citineni, J. R.; Nyzam, V.; Knochel, P. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 7237.
25. Elzein, E.; Palle, V.; Wu, Y.; Maa, T.; Zeng, D.; Zablocki, J. *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 4766.
26. Hocek, M.; Pohl, R.; Císařová, I. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *2005*, 3026.
27. Šišuljins, A.; Bucevičius, J.; Tseng, Y.-T.; Novosjolova, I.; Traskovskis, K.; Bizdēna, Ē.; Chang, H.-T.; Tumkevičius, S.; Turks, M. *Beilstein J. Org. Chem.* **2019**, *15*, 474.
28. Mahajan, T. R.; Ytre-Arne, M. E.; Strøm-Andersen, P.; Dalhus, B.; Gundersen, L.-L. *Molecules*, **2015**, *20*, 15944.
29. (a) Niu, H.-Y.; Xia, C.; Qu, G.-R.; Zhang, Q.; Jiang, Y.; Mao, R.-Z.; Li, D.-Y.; Guo, H.-M. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 5039. (b) Csenki, J. T.; Mészáros, Á.; Gonda, Z.; Novák, Z. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 15638.
30. Abdoli, M.; Mirjafary, Z.; Saeidian, H.; Kakanejadifard, A. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 44371.
31. Traskovskis, K.; Mihailovs, I.; Tokmakovs, A.; Jurgis, A.; Kokars, V.; Rutkis, M. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 11268.
32. Tobrman, T.; Štěpnička, P.; Císařová, I.; Dvořák, D. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008*, 2167.
33. Tobrman, T.; Dvořák, D. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2007**, *72*, 1365.
34. Isobe, Y.; Kurimoto, A.; Tobe, M.; Hashimoto, K.; Nakamura, T.; Norimura, K.; Ogita, H.; Takaku, H. *J. Med. Chem.* **2006**, *49*, 2088.
35. Carrera, D.; Angelaud, R.; Sheng, P.; Safina, B.; Li, J. *Org. Process Res. Dev.* **2013**, *17*, 138.
36. Kurimoto, A.; Ogino, T.; Ichii, S.; Isobe, Y.; Tobe, M.; Ogita, H.; Takaku, H.; Sajiki, H.; Hirota, K.; Kawakami, H. *Bioorg. Med. Chem.* **2004**, *12*, 1091.
37. Crestey, F.; Zimdars, S.; Knochel, P. *Synthesis* **2013**, *45*, 3029.
38. Stokes, S. S.; Huynh, H.; Gowravaram, M.; Albert, R.; Cavero-Tomas, M.; Chen, B.; Harang, J.; Loch III, J. T.; Lu, M.; Mullen, G. B.; Zhao, S.; Liu, C.-F.; Mills, S. D. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2011**, *21*, 4556.
39. Pohl, R.; Hocek, M. *Synthesis* **2004**, *17*, 2869.
40. Hocek, M.; Votruba, I.; Dvořáková, H. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 607.
41. Nicolaou, K. C.; Ellery, S. P.; Rivas, F.; Saye, K.; Rogers, E.; Workinger, T. J.; Schallenberger, M.; Tawatao, R.; Montero, A.; Hessell, A.; Romesberg, F.; Carson, D.; Burton, D. *Bioorg. Med. Chem.* **2011**, *19*, 5648.
42. Havelková, M.; Dvořák, D.; Hocek, M. *Synthesis*, **2001**, *11*, 1704.
43. Costanzi, S.; Tikhonova, I. G.; Ohno, M.; Roh, E. J.; Joshi, B. V.; Colson, A.-O.; Houston, D.; Maddileti, S.; Harden, T. K.; Jacobson, K. A. *J. Med. Chem.* **2007**, *50*, 3229.
44. Ibrahim, N.; Chevot, F.; Legraverend, M. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 305.
45. Langli, G.; Gundersen, L.-L.; Rise, F. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5625.
46. Borrmann, T.; Abdelrahman, A.; Volpini, R.; Lambertucci, Alksnis, E.; Gorzalka, S.; Knospe, M.; Schiedel, A. C.; Cristalli, G.; Müller, C. E. *J. Med. Chem.* **2009**, *52*, 5974.

47. (a) Laufer, S. A.; Domeyer, D. M.; Scior, T. R. F.; Albrecht, W.; Hauser, D. R. J. *J. Med. Chem.* **2005**, *48*, 710. (b) Bilbao, N.; Vázquez-González, V.; Aranda, M. T.; González-Rodríguez, D. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *2015*, 7160.
48. Mahajan, T. R.; Gundersen, L.-L. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 5899.
49. Liang, Y.; Wnuk, S. F. *Molecules*, **2015**, *20*, 4874.
50. Amblard, F.; Nolan, S. P.; Gillaizeau, I.; Agrofoglio, L. A. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 9177.
51. Zhou, P.; Xie, M.-S.; Qu, G.-R.; Li, R.-L.; Guo, H.-M. *Asian J. Org. Chem.* **2016**, *5*, 1100.
52. Horhota, A. T.; Szostak, J. W.; McLaughlin, L. W. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5345.
53. Larsen, A. F.; Ulven, T. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4997.
54. Khalafi-Nezhad, A.; Zare, A.; Parhami, A.; Navid, M.; Rad, S.; Nejabat, G. R. *Can. J. Chem.* **2006**, *84*, 979.
55. Chen, S.; Graceffa, R. F.; Boezio, A. A. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 16.
56. (a) Kotek, V.; Chudíková, N.; Tobrman, T.; Dvořák, D. *Org. Lett.* **2010**, *24*, 5724. (b) Kotek, V.; Tobrman, T.; Dvořák, D. *Synthesis*, **2012**, *44*, 610. (c) Aarhus, T. I.; Fritze, U. F.; Hennum, M.; Gundersen, L.-L. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 5748.
57. Keder, R.; Dvořáková, H.; Dvořák, D. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 1522.
58. (a) Hirota, K.; Kazaoka, K.; Niimoto, I.; Sajiki, H. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 1354. (b) Biagi, G.; Giorgi, I.; Livi, O.; Pacchini, F.; Salerni, O. L.; Scartoni, V. *J. Heterocycl. Chem.* **2005**, *42*, 743. (c) Guchhait, S. K.; Chaudhary, V. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 6694. (d) Bollier, M.; Klupsch, F.; Six, P.; Dubuquoy, L.; Azaroual, N.; Millet, R.; Leleu-Chavain, N. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 422. (e) Tber, Z.; Biteau, N. G.; Agrofoglio, L.; Cros, J.; Goffinont, S.; Castaing, B.; Nicolas, C.; Roy, V. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, *2019*, 5756.
59. (a) Liu, J.; Dang, Q.; Wei, Z.; Shi, F.; Bai, X. *J. Comb. Chem.* **2006**, *8*, 410. (b) Chorvat, R. J.; Bakthavatchalam, R.; Beck, J. P.; Gilligan, P. J.; Wilde, R. G.; Cocuzza, A. J.; Hobbs, F. W.; Cheeseman, R. S.; Curry, M.; Rescinito, J. P.; Krenitsky, P.; Chidester, D.; Yarem, J. A.; Klaczkiwicz, J. D.; Hodge, C. N.; Aldrich, P. E.; Wasserman, Z. R.; Fernandez, C. H.; Zaczek, R.; Fitzgerald, L. W.; Huang, S.-M.; Shen, H. L.; Wong, N.; Chien, B. M.; Quon, C. Y.; Arvanitis, A. *J. Med. Chem.* **1999**, *42*, 833. (c) Gordon, M. R.; Lindell, S. D.; Richards, D. *Synlett* **2018**, *29*, 473. (d) Zelli, R.; Zeinyeh, W.; Haudecouer, R.; Alliot, J.; Boucherle, B.; Callebaut, I.; Décout, J.-L. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 6360.
60. (a) Novosjolova, I.; Bizdēna, Ē.; Turks, M. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 6557. (b) Novosjolova, I.; Bizdēna, Ē.; Turks, M. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2015**, *190*, 1236.
61. Traskovskis, K.; Rudušs, A.; Kokars, V.; Mihailovs, I.; Lesina, N.; Vembris, A. *New J. Chem.* **2019**, *43*, 37.
62. Satoh, Y.; Marcopulos, N. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 1759.
63. Kim, S. H.; Jang, J.; Lee, J. Y. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 223505.
64. Hong, G.; Gan, X.; Leonhardt, C.; Zhang, Z.; Seibert, J.; Busch, J. M.; Bräse, S. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2005630.
65. Miyashita, A.; Suzuki, Y.; Ohta, K.; Higashino, T. *Heterocycles* **1994**, *39*, 345.

66. Matsuzaki, K.; Okuyama, K.; Tokunaga, E.; Saito, N.; Shiro, M.; Shibata, N. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3038.
67. Šála, M.; Kögler, M.; Plačková, P.; Mejdrová, I.; Hřebabeký, H.; Procházková, E.; Strunin, D.; Lee, G.; Birkus, G.; Weber, J.; Mertlíková-Kaiserová, H.; Nencka, R. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2016**, *26*, 2706.
68. Arce, R.; Quiñones, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8218.
69. Murgida, D. H.; Bilmes, G. M.; Erra-Balsells, R. *Photochem. Photobiol.* **1996**, *64*, 777.
70. Crespo-Hernández, C. E.; Martínez-Fernández, L.; Rauer, C.; Reichardt, C.; Mai, S.; Pollum, M.; Marquetand, P.; González, L.; Corral, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4368.
71. Gomez, E. F.; Venkatraman, V.; Grote, J. G.; Steckl, A. J. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 7552.
72. (a) Wei, Q.; Fei, N.; Islam, A.; Lei, T.; Hong, L.; Peng, R.; Fan, X.; Chen, L.; Gao, P.; Ge, Z. *Adv. Optical Mater.* **2018**, *6*, 1800512. (b) Geffroy, B.; le Roy, P.; Prat, C. *Polym. Int.* **2006**, *55*, 572.
73. Negi, S.; Mittal, P.; Kumar, B. *Microsyst. Technol.* **2018**, *24*, 4981.
74. Godumala, M.; Choi, S.; Cho, M. J.; Choi, D. H. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 2172.
75. (a) Jovaisaite, J.; Čiřule, D.; Jeminejs, A.; Novosjolova, I.; Turks, M.; Baronas, P.; Komskis, R.; Tumkevicius, S.; Jonusauskas, G.; Jursenas, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 26502. (b) Xu, H.; Chen, W.; Ju, L.; Lu, H. *Spectrochim. Acta A* **2021**, *247*, 119074.
76. Wang, H.-Y.; Yu, K.-K.; Tan, C.-Y.; Li, K.; Liu, Y.-H.; Shi, L.; Lu, K.; Yu, X.-Y. *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 2864.
77. (a) Cocca, L. H. Z.; Abegao, L. M. G.; Sciuti, L. F.; Vabre, R.; Siqueira, J. P.; Kamada, K.; Mendonça, C. R.; Piguel, S.; De Boni, L. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 12617. (b) Venkatesh, V.; Shukla, A.; Sivakumar, S.; Verma, S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 2185.
78. Patrizi, B.; Cozza, C.; Pietropaolo, A.; Foggi, P.; de Cumis, M. S. *Molecules*, **2020**, *25*, 430.
79. Sasaki, S.; Drummen, G. P. C.; Konishi, G. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 2731.
80. Patrizi, B.; Iagatti, A.; Abbondanza, L.; Bussotti, L.; Zanardi, S.; Salvalaggio, M.; Fusco, R.; Foggi, P. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 5840.
81. Verbitskiy, E. V.; Rusinov, G. L.; Chupakhin, O. N.; Charushin, V. N. *Dyes Pigm.* **2020**, *180*, 108414.
82. Reichardt, C.; *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319.
83. (a) Allard, S.; Forster, M.; Souharce, B.; Thiem, H.; Scherf, U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4070. (b) Wang, C.; Zhang, X.; Dong, H.; Chen, X.; Hu, W. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 2000955.
84. (a) Yang, Z.; Mao, Z.; Xie, Z.; Zhang, Y.; Liu, S.; Zhao, J.; Xu, J.; Chi, Z.; Aldred, M. P. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 915. (b) Chen, X.-K.; Kim, D.; Brédas, J.-L. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2215.
85. Huang, T.; Jiang, W.; Duan, L. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 5577.
86. Wex, B.; Kaafarani, B. R. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 8622.
87. Auffray, M.; Balijapalli, U.; Ribierre, J.-C.; Tsuchiya, Y.; Adachi, C. *Chem. Lett.* **2020**, *49*, 932.
88. Zhang, D.-D.; Suzuki, K.; Song, X.-Z.; Wada, Y.; Kubo, S.; Duan, L.; Kaji, H. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 7192.

89. Skuodis, E.; Bezvikonnyi, O.; Tomkeviciene, A.; Volyniuk, D.; Mimaite, V.; Lazauskas, A.; Bucinskas, A.; Keruckiene, R.; Sini, G.; Grazulevicius, J. V. *Org. Electron.* **2018**, *63*, 29.

DOCTORAL THESIS PROPOSED TO RIGA TECHNICAL UNIVERSITY FOR THE PROMOTION TO THE SCIENTIFIC DEGREE OF DOCTOR OF SCIENCE

To be granted the scientific degree of Doctor of Science (Ph. D.), the present Doctoral Thesis has been submitted for the defence at the open meeting of RTU Promotion Council on May 29, 2023 at the Faculty of Materials Science and Applied Chemistry of Riga Technical University, 3 Paula Valdena Street, Room 272 with online participation option at zoom link <https://rtucloud1.zoom.us/j/9352086644>.

OFFICIAL REVIEWERS

Dr. chem. Edgars Sūna,
University of Latvia, Latvia

Dr. chem. Pāvels Arsenjans,
Latvian Institute of Organic Synthesis, Latvia

Dr. Jørn H. Hansen,
The Arctic University of Norway, Norway

DECLARATION OF ACADEMIC INTEGRITY

I hereby declare that the Doctoral Thesis submitted for the review to Riga Technical University for the promotion to the scientific degree of Doctor of Science (Ph. D.) is my own. I confirm that this Doctoral Thesis had not been submitted to any other university for the promotion to a scientific degree.

Armands Sebris
(signature)

Date

The Doctoral Thesis has been prepared as a collection of thematically related scientific publications complemented by summaries in both Latvian and English. The Doctoral Thesis unites four scientific publications and one review. The scientific publications have been written in English, with the total volume of 149 pages, including supplementary data.

CONTENTS

GENERAL OVERVIEW OF THE THESIS	44
Introduction	44
Aims and objectives	46
Scientific novelty and main results	46
Structure and volume of the Thesis	46
Publications and approbation of the Thesis	47
MAIN RESULTS OF THE THESIS	50
1. Introduction of substituents in the purine ring	50
1.1. Selectivity control of purine reactions using azide-tetrazole equilibrium	53
1.2. Functionalization of purine with azoles at <i>C</i> (2) or <i>C</i> (6) positions	55
1.3. Introduction of aromatic substituents at purine <i>N</i> (9) or <i>N</i> (7) positions	58
2. Photophysical properties and applications of purine derivatives	63
2.1. Photophysical properties of fluorescent purine derivatives	65
2.2. Thermally activated delayed fluorescence in purine derivatives	69
CONCLUSIONS	74
REFERENCES	75

GENERAL OVERVIEW OF THE THESIS

Introduction

The modification of purine ring has been studied extensively, since these compounds are a class of privileged structures in medicinal chemistry.¹ Most purine derivatives exhibit not only biological activity, but in several cases also fluorescence, which is commonly used for cell visualization in biological studies.² Such derivatives have to be soluble in water and have low cytotoxicity. That may be achieved with respective functional groups such as amino or hydroxyl groups or ribosylfragment on the purine cycle. On the other hand, the use of purine derivatives in optoelectronics has been studied to a lesser extent. In the development of optical materials, the most important aspects are high emission efficiency, stability of the used compounds and low costs. By introducing functional groups, which are commonly used in optoelectronics, such as carbazole, thiophene or cyano group, in the purine cycle, compounds with adequate properties for applications in organic light-emitting diodes (OLED) could be obtained.

Since the first OLED design was proposed in 1987,³ extensive research has been conducted to obtain highly efficient white or red, green and blue diodes for production of displays. Compared to currently widespread liquid crystal displays (LCD), OLED offers several advantages: higher energy efficiency, bigger color rendering and spectral similarity index values, higher contrast, and a thin and lightweight design, which enables creation of flexible displays. OLED also emits a more natural color range, which is an advantage both aesthetically and healthwise.⁴ The main disadvantages of OLED are higher costs, shorter lifespans, especially for blue color, and degradation upon contact with oxygen. A way to reduce costs is the use of materials that enable OLED production via solution method, which is cheaper than using vacuum.⁵ Introduction of amorphousing groups into the purine structure will open the possibility of creating thin layer films via the solution method.

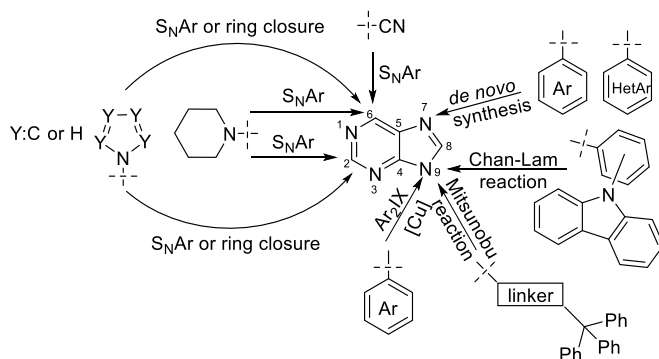
Current research in optoelectronics contains examples regarding the use of purine derivatives as sensors,⁶ fluorescent,⁷ phosphorescent,⁸ or thermally activated delayed fluorescence (TADF)⁹ emitters. The devices obtained in the aforementioned studies⁶⁻⁹ have inferior properties to those of the corresponding commercial products. Based on the sparsity of research, knowledge in this field should be expanded, new structures with electron donors and acceptors should be designed, new methods should be developed or known approaches for compound preparation should be adapted, using the widely occurring purine heterocycle as a basis.

There are methods described in literature for the introduction of substituents at the C(2), C(6) and C(8) positions of the purine ring atoms using nucleophilic aromatic substitution (S_NAr)¹¹⁻²¹ and transition metal catalyzed cross-coupling reactions.²²⁻²⁶ Introduction of many electron donors and acceptors of our interest has not been described, requiring adaptation of known methods or development of new ones. If the required substituent cannot be introduced directly, in some cases it is possible to construct it using functional group transformations, such as the formation of 1,2,3-triazole in a copper catalyzed azide-alkyne dipolar cycloaddition (CuAAC) reaction.²¹

The atoms at C(2), C(6) and C(8) positions are not symmetrical in the purine cycle and each position has a characteristic higher or lower reactivity. Differences in the arrangement of substituents often have an effect on the absorption and emission wavelengths and efficiency, so it is necessary to obtain variously substituted purine derivatives to find compounds with the best properties. In order to prepare compounds that cannot be obtained using the usual purine regioselectivity, we need to develop methods for reversing the selectivity. One way to achieve this is via azide-tetrazole equilibrium, that enables substitution at the atom in C(2) position.²⁷

Methods for functionalizing purine nitrogen atoms N(9) and N(7) with aliphatic and aromatic substituents are known in the literature, usually the nitrogen atom in the N(9) position is more reactive. Aliphatic substituents can be introduced using alkyl halides or the Mitsunobu reaction,²⁸ while aromatic substituents can be introduced by a copper catalyzed cross-coupling reaction with diaryliodonanes²⁹ or Chan–Lam cross-coupling reaction.³⁰ We need to adapt these methods to introduce the substituents we are interested in – carbazole-containing, electron-rich systems and structures containing a triphenylmethyl group, which would contribute to the amorphous properties of the compounds.³¹

Not all desired transformations can be realized with a closed purine ring. If another purine position is far more reactive, or the transformation cannot be performed due to steric hindrance, it can be attempted by *de novo* synthesis. This approach enables introduction of the required substituents on the pyrimidine or imidazole followed by closing of the purine ring. Use of *de novo* synthesis and closing the imidazole ring on a previously modified pyrimidine opens a synthetic route for introduction of aromatic substituents at the less reactive nitrogen atom at the N(7) position (Scheme 1).



Scheme 1. Purine cycle numbering and the desired reactions.

During the preparation of Doctoral Thesis, purposefully functionalized luminescent purine derivatives with amorphous groups were obtained, for which the potential applications in OLED devices were researched. TADF properties and potential application in OLED devices were tested for purine-carbazole conjugates. New synthetic routes for the preparation of specifically functionalized N(9)-arylpurines, N(9)-alkylpurines, and azolypurines were developed. A new synthetic route to N(7)-arylpurines was developed, employing *de novo* synthesis.

Aims and objectives

The aim of the Thesis was the synthesis of new purine derivatives to obtain compounds with amorphous properties, high emission efficiency, and corresponding physical properties for potential application in the development of OLEDs.

The following tasks were defined:

1. To develop purine reactions that enable the introduction of electron donating and accepting functional groups at the appropriate purine ring atoms:
 - to search for new synthetic routes for purine functionalization using the equilibrium of 2,6-diazidopurine azide-tetrazole tautomeric forms;
 - to find reaction conditions for the introduction of substituted and unsubstituted azoles at the C(2) and C(6) positions of purine;
 - to develop reaction conditions for introduction of various aryl substituents at the N(9) and N(7) positions of purine.
2. To create purine derivatives with application in optoelectronics for the development of OLEDs:
 - to obtain amorphous, fluorescent purine derivatives and determine their photophysical properties;
 - to synthesize purine derivatives exhibiting thermally activated delayed fluorescence.

Scientific novelty and main results

During the course of Doctoral Thesis, new organic synthesis methods for the introduction of azole substituents into the purine ring as well as for the preparation of N(7) arylpurines by *de novo* synthesis from the substituted pyrimidines were developed. Synthesis methods with altered regioselectivity at purine C(2) and C(6) positions were developed by influencing the equilibrium of azide-tetrazole tautomeric forms of 2,6-diazidopurine. A new structural design was developed for intramolecular push-pull fluorescent purines and sterically hindered purine-carbazole conjugates. New synthetic methods were developed for the synthesis of such compounds. Push-pull type purine derivatives exhibit fluorescence and can potentially be used as organic field effect transistors. Purine-carbazole conjugates and a mixture of purine and carbazole derivatives in solid state forms exciplexes exhibiting thermally activated delayed fluorescence. These compounds can potentially be used as host materials in OLEDs.

Structure and volume of the Thesis

The Doctoral Thesis has been prepared as a set of thematically related scientific publications, dedicated to purine derivatives with applications in materials science to solve problems in optoelectronics. The Thesis unites four original research publications in the SCI journals and one review.

Publications and approbation of the Thesis

The results of the Thesis have been reported in four scientific publications. One review has been published. The main results have been presented at 13 conferences.

Scientific publications:

1. **Sebris, A.**; Novosjolova, I.; Turks, M. Synthesis of 7-Arylpurines from Substituted Pyrimidines. *Synthesis* **2022**, 54, 5529. doi: 10.1055/a-1898-9675
2. **Sebris, A.**; Novosjolova, I.; Traskovskis, K.; Kokars, V.; Tetervenoka, N.; Vembris, A.; Turks, M. Photophysical and Electrical Properties of Highly Luminescent 2/6-Triazolyl-Substituted Push–Pull Purines. *ACS Omega* **2022**, 7, 5242. doi: 10.1021/acsomega.1c06359
3. Traskovskis, K.; **Sebris, A.**; Novosjolova, I.; Turks, M. Guzauskas, M.; Volyniuk, D.; Bezvikonnyi, O.; Grazulevicius, J.; Mishnev, A.; Grzibovskis, R.; Vembris, A. All-organic Fast Intersystem Crossing Assisted Exciplexes Exhibiting Sub-Microsecond Thermally Activated Delayed Fluorescence. *J. Mater. Chem. C* **2021**, 9, 4532. doi: 10.1039/D0TC05099G
4. **Sebris, A.**; Traskovskis, K.; Novosjolova, I.; Turks, M. Synthesis and Photophysical Properties of 2-Azoly-6-piperidinylpurines. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2021**, 57, 560. doi: 10.1007/s10593-021-02943-1
5. **Sebris, A.**; Turks, M. Recent Investigations and Applications of Azidoazomethine-Tetrazole Tautomeric Equilibrium. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2019**, 55, 1041. doi: 10.1007/s10593-019-02574-7

Results of the Thesis were presented at the following conferences:

1. **Sebris, A.**; Novosjolova, I.; Turks, M. New Synthetic Pathway to 7-Arylpurines. In: *Balticum Organicum Syntheticum 2022: Program and Abstract Book*, Lithuania, Vilnius, 3–6 July 2022. Vilnius: UAB Kalanis, 2022, p. 152.
2. **Sebris, A.**; Kapilinskis, Z.; Krišis, K.; Traskovskis, K.; Novosjolova, I.; Turks, M. Functionalized Purines for Materials Science Applications. In: *Balticum Organicum Syntheticum 2022: Program and Abstract Book*, Lithuania, Vilnius, 3–6 July 2022. Vilnius: UAB Kalanis, 2022, p. 162.
3. **Sebris, A.** Synthesis and Photophysical Properties of Fluorescent Purine-Carbazole Conjugates. In: *12th Paul Walden Symposium on Organic Chemistry: Program and Abstract Book*, Latvia, Riga, 28–29 October **2021**. Riga: RTU Press, 2021, p. 37.
4. **Sebris, A.**; Traskovskis, K.; Novosjolova, I.; Turks, M. Synthesis and Photophysical Properties of Purine-Carbazole Donor Acceptor Systems. In: *The 27th Croatian Meeting of Chemists and Chemical Engineers: 27HSKIKI Abstracts*, Croatia, Veli Lošinj, 5–8 October **2021**. Croatia: 2021, p. 105.
5. **Sebris, A.**; Burcevs, A.; Traskovskis, K.; Novosjolova, I.; Vembris, A.; Turks, M. Synthesis and Photophysical Properties of Fluorescent Purine Derivatives. In: *IS3NA-IRT Virtual Symposium 2021: Book of Abstracts*, Virtual, 26–27 August **2021**. Online: 2021, p. p67.

6. **Sebris, A.**; Novosjolova, I.; Turks, M. Synthesis and Photophysical Properties of Sterically Hindered Purine Derivatives. In: *Thesis book of University of Latvia 79th International Scientific Conference, Section: Organic Chemistry*, Latvia, Riga, February 5, **2021**. Riga: 2021, p. 61.
7. **Sebris, A.**; Novosjolova, I.; Turks, M. Synthesis and Photophysical Properties of Substituted Purine-Carbazole Conjugates. In: *Thesis book of University of Latvia 78th International Scientific Conference, Section: Organic Chemistry*, Latvia, Riga, March 6, **2020**. Riga: 2020, p. 24.
8. **Sebris, A.**; Traskovskis, K.; Novosjolova, I.; Turks, M. Purine-Azole Conjugates as Fluorescent Materials. In: *Materials Science and Applied Chemistry 2019: 60th International Scientific Conference: Programme and Abstract Book*, Latvia, Riga, October 24, **2019**. Riga: 2019, p. 25.
9. **Sebris, A.**; Novosjolova, I.; Turks, M. Synthesis and Photophysical Properties of Functionalized Purine Derivatives. In: *11th Paul Walden Symposium on Organic Chemistry: Program and Abstract Book*, Latvia, Riga, 19–20 September **2019**. Riga: 2019, p. 41.
10. **Sebris, A.**; Traskovskis, K.; Novosjolova, I.; Turks, M. Triazolyl Purine Derivatives as Amorphous Fluorescent Materials. In: *International Symposium on Synthesis and Catalysis: Book of Abstracts*, Portugal, Evora, 3–6 September **2019**. Evora: 2019, p. 294.
11. Novosjolova, I.; Kapilinskis, Z.; **Sebris, A.**; Burcevs, A.; Zaķis, J.; Turks, M. Synthesis and Photophysical Properties of *N*(9)-Alkylated 2,6- Substituted Purine Derivatives. In: *International Symposium on Synthesis and Catalysis: Book of Abstracts*, Portugal, Evora, 3–6 September **2019**. Evora: 2019, p. 286.
12. **Sebris, A.**; Traskovskis, K.; Novosjolova, I.; Turks, M. Synthesis and Photophysical Analysis of Fluorescent Purine-Azole Conjugates. In: *International Symposium on Synthesis and Catalysis: Book of Abstracts*, Portugal, Evora, 3–6 September **2019**. Evora: 2019, p. 295.
13. **Sebris, A.**; Novosjolova, I.; Traskovskis, K.; Turks, M. Amorphous Purine-Azole Conjugates and Their Photophysical Properties. In: *21st European Symposium on Organic Chemistry Poster Abstracts*, Austria, Vienna, 14–18 July **2019**. Vienna: 2019, p. 290.
14. Novosjolova, I.; Ozols, K.; **Sebris, A.**; Zaķis, J.; Cīrule, D.; Kapilinskis, Z.; Jeminejs, A.; Kriķis, K.; Bizdēna, Ē.; Turks, M. Azidopurines and 1,2,3-Triazolylpurines as Useful Building Blocks for Bioorganic and Materials Chemistry. In: *Proceedings of GRC2019: Nucleosides, Nucleotides and Oligonucleotides*, United States of America, Newport, 23–28 June **2019**. Newport: 2019, p. 1.
15. **Sebris, A.**; Kapilinskis, Z.; Novosjolova, I.; Turks, M. Synthesis and Photophysical Properties of Functionalized Purine-Heterocycle Conjugates. In: *Thesis book of University of Latvia 77th International Scientific Conference, Section: Organic Chemistry*, Latvia, Riga, February 19, **2019**. Riga: LU, 2019, p. 51.

16. Bizdēna, Ē.; Goliškina, S.; **Sebris, A.**; Mishnev, A.; Turks, M. 2,4-Diazidoquinazoline as Useful Starting Material in Heterocyclic Chemistry. In: *XXII International Conference on Organic Synthesis: Scientific Program & Abstract Book*, Italy, Florence, 16–21 September **2018**. Florence: 2018, p. P271.
17. Turks, M.; Ozols, K.; Novosjolova, I.; **Sebris, A.**; Cīrule, D.; Kapilinskis, Z.; Hopmann, K.; Zaķis, J.; Šišūlins, A.; Bizdēna, Ē. Azidopurines and 1,2,3-Triazolylpurines as Novel Synthetic Tools for Bioorganic and Materials Chemistry. In: *22nd International Conference on Organic Synthesis: Scientific Program and Abstract Book*, Italy, Florence, 16–21 September **2018**. Florence: 2018, p. P19.
18. Novosjolova, I.; **Sebris, A.**; Kapilinskis, Z.; Traskovskis, K.; Kokars, V.; Turks, M. Purine Hybrids Containing Five-Membered Heterocycles: Synthesis and Photophysical Properties. In: *XXII International Conference on Organic Synthesis: Scientific Program and Abstract Book*, Italy, Florence, 16–21 September **2018**. Florence: 2018, p. P361.
19. **Sebris, A.**; Kapilinskis, Z.; Novosjolova, I.; Traskovskis, K.; Vembris, A.; Turks, M. Synthesis and Photophysical Properties of *N*(9)-Alkylated Purines with Amorphousing Groups. In: *XXII International Conference on Organic synthesis: Scientific Program and Abstract Book*, Italy, Florence, 16–21 September **2018**. Florence: 2018, p. P214.

MAIN RESULTS OF THE THESIS

Purine is one of the most common nitrogen heterocycles in nature, the most known derivatives of which are adenine and guanine, two of the nitrogen bases of deoxyribonucleic and ribonucleic acids. Traube synthesis is the most widely known chemical method for the preparation of purine derivatives, but due to the widespread occurrence of such compounds in nature, many are obtained from food processing or other biological sources. Examples of non-laboratory applications include the use of purine nucleotides as flavor enhancers, such as guanosine monophosphate, and the use of caffeine as a stimulant.¹⁰

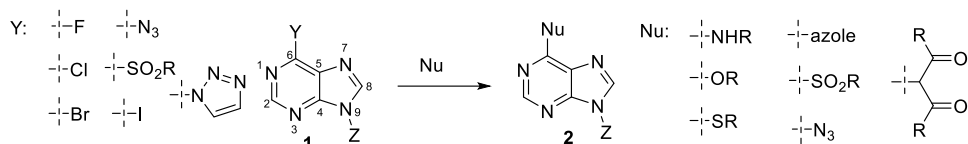
In the Thesis, methods for obtaining novel purine derivatives were developed, photophysical properties of such compounds were measured and their application in materials science field of optoelectronics was determined. Initially, purine cycle atoms were functionalized with electron donating and withdrawing groups to obtain fluorescent push-pull systems. The nitrogen atom at purine *N*(9) position was modified with electron-rich heterocycles, which were bridged by a neutral aromatic system. The prepared derivatives can potentially be used as organic field effect transistors or host materials in OLEDs.

1. Introduction of substituents in the purine ring

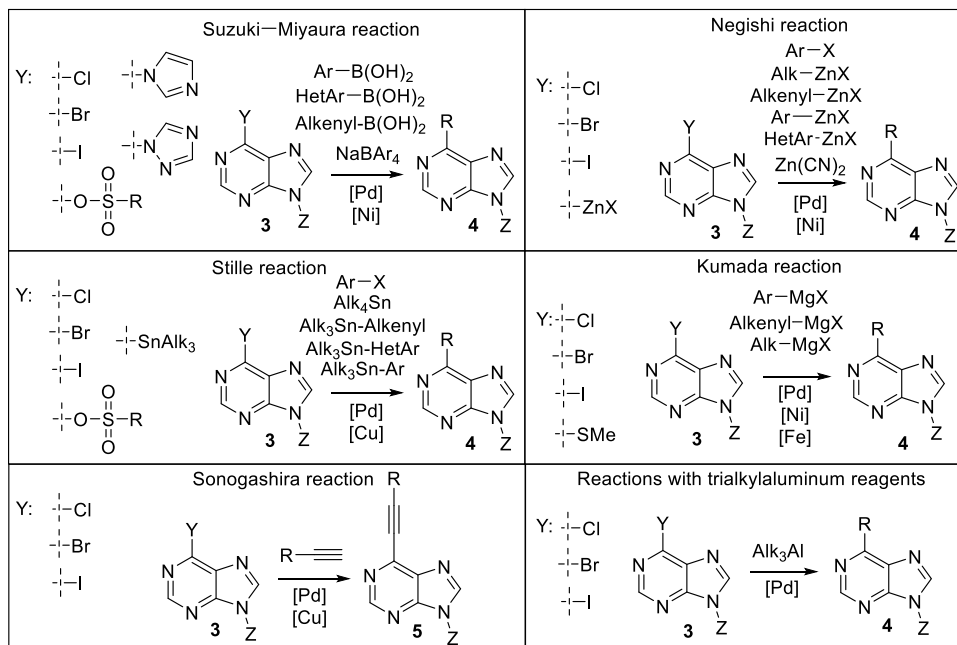
Due to the high interest towards modification of purine in medicinal chemistry, various methods for the introduction of substituents have been developed. The most widely used methods are nucleophilic aromatic substitution (S_NAr) and cross-coupling reactions for the introduction of substituents at the *C*(2), *C*(6) and *C*(8) positions. Both selective and non-selective methods for functionalization of purine nitrogen atoms at *N*(9) and *N*(7) with aliphatic and aromatic substituents have been reported. Another notable approach employs *de novo* synthesis with a prefunctionalized pyrimidine or imidazole, followed by purine ring closure at an opportune stage of the synthesis.

The atom at the *C*(6) position of purine is the most reactive one and can be functionalized with azides,¹¹ alkylamines,¹² arylamines,¹³ azoles,¹⁴ alkylthiols,¹⁵ arylthiols,¹⁵ sulfinates,¹⁵ alkoxides,¹⁶ phenolates¹⁷ and 1,3-dicarbonyl derivatives,¹⁸ using the S_NAr reaction (Scheme 2). Aliphatic amines at the *C*(6) position of purine can be introduced at low temperatures in a Cu(II)-associated S_NAr reaction.¹⁹ The most common leaving groups for the S_NAr reactions are halogens, but such reactions with azide,²⁰ sulfonylgroup,¹⁵ 1,2,4-triazole or 1,2,3-triazole²¹ leaving groups have also been described in literature. C-N bonded azoles may also be introduced via modified Appel conditions for hypoxanthine.¹⁴ Various aromatic and aliphatic substituents may be introduced using transition metal catalyzed cross-coupling reactions (Scheme 3). Aromatic substituents are most often introduced in the purine ring employing the Suzuki–Miyaura,²² Negishi^{22a, 23, 24} or Stille^{22a, 25} reaction conditions, while alkyl substituents are introduced using the Negishi^{22a, 23, 24} or Kumada reaction conditions,^{22a, 26} or by using trialkylaluminum reagents.^{22a, 26} Introduction of alkynyl substituents has been achieved via the Sonogashira reaction conditions.^{22a} Using stoichiometric reagent amount, alkyl groups at the *C*(6) position may be introduced using organocuprates.^{22a} For iodopurines, purine dimers may

be obtained in Cu(I)³² or palladium³³ catalyzed reactions. The dimerization reaction is reported for purines with an iodine substituent at C(2), C(6) and C(8) positions.



Scheme 2. Purine ring numbering and possible S_NAr reactions.^{11–21}

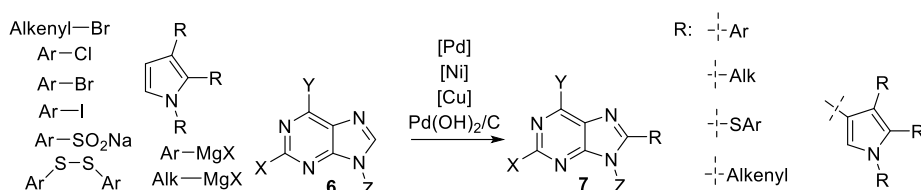


Scheme 3. Cross-coupling for functionalization of C(6) position.^{22–26}

Atom at the C(2) position of purine is less reactive than the atom at the C(6) position. Atom at the C(2) position can be functionalized in the S_NAr reaction if such a reaction is not possible for the C(6) position. S_NAr reaction can be performed with azides,¹¹ alkylamines,³⁴ arylamines,¹² azoles,^{14, 35} alkylthiols,³⁶ arylthiols,³⁷ alkoxides³⁸ and phenolates.³⁸ Substitutions at the C(2) position are achieved under harsher conditions than at C(6), so it is possible to perform successive reactions with different reagents, or to carry out simultaneous substitution at both positions. In the case of cross-coupling, reactions at the C(2) position can be done using the Suzuki–Miyaura,^{22b} Negishi,²³ Kumada,³⁹ Sonogashira⁴⁰ or Stille⁴¹ reaction conditions, as well as trialkylaluminum reagents,²⁶ if the C(6) position is not available, or by simultaneously introducing groups at C(6) and C(2) positions. This selectivity can be reversed if there is iodine at the atom in C(2) position and chlorine at the atom in C(6) position. In this case, the Suzuki–Miyaura,⁴² Negishi,⁴³ Sonogashira⁴⁴ and Stille⁴⁵ reactions proceed selectively at the C(2) position. The use of iodine allows reversal of selectivity between C(6) and C(8) positions, but

if both C(2) and C(8) are substituted with iodine, the reaction takes place at the atom in C(2) position.⁴⁴

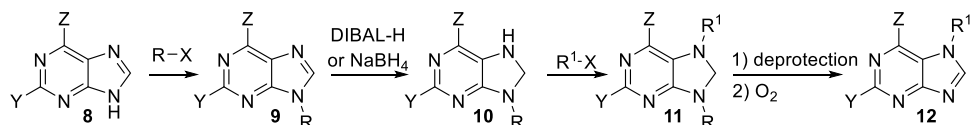
The atom at the C(8) position of purine is also less reactive than the atom at the C(6) position. The C(8) position takes part in S_NAr ⁴⁶ and cross-coupling⁴⁷ reactions, similarly to the C(2) position, but the atom at the C(8) position is unique with the more acidic proton that can be selectively deprotonated or lithiated,⁴⁸ or interacts in C-H activation reactions. A variety of aromatic and aliphatic substituents can be introduced via transition metal catalyzed C-H activation reactions (Scheme 4). In intramolecular reactions with C-H activation at C(8) position, it is also possible to obtain annelated purine derivatives.^{30, 49}



Scheme 4. C-H Activation reactions for C(8) position.³⁰

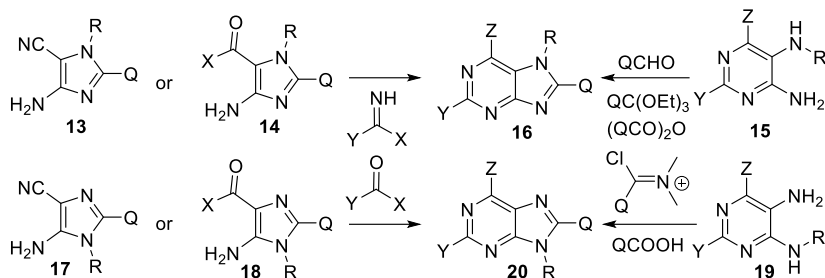
Comparing the nitrogen atoms at N(7) and N(9) positions of purine, the atom at N(9) position is more reactive and in reactions as a nucleophilic component it will give the main product. The most often used methods to obtain N(9) alkylpurines are alkylation with alkyl halides and the Mitsunobu reaction.²⁸ Specific substituents can be introduced by palladium-catalyzed cross-coupling with allyl acetates,^{28, 50} scandium-catalyzed reaction with diazo derivatives,⁵¹ and via epoxide ring opening reactions.⁵² Purine cycle N(9) nitrogen alkylation reactions usually also produce a small amount of substituted product at N(7) position. The most often used method of purine cycle N(9) nitrogen arylation is the Chan–Lam reaction, where purine derivatives are cross-coupled with aryl boronic acids.³⁰ Other copper-catalyzed methods use aryl halides⁵³ or iodanes, which can also be used to introduce alkenyl substituents.²⁹ It is possible to perform arylation via S_NAr reaction if the aromatic group contains sufficiently strong electron-withdrawing substituents.⁵⁴ Arylation reactions, depending on the substituent at C(6), are often completely N(9) selective.

The nitrogen atom at purine N(7) position of the purine is less reactive. In reaction with alkyl halides, mostly N(7) alkylation product is obtained if Grignard reagents are employed as bases.⁵⁵ Selectively N(7) alkylpurines can be obtained by alkylation of reduced purines **10** that are protected at the N(9) position (Scheme 5).⁵⁶ Arylation in which the N(7) substitution is the major product, depending on the substituent at C(6), can be achieved in optimized Chan–Lam reaction conditions.⁵⁷



Scheme 5. Use of 7,8-dihydropurines **10**, **11** for the preparation of 7-alkylpurines.^{56a}

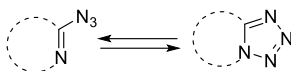
If the introduction of the required substituents into the purine ring is difficult, it can be achieved by *de novo* ring synthesis by closing either pyrimidine or imidazole rings (Scheme 6). When closing the pyrimidine ring, the purine derivatives with the desired functional groups at *N*(9), *N*(7) and *C*(8) positions may be prepared by choosing the respective imidazole starting material **13**, **14**, **17**, **18**. Substituent *Y* can be introduced at the *C*(2) position with an appropriately substituted pyrimidine ring closing reagent. In pyrimidine closure, the substituent *Z* can only be –OH or –NH₂, depending on the imidazole starting material.⁵⁸ When closing the imidazole ring, the purine derivatives with the desired functional groups at *N*(9), *N*(7), *C*(2) and *C*(6) may be prepared by choosing the respective pyrimidine starting material **15**, **19**. Substituent *Q* can be introduced with an appropriately substituted imidazole ring closing reagent.⁵⁹ It should be noted that the *de novo* synthesis of 7-arylpurines by imidazole ring closure on a pyrimidine precursor has not been widely studied. This prompted the development of such a method during the development of the Doctoral Thesis.



Scheme 6. *De novo* ring closures of purine from pyrimidine or imidazole derivative.^{58, 59}

1.1. Selectivity control of purine reactions using azide-tetrazole equilibrium

Azide-tetrazole equilibrium is possible in azoles in which the azido group is next to a nitrogen atom (Scheme 7). Tautomeric forms of such compounds may exhibit the equilibrium, but depending on the structure of the compound and other factors (Table 1), only azide or only tetrazole form may be observed. The possibility of the azide-tetrazole tautomeric form equilibrium in a molecule can affect the reactivity of compounds and the selectivity of reactions, so it is important to understand its effect on reactions and the factors that shift this equilibrium. The azide group is able to participate in S_NAr reactions as a leaving group,²⁰ or in dipolar cycloaddition as a dipole²¹ and also in other reactions in which tetrazole is not involved. The formation of an annulated tetrazole ring changes the electronic properties of a compound, which can activate or deactivate the compound for reactions at another reaction center.



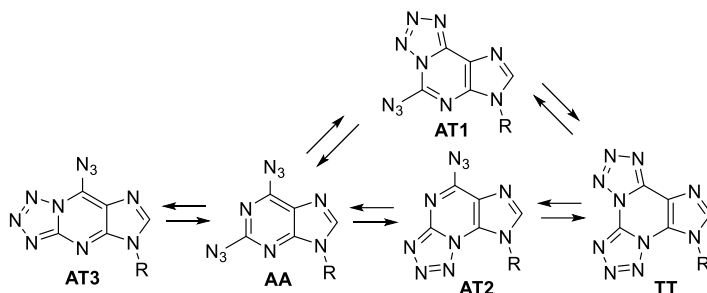
Scheme 7. Azide-tetrazole tautomeric form equilibrium.

Table 1

Favoring Factors for the Azide or Tetrazole Tautomeric Forms

Factor	Favoring azide tautomeric form	Favoring tetrazole tautomeric form
Heterocycle, substituent effects	Electron deficient	Electron rich
Solvent polarity	Nonpolar	Polar
Temperature	Increased	Decreased
Steric hinderance near tetrazole ring	Yes	No

Although five tautomeric equilibrium forms can exist in the case of 2,6-diazidopurines (Scheme 8), the diazide **AA** is the most abundant because purine is an electron-deficient ring. In crystalline form, these compounds exist in diazide tautomeric form, but one of the tetrazole tautomeric forms, **AT1**, can also be observed in polar solvents. The presence of the tetrazole tautomeric form **AT1** has previously been used in our research group to reverse the normal reactivity of purine.^{27, 60}



Scheme 8. Theoretically possible azide-tetrazole tautomeric form equilibria for diazidopurine.

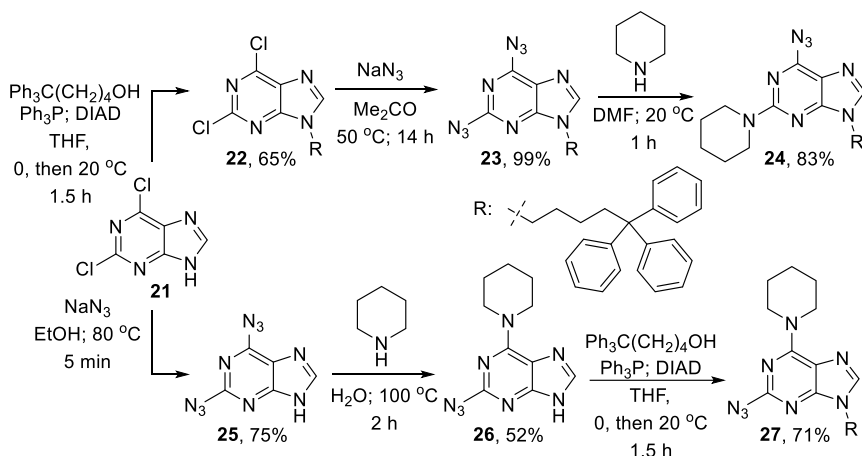
The most recent information regarding azide-tetrazole equilibrium is summarized in the review found in Appendix I.

Based on this information, a series of transformations was proposed to obtain push-pull fluorescent purine derivatives with potential application in optoelectronics as solution-processed materials. For this purpose, the compound must have amorphous properties, which can be facilitated by introducing triphenylmethyl substituents into the molecule.⁶¹

The alkyl substituent at the nitrogen atom at the *N*(9) position was introduced in the Mitsunobu reaction, and a small amount of substitution at the nitrogen atom in the *N*(7) position also occurred. The obtained compound **22** formed product **23** in a S_NAr reaction with NaN_3 in almost quantitative yield. Taking advantage of the reactivity of the **AT1** tautomeric form of intermediate **23**, compound **24** was obtained with *C*(2)-selectivity in the S_NAr reaction with piperidine. Carrying out the reaction in DMF at 20 °C increased the proportion of the tetrazole tautomeric form in intermediate **23** and allowed the highest ratio of *C*(2) to *C*(6) substitution, but failed to completely prevent substitution at *C*(6).

To obtain the inversely substituted regioisomer **27**, starting material **21** was first used in the S_NAr reaction with NaN_3 , which gave compound **25** in a lower yield than for the *N*(9)

substituted purine, as monoazidopurine derivative was also formed. The next step was the S_NAr reaction with piperidine, which in this case took place at the $C(6)$ position. The reversal of selectivity for this reaction can be explained by changes in the structure of the compound (no electron-donating alkyl group at the $N(9)$ position) and reaction conditions (elevated temperature) favoring the azide form. Degradation of the azide occurred during the reaction, which lowered the yield, but no $C(2)$ substitution was observed. Alternatively, compound **26** could be obtained by the S_NAr reaction of compound **21** with piperidine followed by azidation at the $C(2)$ position. This route was not chosen, since the introduction of electron-donating groups deactivates the purine for the S_NAr reactions. This would require to do the azidation under harsh conditions. Triphenylpentyl group was introduced at the $N(9)$ position of compound **26** by the Mitsunobu reaction (Scheme 9). Substrate **26** may also participate in the Staudinger reaction with phosphine under the Mitsunobu conditions. This side reaction was initially observed but later prevented by performing the Mitsunobu reaction at a higher dilution.



Scheme 9. Functionalization of diazidopurine with piperidine at $C(2)$ or $C(6)$ positions.

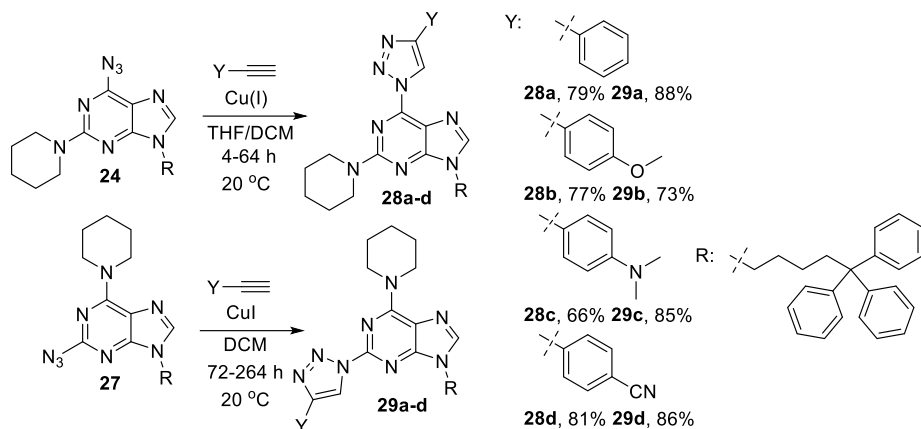
The scientific publication of the research described in this chapter can be found in Appendix IV.

1.2. Functionalization of purine with azoles at $C(2)$ or $C(6)$ positions

Azoles are nitrogen containing heterocycles that are electron-deficient and can serve as electron withdrawing groups in push-pull fluorescent systems.²⁷ Azole substituents on the purine ring can be achieved by forming the heterocycle on an appropriate functional group or by introducing it by a substitution reaction. This chapter will discuss purine-azole conjugates that are connected by a C-N bond.

Various substituted 1,2,3-triazolylpurines can be readily obtained in the Cu(I)-catalyzed alkyne-azide cycloaddition reaction with azidopurine and a substituted alkyne.²¹ In such a transformation, four 2/6-(1,2,3-triazolyl)purine derivatives with aromatic substituents were obtained in high yields. Aromatic systems with electron-donating and electron-withdrawing

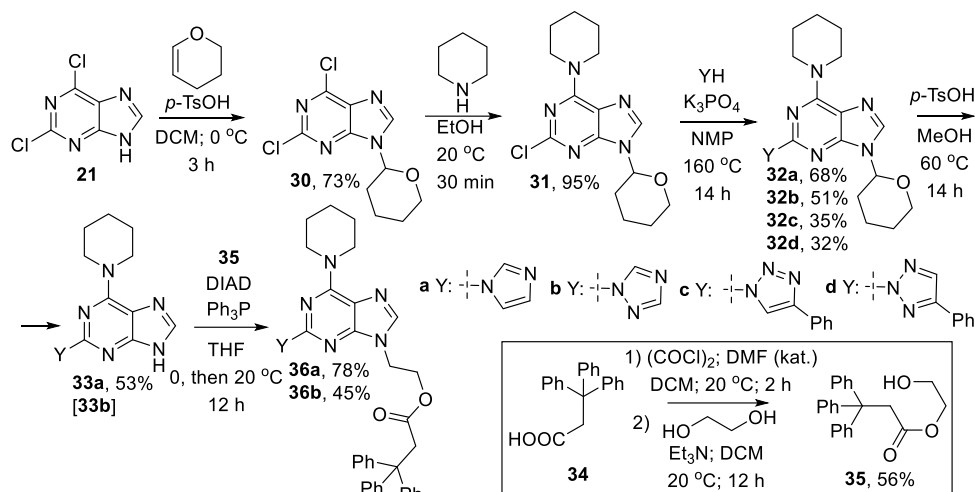
groups are interesting for the study of push-pull systems, so derivatives with methoxy group **28b** and **29b**, dimethylamino group **28c** and **29c**, cyano group **28d** and **29d** or without additional groups **28a** and **29a** were obtained. The cycloaddition reactions at 20 °C proceed cleanly, without azide reduction, yet slowly and with a decreasing rate. Increasing the reaction temperature leads to formation of by-products. Compound **24** and alkynes containing electron withdrawing groups proved to be more reactive than compound **27** and alkynes containing electron donating groups. As a result, the reaction mixture to obtain compound **29c** was kept for 11 days to achieve the desired conversion (Scheme 10).



Scheme 10. Introduction of 1,2,3-triazole at purine C(2) or C(6) positions.

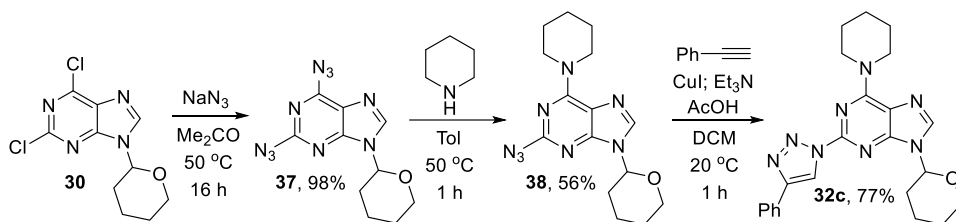
Although S_NAr reactions with azoles at the C(6) position have been studied more extensively, various azoles can be introduced at the C(2) position of the purine in the S_NAr reaction under harsh conditions, as shown with pyrazole and benzimidazole in studies of other authors.^{14, 34} Fluorescent properties were expected for purine derivatives with azole substituents at C(2) position, so it was planned to introduce a triphenylmethyl group in these structures to promote amorphous properties. Thus, compound **35** was chosen for this purpose, as it is easier to obtain than 5,5,5-triphenylpentanol. This change has no impact on fluorescence, since in both cases the π systems, which are excited and subsequently emit light, are identical. In order to obtain compounds **32** with different azole groups, the starting material **21** had to be firstly protected with a THP protecting group at the nitrogen atom of the N(9) position and then used in the S_NAr reaction with piperidine, which proceeds selectively at the C(6) position. Compound **31** undergoes the S_NAr reaction with imidazole or 1,2,4-triazole, or 4-phenyl-1,2,3-triazole, but not with tetrazole, as this heterocycle is likely not sufficiently nucleophilic, which can be explained by high NH acidity. When a similar reaction was performed on the analog of **31**, containing N(9)-substituent derived from compound **35**, substitution at C(2) occurred, but a cleavage of the ester group was also observed. In an experiment with N(9)-unsubstituted purines, azole substitution at C(2) did not occur. When using 1,2,4-triazole and 4-phenyl-1,2,3-triazole, a mixture of regioisomers may be formed in this reaction. In the case of 1,2,4-triazole, only the formation of **32b** was observed, but the reaction with 4-phenyl-1,2,3-triazole produced

32c and **32d** in similar amounts. THP groups in compounds **32a,b** were removed for further functionalization with compound **35** under Mitsunobu conditions to give the final products **36a,b** (Scheme 11).



Scheme 11. Introduction of azoles at the purine C(2) position in a S_NAr reaction.

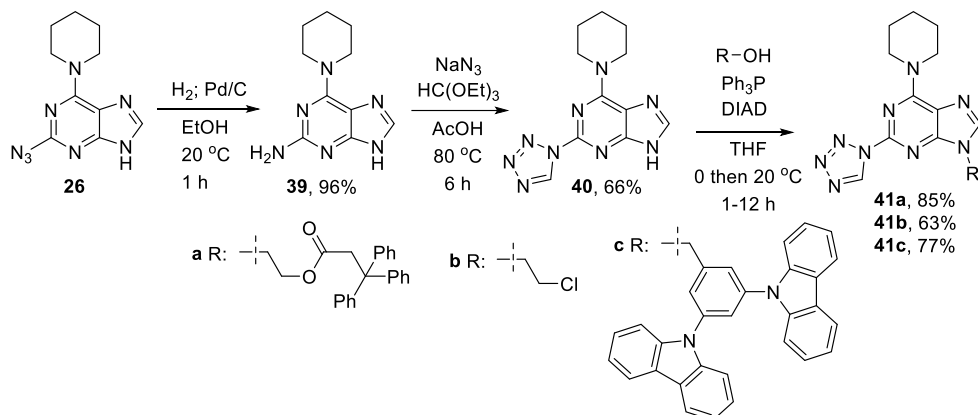
In order to identify compounds **32c,d**, the synthesis of compound **32c** was performed by influencing the equilibrium of azide-tetrazole tautomeric forms. The previously obtained compound **30** was functionalized into diazide **37**. The subsequent S_NAr reaction with piperidine was carried out in toluene at elevated temperature to promote the azide tautomeric form, resulting in substitution mostly at C(6), yet a rather large amount of the C(2) substitution product was still formed, and compound **38** was obtained in 56% yield. Only compound **32c** can be formed in the dipolar cycloaddition reaction (Scheme 12), so the regioselectivity of **32c** was proven by comparison with the products obtained in the reaction of compound **31**.



Scheme 12. Preparing compound **32c** with a different synthetic route.

Since the introduction of tetrazole via the S_NAr reaction failed, the ring formation of this cycle on amino group in compound **39** was considered according to a method known in the literature for other classes of compounds.⁶² The amino group at the C(2) position of purine can be readily obtained by catalytic reduction of the azido group in previously obtained compound **26**. Ring formation of tetrazole at C(2) proceeded with a good yield. Compound **40** was functionalized in the Mitsunobu reaction at the nitrogen atom in N(9) position with different groups (Scheme 13). The fragment containing the triphenylmethyl group promotes amorphous

properties of compound **41a**, introduction of a chloroethyl group enables options for further functionalization, and the 3,5-dicarbazolylbenzene fragment of purine derivative **41c** is often used in optoelectronics and could improve the properties for electronics.⁶³



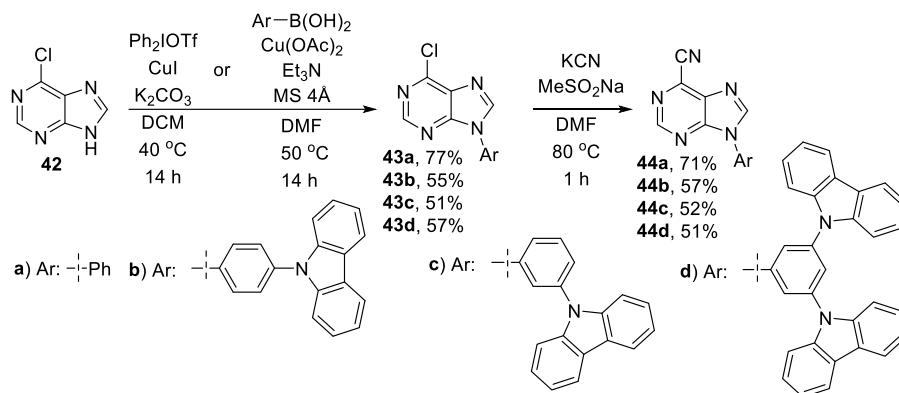
Scheme 13. Formation of tetrazole ring at purine C(2) position.

The scientific publications of the research described in this chapter can be found in Appendices II and IV.

1.3. Introduction of aromatic substituents at purine N(9) or N(7) positions

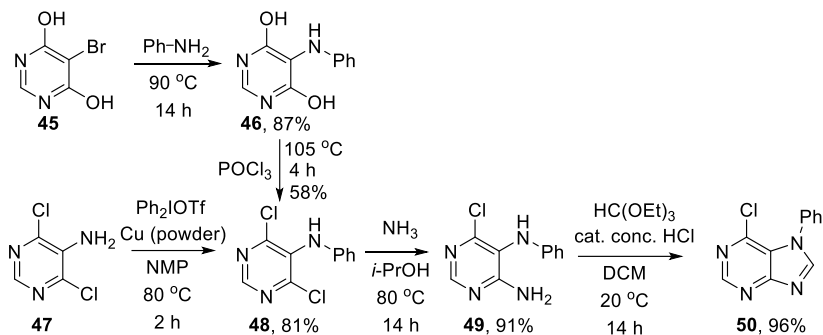
The introduction of aromatic substituents at the purine nitrogen atoms at N(9) and N(7) positions of purine is a potentially useful approach of research in the study of light-emitting compounds, since such derivatives mostly consist of connected aromatic rings with or without a complex-forming transition metal.⁶⁴ Several literature methods are known for the arylation of purine N(9) position,^{29, 49a, 53, 54} but the arylation at N(7) position has been studied less frequently.⁵⁷ If it is not possible to introduce the required aryl substituent by arylation, it can be attempted using *de novo* synthesis of purine from a substituted imidazole⁵⁸ or pyrimidine.⁵⁹

The initial object of research was compound **44a**,⁶⁵ which was obtained by a catalytic arylation of compound **42** with diphenyliodane²⁹ followed by introduction of the cyano group at the C(6) position using a sulfinate mediated S_NAr reaction with KCN.⁶⁵ Arylation of N(9) position using diaryliodanes was preferred, as this reaction is selective and high yielding. Further objects of research were benzene rings substituted with carbazoles, which could not be introduced using diaryliodanes, since the carbazole ring is a strong electron donor. During attempts to obtain carbazole-substituted unsymmetrical diaryliodanes, rapid degradation was observed. Compounds **44b-d** were obtained in the Chan–Lam reaction with substituted arylboronic acids and subsequent introduction of the cyano group (Scheme 14). The Chan–Lam reaction was chosen for the arylation because it was the only method that gave the desired products. This method also has drawbacks, such as yields of 51–57% and an equimolar catalyst amount.



Scheme 14. Preparation of 6-cyano-9-arylpyrimidines **44a-d**.

Research regarding the *N*(7) arylation of purines is scarce. Preparation of 7-arylpyrimidines using *de novo* synthesis with imidazole ring closure is not known in literature, so we decided to research this method. The search for optimal reaction conditions was carried out using starting materials **45** and **47**, since the symmetry of these pyrimidines allowed avoiding side reactions at the beginning of the study. The key step in this sequence was the introduction of arylamines at the *C*(5) position of the pyrimidine, which is markedly less reactive than the *C*(4/6) positions. Initial attempts with pyrimidine **45** led to intermediate **48**, but the optimization revealed the shortcomings of this approach. The $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ reaction with aniline occurred with a low yield when solvents were used, but performing the reaction neat at the required excess (20 equiv.) was economically unfeasible for other anilines. Dehydroxychlorination of pyrimidine **46** could not be improved over the initial POCl_3 reaction. Other chlorinating agents produced either lower yields or only degradation. On the other hand, experiments with diaryliodonanes and $\text{Cu}(\text{I})$ catalysis produced pyrimidine **48** from starting material **47** in one step. Inspired by an example of $\text{Cu}(\text{0})$ catalysis⁶⁶ known for the *N*-arylation, we could achieve complete conversion and obtain pyrimidine **48** in 81% yield. The further $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ reaction was performed using a saturated ammonia solution in *i*-PrOH to prevent hydrolysis. For the last step, several imidazole coupling methods are known,⁵⁹ but complete conversion of substrate **49** without the formation of side products was achieved in an acid-catalyzed reaction with an orthoester, producing purine **50** almost quantitatively (Scheme 15).



Scheme 15. Preparation sequence 6-chloro-7-phenylpurine (**50**) in a *de novo* synthesis.

Testing the arylation conditions with various diaryliodanes and substituted pyrimidine derivatives **47** revealed that this method can introduce both electron-rich and electron-deficient aromatic systems, as well as heterocycles in the case of compound **48d** (Table 2). Changes in the pyrimidine substituents, which cannot participate in the reaction, do not negatively impact arylation, as shown in compounds **48e-g**. The only exception in our hands was 5-amino-4-chloropyrimidine, which degraded under the reaction conditions. In the reaction with aryl iodanes containing an electron-donating group, the degradation of iodane was intensified and complete conversion was not achieved. In the reaction with electron-deficient aryl iodanes, the degradation of iodane is minimal, however the reactivity also decreases, and the reaction time must be increased to 48 h.

Further, in the monosubstitution S_NAr reaction with ammonia, the best results were obtained at 80 °C. Electron-rich substrates **48b,e** required a longer reaction time to achieve complete conversion. For compounds **48f,g**, formation of both pyrimidine *C*(2) and *C*(4/6) adducts occurred, so **49f,g** were obtained in slightly lower yields. The *C*(2) position substitution product is formed in small amounts because the *C*(4/6) position is more reactive (Table 2).

Table 2

Reaction Conditions for Obtaining Substituted Pyrimidines **49a-g**

No.	X	Y	Reaction 47 → 48				Reaction 48 → 49	
			Diaryliodonane	Ar	t(h)	Yield (%)	t(h)	Yield (%)
1	Cl	H			2	48a , 81	16	49a , 91
2	Cl	H			2	48b , 65	48	49b , 90
3	Cl	H			48	48c , 66	16	49c , 97
4	Cl	H			48	48d , 61	16	49d , 80
5	Cl	Me			2	48e , 71	24	49e , 93
6	H	Cl			2	48f , 78	16	49f , 73
7	Cl	Cl			2	48g , 71	16	49g , 75

For imidazole ring closing reactions where R = H, the best yields were achieved using the orthoester (Table 3, rows 1; 4–9). Performing this reaction with formic acid we could not prevent hydrolysis at the C(6) position. In order to prevent the hydrolysis at the C(6) position in reactions with orthoester at elevated temperatures, anhydrous HCl in dioxane was used for the electron-deficient substrates. Imidazole ring formation with orthoester reagents proceeded poorly or not at all when R ≠ H. Aliphatic substituents could be introduced at the C(8) position by closing the ring with an anhydride. The trifluoromethyl group was introduced at the C(8) position in a two-step process with (CF₃CO)₂O in which trifluoroacetamide was initially formed, and afterwards the cycle was closed at 95 °C.⁶⁷ During the ring closure, hydrolysis occurred at the C(6) position. To achieve product **50c**, the chlorine at the C(6) position was restored by dehydroxychlorination with POCl₃.

Table 3

Conditions for Obtaining Substituted 7-arylpurines **50a-i**

X Y 49a-g $\longrightarrow$ X Y 30a-i										
No.	X	Y	R	Ar	Reagent	Sol-vent	Addi-tive	T (°C)	t(h)	Yield (%)
1	Cl	H	H		HC(OEt) ₃	DCM	aq. HCl	20	16	50a , 96
2	Cl	H	Me		Ac ₂ O	-	-	120	1	50b , 78
3	Cl	H	CF ₃		(CF ₃ CO) ₂ O	1)DCM 2)THF	Py	1)20 2)95	1)16 2)24	50c , 70*
4	Cl	H	H		HC(OEt) ₃	DCM	aq. HCl	40	16	50d , 98
5	Cl	H	H		HC(OEt) ₃	DCE	HCl in dioxane	80	3	50e , 91
6	Cl	H	H		HC(OEt) ₃	DCE	HCl in dioxane	80	3	50f , 82
7	Cl	Me	H		HC(OEt) ₃	DCM	aq. HCl	20	16	50g , 89
8	H	Cl	H		HC(OEt) ₃	DCM	aq. HCl	20	16	50h , 91
9	Cl	Cl	H		HC(OEt) ₃	DCE	HCl in dioxane	80	16	50i , 78

* Overall yield in 2 steps

The scientific publications on the research described in this chapter can be found in Appendices III and V.

2. Photophysical properties and applications of purine derivatives

The research on purine and 6-methylpurine about the properties of this heterocycle in the excited state has shown that the singlet state, which originates during the photoexcitation, is quickly engaged in the intersystem crossing process to form a relatively stable triplet state with a lifetime of 1.7 μ s at room temperature or a lifetime of even 1 s at 77 K.⁶⁸ The triplet quantum yield of these compounds is 88%.⁶⁹ Other studies examined the effect of purine C(2) and C(6) substituents on the path and rate of excited state relaxation and proposed a relaxation mechanism for 9-methylpurine from an excited singlet state to a triplet through two intermediary states.⁷⁰

Purine derivatives have been employed in OLED structures to perform various functions, but overall, there are very few such examples. One example is the use of a fluorescent purine push-pull system in OLEDs. Devices with purine derivative **51** achieved an external quantum efficiency of 3.1%. The maximum possible efficiency of the fluorescent systems is 25% because the split of excited singlet and triplet states is 1 : 3.⁷ In another example, two purines are linked by an aromatic bridge, and depending on the nature of the aromatic cycle, donor-acceptor-donor, acceptor-donor-acceptor, or neutral fluorescent system is formed. Such compounds as **52** have potential applications in OLED or sensors.⁶ Adenine and guanine were tested as electron-blocking and hole-transporting layers in the OLED structure. The device with adenine showed the best current conduction and emission efficiency of the tested purines and pyrimidines.⁷¹ Some examples of thermally activated delayed fluorescence are known for purine derivatives linked to electron-rich phenoxazine, where the aromatic systems are twisted out of plane. An OLED with 16% external quantum yield was obtained using purine derivative **53**.⁹ Recently, the first phosphorescent iridium complexes **54** with purine ligands have also been published (Fig. 1). Neutral iridium complexes emit light in the orange-red region, while cationic complexes emit light in the yellow-green region.⁸

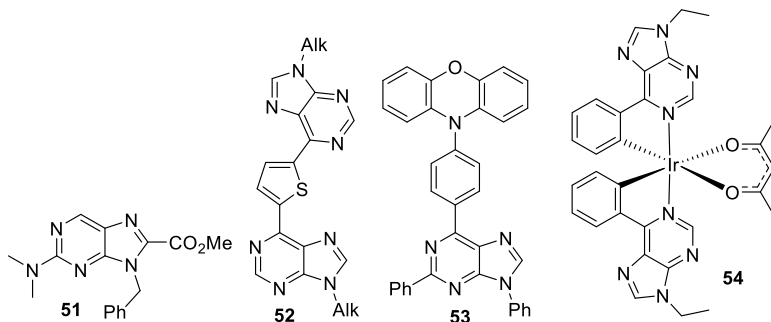


Fig. 1. Purine derivatives known in literature with applications in OLED.⁶⁻⁹

OLED consists of two electrodes – cathode and anode, and between them there are several layers of organic materials, which ensure the flow of holes and electrons to the emission layer (EML), where recombination and emission take place (Fig. 2). One or both of the electrodes must be transparent so that the emitted light can exit the device. Examples of commonly used materials for this include LiF/Al cathode and indium tin oxide (ITO) anode.⁷² Several auxiliary

layers ensure efficient transport of holes and electrons to the EML and recombination in it. The injection of holes and electrons into the system is controlled by a hole injection layer (HIL), the energy levels of which conform to the anode, and by an electron injection layer (EIL), the energy levels of which conform to the cathode. The hole transport layer (HTL) and the electron transport layer (ETL) are used to match the mobility of electrons and holes, and their energy levels conform to the EML. To promote recombination in EML, an electron blocking layer (EBL) or a hole blocking layer (HBL) are sometimes used, which serve as energy barriers and prevent the flow of electrons or holes to the opposite electrode.⁷³ The EML consists of an emitter embedded in a host, or in some rare cases this layer is formed solely from the emitter.⁷⁴

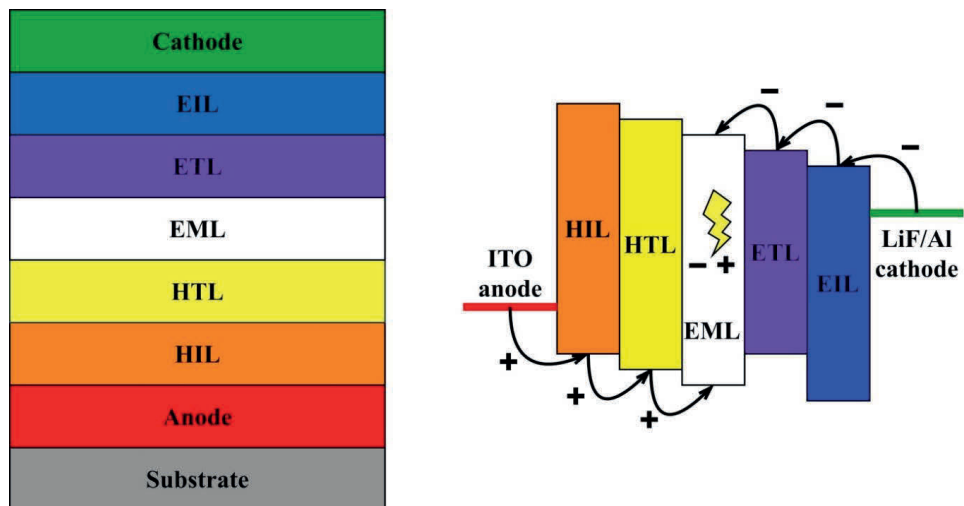


Fig. 2. Representation of structure and working mechanism of OLED.

Far more widely, fluorescent purine derivatives have been used in ion sensors,⁷⁵ for fluorescent labeling⁷⁶ and marking of cells.^{77, 27} Such sensors determine the concentration of ions depending on the intensification or quenching of fluorescence. For substances with applications in cell marking, the most important parameters are biocompatibility, permeability through membranes, cytotoxicity and effect on cell proliferation. Compounds with lower emission quantum yields can also be used for such purposes if only qualitative analysis is required (Fig. 3).

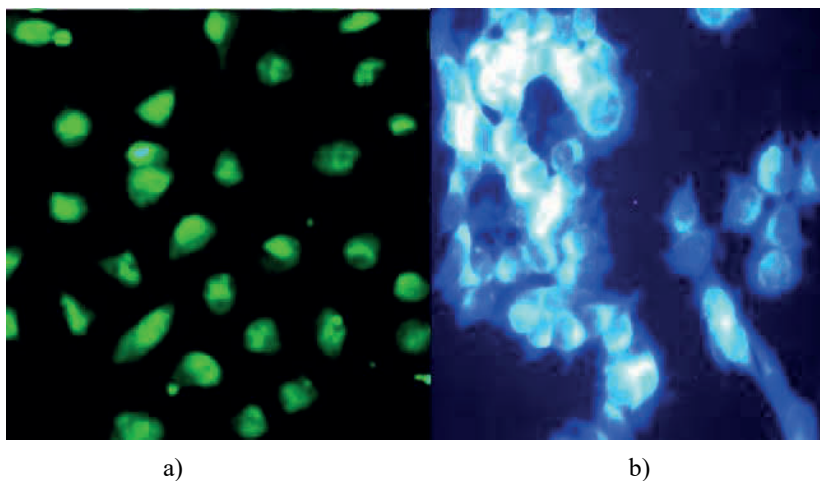


Fig. 3. Cell labelling using purine-gold nanoclusters (a)^{77b} or push-pull purine derivatives (b).²⁷

2.1. Photophysical properties of fluorescent purine derivatives

Organic push-pull fluorescent systems consist of an electron donor and an acceptor connected by a conjugated π system bridge. Transferring energy to such a molecule, for example with UV irradiation, moves it into excited state. In the excited state, the electron has moved from the highest occupied molecular orbital (HOMO) located on and near the electron donor to the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) located on and near the electron acceptor. The excited electron is in the singlet state, so it has an opposite spin compared to the other electron of the pair. To return to the ground state, the excited system returns energy to the environment in the form of a photon – fluorescence occurs. If a molecule capable of fluorescence is excited with electricity, both singlet and triplet excited states are formed. In this case, emission occurs only from the singlet state, but the molecules in triplet state return to the ground state by releasing energy in other ways, most often by heat (Fig. 4).⁷⁸ The geometry of the excited state can differ from that of the ground state. The excited state can twist from the initially planar state and fluorescence occurs according to a twisted intramolecular charge transfer (TICT) mechanism.⁷⁹ On the other hand, the initially non-planar structure in the excited state may become more planar and fluorescence occurs according to a planar intramolecular charge transfer (PICT) mechanism, which is characterized by a high Stokes shift.⁸⁰ The fluorescence quantum yield, fluorescence time, the Stokes shift, and other photophysical properties of the push-pull system can be altered by modifying the electron donor, acceptor, or the π system conjugation.⁷⁸ Nitrogen containing heterocycles have been widely explored as electron acceptors in such push-pull systems.⁸¹

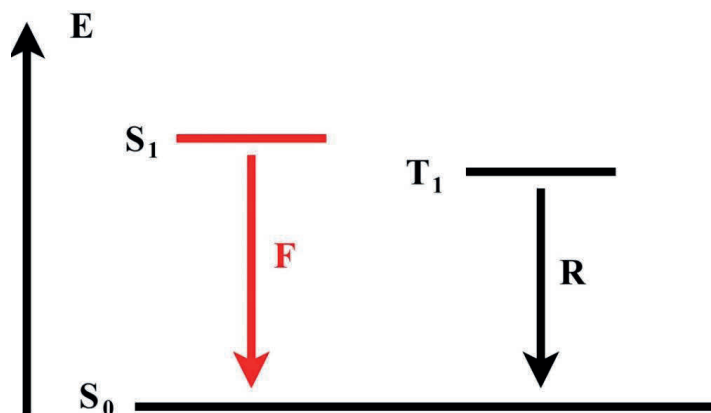


Fig. 4. Schematic representation of fluorescence induced by electricity – fluorescence (F) from singlet state and non-radiative relaxation (R) from triplet state.

The photophysical properties of the purine derivatives obtained in Section 1.2 were measured and experiments were made to test their application in OLEDs. The absorption, emission, quantum yields, energy levels and other data of the compounds were examined.

The obtained compounds **28a-d**, **29a-d**, **36a,b** and **41a** possess triphenylmethyl groups, which promote amorphous properties,⁶¹ so that they can be applied using solution methods, which are simpler than vacuum deposition. Experiments with these compounds showed that these compounds indeed form a thin amorphous layer on the glass when applied with solution. DSC measurements on compounds **28a,d** and **29a,b,d** showed that these compounds are amorphous, with glass transition temperatures of 82–102 °C. Compounds containing cyano group possess a higher glass transition temperature. Thermogravimetric analysis of compounds **28d** and **29d** shows that 2-amino-6-triazolylpurines **28** are thermally more stable than 6-amino-2-triazolylpurines **29**, as their decomposition temperatures are 298 and 258 °C.

The obtained push-pull purine derivatives **28a-d**, **29a-d**, **36a,b** and **41a,c** are fluorescent, and depending on the arrangement of azole and piperidine at the C(2) and C(6) positions of purine, their maxima of absorption and emission spectra are shifted. For compounds **28a-d**, the lowest energy absorption maximum corresponding to the intramolecular charge transfer is located around 365 nm (Fig. 5), while for compounds **29a-d** this maximum is located around 305 nm (Fig. 6). For compounds **28a,b,d** the emission maximum is located at 440–450 nm, while for compounds **29a,b,d** it is located in the near UV region at 390–400 nm. Exceptions are the dimethylamino group containing purine derivatives **28c** and **29c**, whose emission maxima show a bathochromic shift by about 60 nm compared to the other derivatives. This was explained by a strong solvatochromy, which is common for compounds containing a dimethylamino group.⁸² The absorption and emission spectra of compounds **36a,b** and **41a,c** differ minimally from the spectra of analogous compounds **29a,b,d**. In the case of compound **41c**, absorption maxima of carbazole were also observed in the absorption spectrum, as well as maxima in the emission spectra attributed to carbazole (Table 4). Measurements with **8a** and **9a** showed that both regioisomers exhibit positive solvatochromy.

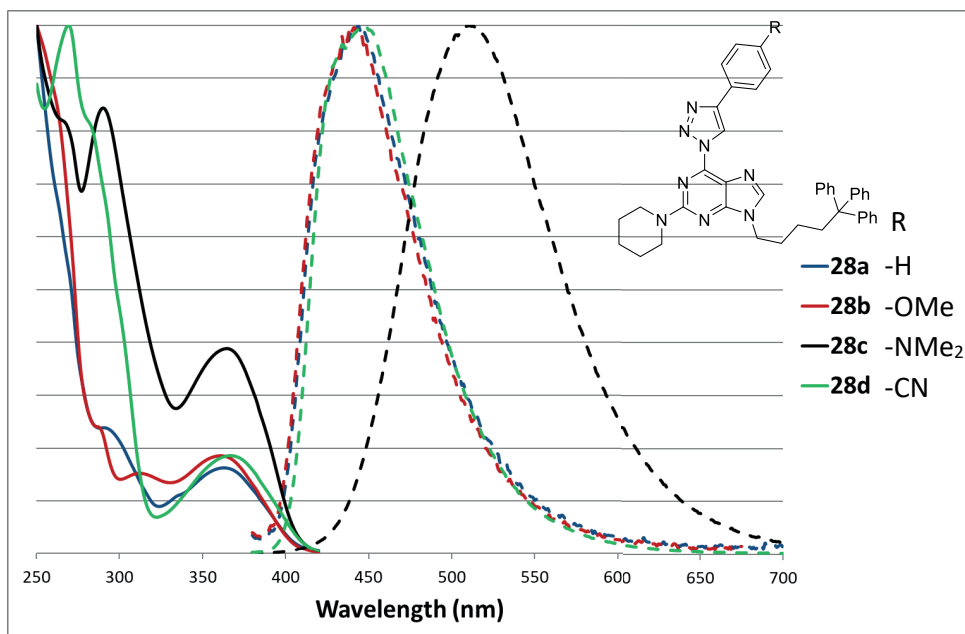


Fig. 5. Normalized absorption(—) and emission(- -) spectra of 2-amino-6-triazolylpurines **28a-d** in DCM solution.

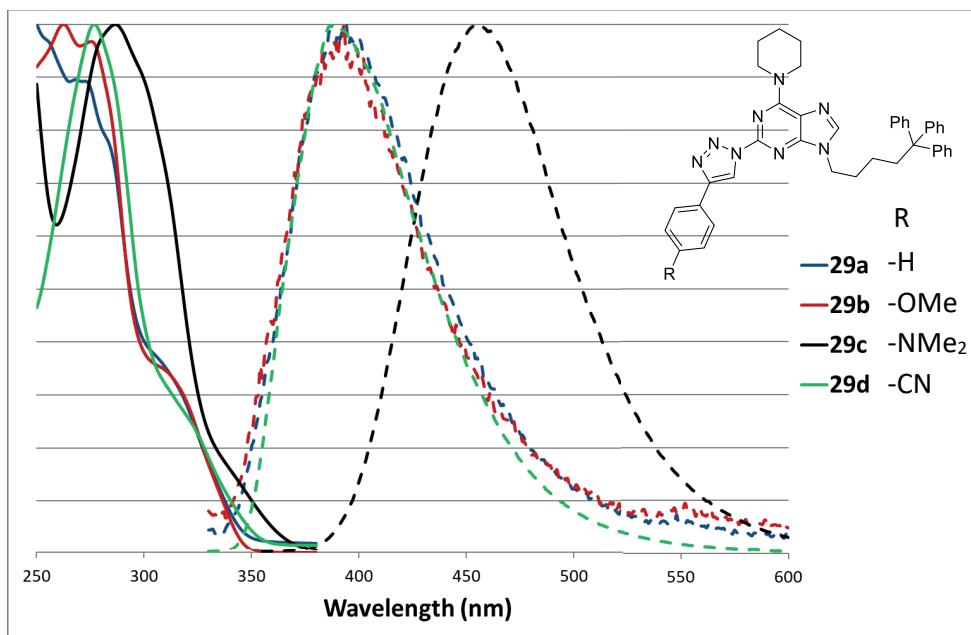


Fig. 6. Normalized absorption(—) and emission(- -) spectra of 6-amino-2-triazolylpurines **29a-d** in DCM solution.

Table 4

Absorption, Emission and Quantum Yield Experimental Data of Purine Derivatives

No.	Compound	$\lambda_{\text{abs max}}$ (nm)*	$\lambda_{\text{em max}}$ (nm)*	Φ_{PL} (DCM)	Φ_{PL} (thin layer film)
1	28a	364	446	0.91	0.32
2	28b	360	439	0.78	0.28
3	28c	365	511	0.74	0.03
4	28d	367	448	0.90	0.40
5	29a	320 (shoulder)	394	0.31	0.22
6	29b	320 (shoulder)	399	0.17	0.15
7	29c	330 (shoulder)	455	0.30	0.03
8	29d	330 (shoulder)	388	0.44	0.20
9	36a	305 (shoulder)	356	0.01	0.12
10	36b	300 (shoulder)	373	0.07	0.45
11	41a	310 (shoulder)	398	0.66	0.42
12	41c	292, 323, 338	362, 378, 397	0.51	0.20

*Measured in $5 \cdot 10^{-5}$ M DCM solution

Quantum yields were determined for the fluorescent compounds in DCM solution and in thin layer film, which could be done due to their amorphous properties. Compounds **28a-d**, **29a-d** and **41a,c** showed expected results – the quantum yield of fluorescence in solution reached up to 91%, but in thin layer film it was significantly lower, as the molecules are isolated in solution and fluorescence quenching does not occur. For compounds **36a,b**, the opposite effect was observed – the fluorescence quantum yield significantly increases in thin layer film. This can be explained by the rotation of aromatic rings in solution, which quenches fluorescence but is reduced in the solid phase. 2-Amino-6-triazolylpurines **28a-d** showed on average higher quantum yields in solution than the reverse regioisomers, but these compounds also showed a larger drop in quantum yield, moving to the solid phase in film (Table 4).

For compounds **28a-d** and **29a-d**, the ionization energy and photoconductivity threshold were determined, and from those the affinity energy was calculated (A. Vembris, ISSP). The measurements revealed that the ionization energy is not much influenced by the placement of the substituents in the C(2) and C(6) positions, but changes depending on the donor or acceptor substituent on phenyltriazole. The photoconductivity threshold changes both depending on the arrangement of the substituents and the donor or acceptor moiety. These values are significantly higher for 6-amino-2-triazolylpurines **29a-d** (3.07–3.45 eV) compared to the reverse regioisomers **28a-d** (2.75–2.95 eV).

Triplet energy levels were also determined for these compounds, which are important for potential application in OLEDs as hosts. For compounds **28a-d**, triplet levels are at 2.52–2.54 eV, for compounds **29a,b,d** 2.87–2.95 eV, and for **29c** 2.75 eV. The properties of compounds **29** are theoretically suitable for application as hosts for blue phosphorescent emitters.

DFT calculations showed that in the case of neutral or electron-withdrawing substituents on phenyltriazole, the HOMO orbitals of compounds **28a,d** are centered on purine, while the

LUMO are centered on phenyltriazole, while the HOMO and LUMO orbitals of **29a,d** are delocalized throughout the system. This arrangement indicates a more pronounced push-pull character for compounds **29a,d** as well as a lower propensity for the excited state to relax without emission. In the case of electron-donating substituents on triazole, compound **28b,c** and **29b,c** the HOMO orbitals are centered on phenyltriazole, while the LUMO orbitals are centered on purine.

Purine derivatives **28a,d** and **29a,d** were tested as emitters in OLED, but compound **29b** was tested as a host in OLED with FIrpic emitter. In the case of emitters, no electroluminescence was observed. Whereas in the experiment with the purine derivative **29b** as the host in OLED, the efficiency of the device dropped sharply by increasing voltage, if compared to the control experiment in which the host was polyvinylcarbazole (PVK). These results can be explained by the high current density in the OLED when purine derivative was used. The high charge mobility can be explained by the planar structure and dipole nature of the obtained derivatives. Such compounds could be used as organic field effect transistors in the future.

Research regarding organic field-effect transistors attempts to replace inorganic amorphous silicon in semiconductors. Mechanically flexible electronics, formed by solution methods, can be obtained by using low molecular weight compounds or polymers. For such materials one of the most important parameters is charge mobility, which ensures energy efficiency, operation with low power supply and a stable device temperature. Such devices can be constructed in two ways – with a gate electrode as the top or bottom layer (Fig. 7). If the gate electrode is the top layer, then the polymer substrate is used as the base, otherwise the gate electrode can serve as the base. The other structural elements are input and drain electrodes, an organic semiconductor and an insulator.⁸³

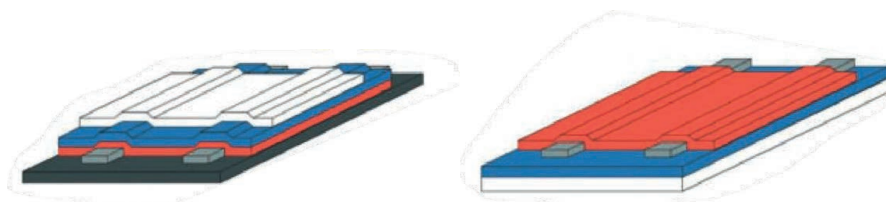


Fig. 7. Schematic representation of organic field effect transistors with gate electrode as the top (left) or bottom (right) layer. Polymer substrate (black), source and drain electrodes (gray), organic semiconductor (orange), insulator (blue), and gate electrode (white).⁸³

The scientific publications on the research described in this chapter can be found in Appendices II and IV.

2.2. Thermally activated delayed fluorescence in purine derivatives

The initial OLED with fluorescent emitters is able to use only 25% of the input energy. This is determined by the fact that during electrical excitation only a quarter of the excited molecules are in the singlet state, which is able to fluoresce, but the rest are in the triplet state, the energy of which is wasted. The situation was improved by phosphorescent metal complexes, which are

able to use all of the input energy, but these complexes are based on expensive and depleting transition metals – most often iridium, sometimes platinum, the use of which should be reduced. Thermally activated delayed fluorescence (TADF) is the field of research that has developed in the past decade and can potentially replace phosphorescent transition metal complexes. TADF looks at compounds that are able to utilize all the input energy through a reverse intersystem crossing (RISC) in which an excited molecule goes from a triplet state to a singlet state. In this case, molecules that are initially excited in the singlet state, produce fluorescence (F), while molecules from the initial triplet state enter the singlet state through RISC and form delayed fluorescence (DF) (Fig. 8).⁸⁴

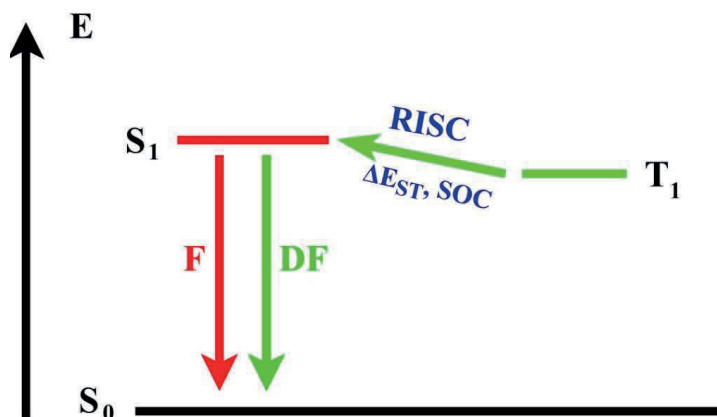


Fig. 8. Schematic representation of TADF emission.

For the RISC process to occur, value of spin-orbit coupling (SOC) must be as high as possible, but the difference between the singlet and triplet levels (ΔE_{ST}) must be sufficiently low. Higher SOC can be achieved with molecules that contain heavy atoms. Low ΔE_{ST} is achieved by reducing the overlap of the HOMO and LUMO orbitals. In molecules with covalently linked donor-acceptor pairs, this is achieved by steric hindrance that interrupts the conjugation between the donor and the acceptor. Another alternative is the use of exciplex systems with separate donor and acceptor components⁸⁴ (Fig. 9). Such compounds can be modified to obtain the required physical properties by including the active component in polymers or dendrimers to be used for OLED fabrication by the solution method.⁸⁵ The purine ring is characterized by fast intersystem transition process⁷⁰ with a high triplet quantum yield,⁶⁹ which are relevant parameters for the study of TADF systems. Carbazole has been widely used as the electron donor in TADF emitters and OLED hosts due to its high stability, good hole mobility, and triplet energy levels that are higher than those of fluorene or biphenyl.⁸⁶

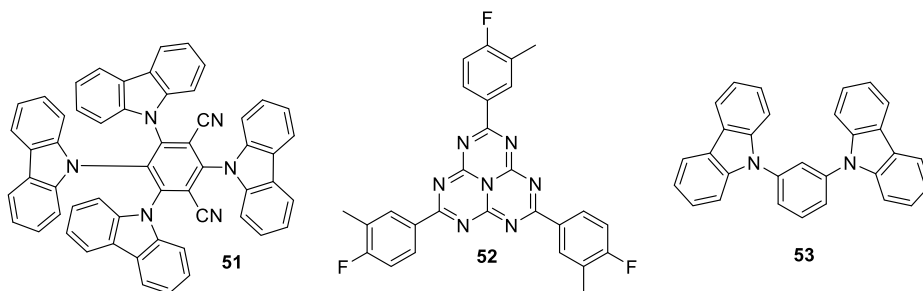


Fig. 9. Examples of sterically hindered compound (**51**) and exciplex pair (**52+53**) that can take part in RISC.^{84a}

Our initial tests were performed with 6-cyano-9-phenylpurine (**44a**), since the cyano group decreases the electron affinity of the purine, while the phenyl group prevents *N*(9)-*N*(7) tautomerization. Measurements with this compound showed weak fluorescence, yet pronounced phosphorescence at 77 K. This indicates the presence of molecules in the triplet state in sufficient quantity and matches the findings of the theoretical calculations on the energy levels of this system.

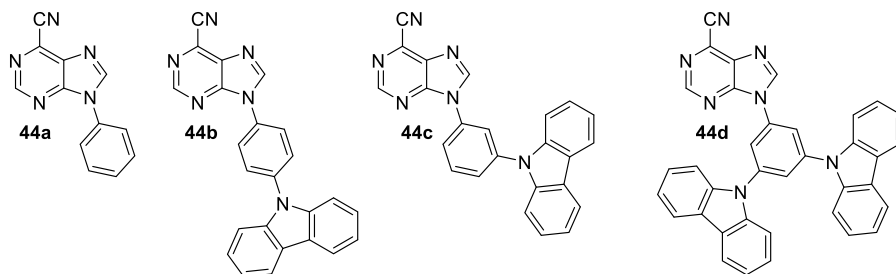


Fig. 10. 6-Cyanopurine component **24a** and covalently bonded conjugates **24b-d**.

Compound **44a** was tested in an exciplex system with PVK and 9-phenylcarbazole (9-PhCbz) due to the matching energy levels of these donors. For physical mixtures, there may be technical problems with molecular arrangement that make the formation of exciplex pairs less likely. An alternative is covalently bonded pairs of exciplexes in which the charge transfer cannot occur intramolecularly. Compounds **44b-d** (Fig. 10) were obtained in which the cyanopurine and carbazole are connected through a benzene ring that is twisted out of heterocyclic plane. The sterically hindered aromatic fragment interferes with the conjugation of the π -electron system and also works as a donor-donor-acceptor system,⁸⁷ which prevents an intramolecular process from occurring. The X-ray structure of the compound **44b** shows that the purine and carbazole are coplanar, but the benzene ring is 50° out of plane (Fig. 11).

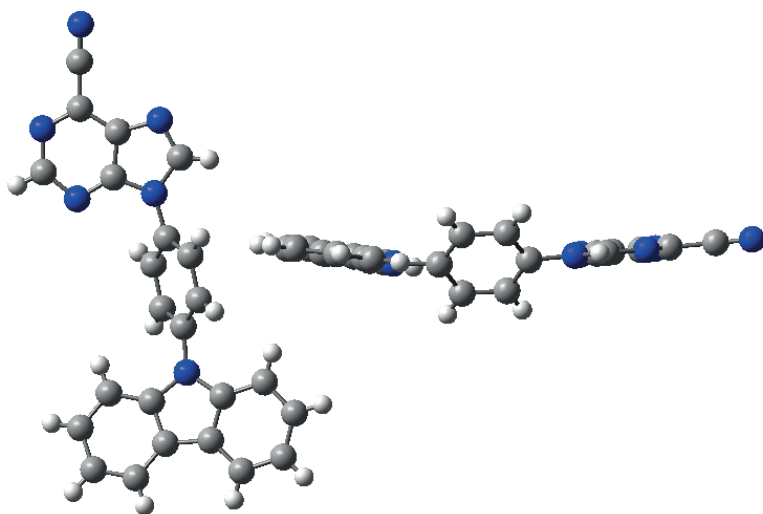


Fig. 11. Compound **44b** XRD structure in two projections with the benzene ring twisted out of plane.

Quenching of the carbazole emission was observed for the physical mixtures of purine and carbazole derivatives in solution, indicating an excited state transfer from carbazole to purine. For the covalently bonded **44b-d**, weak fluorescence was observed at room temperature, but at 77 K the phosphorescence of compounds **44c,d** is far more intense than fluorescence, indicating an intermolecular process. On the other hand, the intramolecular process is suppressed by the disrupted conjugation. This observation is also supported by the absorption spectra, which for the covalently bound compounds show a sum of compound **44a** and carbazole component absorption without an additional absorption band for the bonded system. In the case of compound **44b**, fluorescence and phosphorescence of comparable intensity were observed at 77 K, suggesting an increased probability of an intramolecular process.

Measurements in thin layer film (Table 5) showed that emission in the 473–528 nm region occurs from exciplexes with a quantum yield of up to 41% and emission quenching is observed in the presence of oxygen. Decreasing the temperature in the range 300–77 K causes an increase of the quantum yield over most of the range. This observation is in contrast to the expected result for TADF but was explained by the increased stability of the triplet state at low temperatures, which is important in the relaxation of the excited state. This relationship is not linear, and the TADF effect was observed with a local maximum of the quantum yield at 100–180 K. The photoluminescence consists of several components of different durations, which is characteristic to exciplex systems. The fastest component in the samples is 31–55 ns, which is slower than a typical fluorescence, so the delayed emission was observed. At lower temperatures, the fastest component is not much affected, but the next component is extended by about 80 ns, typical to TADF. The fastest and slowest components are caused through different pathways, which is expected in exciplex systems, since the distance between the donor and acceptor component is variable. In two-component systems, the ratio between the slow and fast components can be influenced by changing the donor-acceptor ratio. Experiments with

different concentrations of **44c** in a polymethyl methacrylate host caused an emission shift to the blue region and a decreased quantum yield by increasing dilution of **44c**.

Table 5

Photophysical Properties of Exciplex Systems in Thin Layer Film

No.	System	λ_{PL} , (nm) ^a	Φ_{PL}	t , (ns)	t , (%) ^b	E_S , (eV) ^c	E_T , (eV) ^d	ΔE_{ST} , (eV) ^e
1	44a / 9-PhCbz (1 : 1)	473	0.25	49	21	2.98	2.95	0.03
				137	56			
				682	16			
2	44a / PVK (1 : 1)	528	0.08	31	12	2.81	2.95	-0.14
				140	56			
				692	32			
3	44b	501	0.17	34	21	2.97	2.92	0.05
				149	79			
4	44c	502	0.41	54	39	2.82	2.94	-0.12
				246	61			
5	44d	497	0.13	55	27	2.85	2.94	-0.09
				183	73			

^a Emission maximum.

^b Percentage distribution of photoluminescence components.

^c Fluorescence activation energy at room temperature.

^d Phosphorescence activation energy 77 K.

^e $\Delta E_{ST} = E_S - E_T$

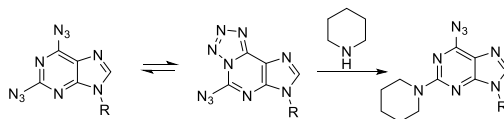
Covalently bonded TADF molecules can have different emission mechanisms depending on the morphology of the solid phase.⁸⁸ In measurements with compound **44c**, it was found that the TADF emission discussed above occurs in the amorphous phase, while fluorescence occurs in the crystalline phase with an emission maximum of 471 nm and quantum yield 52%. The change in the emission mechanism in the crystalline phase is explained by a stronger donor-acceptor conjugation, which is facilitated by conformation fixed in the crystal lattice.

The obtained purine derivatives are better suitable for the role of OLED hosts because their photoluminescence is quenched with increasing temperature. OLED tests were performed with compound **44d** because it showed the best charge mobility. An OLED with a green TADF emitter DACIPN and with compound **44d** as the host was obtained and produced a maximum external quantum yield of 11.6% and brightness above 50000 cd/m². An incomplete energy transfer to the emitter was observed when using a low emitter concentration (5%). OLEDs with active matrix **44d** showed higher external quantum yields than previously published results with other hosts known in literature.⁸⁹

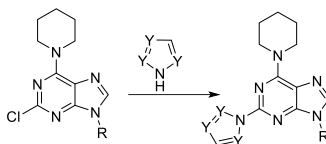
The scientific publication of the research described in this chapter can be found in Appendix III.

CONCLUSIONS

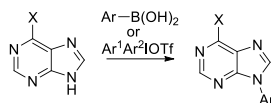
1. It is possible to perform the S_NAr reaction with amines at the less reactive atom at C(2) position of 2,6-diazidopurine due to the azide-tetrazole equilibrium.



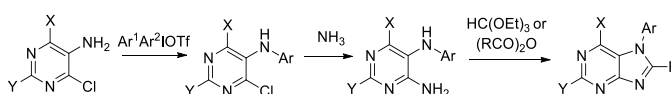
2. The presence of triphenylmethyl groups promotes the amorphous properties of the compounds and enables formation of solution processed amorphous thin layer films of purine derivatives.
3. Imidazole, 1-1*H*-1,2,4-triazole, 1-1*H*-1,2,3-triazole and 2-2*H*-1,2,3-triazole can be introduced at the atom at C(2) position using the S_NAr reaction at 160 °C temperature.



4. Aromatic substituents can be introduced at the nitrogen atom at N(9) position of purine using diaryliodonanes or the Chan–Lam reaction.



5. N(7) Arylpurines can be obtained in high yields from substituted 5-aminopyrimidines via *de novo* synthesis.



6. 2/6-Amino-2/6-azoly purines, depending on the substituent placement at the C(2) and C(6) positions, exhibit fluorescence with emission maxima around 390 or 450 nm. Their quantum yields reach up to 91% in solution and 45% in thin layer film. Such compounds have potential applications as organic field-effect transistors.
7. Both covalently bonded purine-carbazole exciplexes and the mixtures of their analogs exhibit TADF properties. Such compounds and mixtures show emissions of various durations characteristic of exciplexes with the maxima around 500 nm. The emission efficiencies at different temperatures are affected by the stability of the triplet state and the TADF effect. Quantum yields of the products reach up to 41% in the thin layer film. Such compounds have potential applications as hosts in OLEDs.

REFERENCES

1. Seley-Radtke, K. L.; Yates, M. K. *Antiviral Res.* **2018**, *154*, 66.
2. Saito, Y.; Hudson, R. H. E. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2018**, *36*, 48.
3. Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
4. Jou, J.-H.; Kumar, S.; Jou, Y. C. In *Disruptive characteristics and lifetime issues of OLEDs*, Buckley, A., Ed.; Woodhead Publishing, United Kingdom, 2013; pp. 410–442.
5. (a) Jou, J.-H.; Sahoo, S.; Dubey, D. K.; Yadav, R. A. K.; Swayamprabha, S. S.; Chavhan, S.D. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 11492. (b) Chen, H.-W.; Lee, J.-H.; Lin, B.-Y.; Chen, S.; Wu, S. T. *Light Sci. Appl.* **2018**, *7*, 17168.
6. Collier, G. S.; Brown, L. A.; Boone, E. S.; Kaushal, M.; Ericson, M. N.; Walter, M. G.; Long, B. K.; Kilbey II, S. M. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 6891.
7. (a) Butler, R. S.; Cohn, P.; Tenzel, P.; Abboud, K. A.; Castellano, R. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 623. (b) Yang, Y.; Cohn, P.; Dyer, A. L.; Eom, S.-H.; Reynolds, J. R.; Castellano, R. K.; Xue, J. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3580. (c) Yang, Y.; Cohn, P.; Eom, S.-H.; Abboud, K. A.; Castellano, R. K.; Xue, J. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 2867.
8. Lorenzo-Aparicio, C.; Gallego, M. R.; de Arellano, C. R.; Sierra, M. A. *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 5138.
9. (a) Wang, Z.; Yao, J.; Zhan, L.; Gong, S.; Ma, D.; Yang, C. *Dyes Pigm.* **2020**, *180*, 108437. (b) Wu, Y.; Zhang, Y.; Ran, C.; Lan, J.; Bin, Z.; You, J. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 3839.
10. Rosemeyer, H. *Chem. Biodivers.* **2004**, *1*, 361.
11. Cīrule, D.; Ozols, K.; Platnieks, O.; Bizdēna, Ē.; Māliņa, I.; Turks, M. *Tetrahedron* **2016**, *72*, 4177.
12. Singh, B.; Diaz-Gonzalez, R.; Ceballos-Perez, G.; Rojas-Barros, D. I.; Gunaganti, N.; Gillingwater, K.; Martinez-Martinez, M. S.; Manzano, P.; Navarro, M.; Pollastri, M. P. *J. Med. Chem.* **2020**, *63*, 9912.
13. Malínková, V.; Řezníčková, E.; Jorda, R.; Gucký, T.; Kryštof, V. *Bioorg. Med. Chem.* **2017**, *25*, 6523.
14. Novosjolova, I.; Bizdēna, Ē.; Turks, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *2015*, 3629.
15. Zaķis, J. M.; Ozols, K.; Novosjolova, I.; Vilšķērsts, R.; Mishnev, A.; Turks, M. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 4753.
16. Kania, J.; Gundersen, L.-L. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 2008.
17. Guo, H.-M.; Xin, P.-Y.; Niu, H.-Y.; Wang, D.-C.; Jiang, Y.; Qu, G.-R. *Green Chem.* **2010**, *12*, 2131.
18. Qu, G.-R.; Mao, Z.-J.; Niu, H.-Y.; Wang, D.-C.; Xia, C.; Guo, H.-M. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1745.
19. Parmar, U.; Somvanshi, D.; Kori, S.; Desai, A. A.; Dandela, R.; Maity, D. K.; Kapdi, A. R. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 8900.
20. Frieden, M.; Aviñó, A.; Eritja, R. *Nucleosides Nucleotides Nucleic Acids* **2003**, *22*, 193.
21. Cīrule, D.; Novosjolova, I.; Bizdēna, Ē.; Turks, M.; Beilstein *J. Org. Chem.* **2021**, *17*, 410.
22. (a) Hocek, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *2003*, 245. (b) Čerňa, I.; Pohl, R.; Klepetářová, B.; Hocek, M. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 9048. (c) Liu, J.; Robins, M. *J. Org. Lett.* **2004**, *6*, 3421.

23. Wang, D.-C.; Niu, H.-Y.; Qu, G.-R.; Liang, L.; Wei, X.-J.; Zhang, Y.; Guo, H. M. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 7663.
24. Bhanu Prasad, A. S.; Stevenson, T. M.; Citineni, J. R.; Nyzam, V.; Knochel, P. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 7237.
25. Elzein, E.; Palle, V.; Wu, Y.; Maa, T.; Zeng, D.; Zablocki, J. *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 4766.
26. Hocek, M.; Pohl, R.; Císařová, I. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *2005*, 3026.
27. Šišuljins, A.; Bucevičius, J.; Tseng, Y.-T.; Novosjolova, I.; Traskovskis, K.; Bizdēna, Ē.; Chang, H.-T.; Tumkevičius, S.; Turks, M. *Beilstein J. Org. Chem.* **2019**, *15*, 474.
28. Mahajan, T. R.; Ytre-Arne, M. E.; Strøm-Andersen, P.; Dalhus, B.; Gundersen, L.-L. *Molecules*, **2015**, *20*, 15944.
29. (a) Niu, H.-Y.; Xia, C.; Qu, G.-R.; Zhang, Q.; Jiang, Y.; Mao, R.-Z.; Li, D.-Y.; Guo, H.-M. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 5039. (b) Csenki, J. T.; Mészáros, Á.; Gonda, Z.; Novák, Z. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 15638.
30. Abdoli, M.; Mirjafary, Z.; Saeidian, H.; Kakanejadifard, A. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 44371.
31. Traskovskis, K.; Mihailovs, I.; Tokmakovs, A.; Jurgis, A.; Kokars, V.; Rutkis, M. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 11268.
32. Tobrman, T.; Štěpnička, P.; Císařová, I.; Dvořák, D. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008*, 2167.
33. Tobrman, T.; Dvořák, D. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2007**, *72*, 1365.
34. Isobe, Y.; Kurimoto, A.; Tobe, M.; Hashimoto, K.; Nakamura, T.; Norimura, K.; Ogita, H.; Takaku, H. *J. Med. Chem.* **2006**, *49*, 2088.
35. Carrera, D.; Angelaud, R.; Sheng, P.; Safina, B.; Li, J. *Org. Process Res. Dev.* **2013**, *17*, 138.
36. Kurimoto, A.; Ogino, T.; Ichii, S.; Isobe, Y.; Tobe, M.; Ogita, H.; Takaku, H.; Sajiki, H.; Hirota, K.; Kawakami, H. *Bioorg. Med. Chem.* **2004**, *12*, 1091.
37. Crestey, F.; Zimdars, S.; Knochel, P. *Synthesis* **2013**, *45*, 3029.
38. Stokes, S. S.; Huynh, H.; Gowravaram, M.; Albert, R.; Cavero-Tomas, M.; Chen, B.; Harang, J.; Loch III, J. T.; Lu, M.; Mullen, G. B.; Zhao, S.; Liu, C.-F.; Mills, S. D. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2011**, *21*, 4556.
39. Pohl, R.; Hocek, M. *Synthesis* **2004**, *17*, 2869.
40. Hocek, M.; Votruba, I.; Dvořáková, H. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 607.
41. Nicolaou, K. C.; Ellery, S. P.; Rivas, F.; Saye, K.; Rogers, E.; Workinger, T. J.; Schallenberger, M.; Tawatao, R.; Montero, A.; Hessell, A.; Romesberg, F.; Carson, D.; Burton, D. *Bioorg. Med. Chem.* **2011**, *19*, 5648.
42. Havelková, M.; Dvořák, D.; Hocek, M. *Synthesis*, **2001**, *11*, 1704.
43. Costanzi, S.; Tikhonova, I. G.; Ohno, M.; Roh, E. J.; Joshi, B. V.; Colson, A.-O.; Houston, D.; Maddileti, S.; Harden, T. K.; Jacobson, K. A. *J. Med. Chem.* **2007**, *50*, 3229.
44. Ibrahim, N.; Chevot, F.; Legraverend, M. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 305.
45. Langli, G.; Gundersen, L.-L.; Rise, F. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5625.
46. Borrmann, T.; Abdelrahman, A.; Volpini, R.; Lambertucci, Alksnis, E.; Gorzalka, S.; Knospe, M.; Schiedel, A. C.; Cristalli, G.; Müller, C. E. *J. Med. Chem.* **2009**, *52*, 5974.

47. (a) Laufer, S. A.; Domeyer, D. M.; Scior, T. R. F.; Albrecht, W.; Hauser, D. R. J. *J. Med. Chem.* **2005**, *48*, 710. (b) Bilbao, N.; Vázquez-González, V.; Aranda, M. T.; González-Rodríguez, D. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *2015*, 7160.
48. Mahajan, T. R.; Gundersen, L.-L. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 5899.
49. Liang, Y.; Wnuk, S. F. *Molecules*, **2015**, *20*, 4874.
50. Amblard, F.; Nolan, S. P.; Gillaizeau, I.; Agrofoglio, L. A. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 9177.
51. Zhou, P.; Xie, M.-S.; Qu, G.-R.; Li, R.-L.; Guo, H.-M. *Asian J. Org. Chem.* **2016**, *5*, 1100.
52. Horhota, A. T.; Szostak, J. W.; McLaughlin, L. W. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5345.
53. Larsen, A. F.; Ulven, T. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4997.
54. Khalafi-Nezhad, A.; Zare, A.; Parhami, A.; Navid, M.; Rad, S.; Nejabat, G. R. *Can. J. Chem.* **2006**, *84*, 979.
55. Chen, S.; Graceffa, R. F.; Boezio, A. A. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 16.
56. (a) Kotek, V.; Chudíková, N.; Tobrman, T.; Dvořák, D. *Org. Lett.* **2010**, *24*, 5724. (b) Kotek, V.; Tobrman, T.; Dvořák, D. *Synthesis*, **2012**, *44*, 610. (c) Aarhus, T. I.; Fritze, U. F.; Hennum, M.; Gundersen, L.-L. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 5748.
57. Keder, R.; Dvořáková, H.; Dvořák, D. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 1522.
58. (a) Hirota, K.; Kazaoka, K.; Niimoto, I.; Sajiki, H. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 1354. (b) Biagi, G.; Giorgi, I.; Livi, O.; Pacchini, F.; Salerni, O. L.; Scartoni, V. *J. Heterocycl. Chem.* **2005**, *42*, 743. (c) Guchhait, S. K.; Chaudhary, V. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 6694. (d) Bollier, M.; Klupsch, F.; Six, P.; Dubuquoy, L.; Azaroual, N.; Millet, R.; Leleu-Chavain, N. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 422. (e) Tber, Z.; Biteau, N. G.; Agrofoglio, L.; Cros, J.; Goffinont, S.; Castaing, B.; Nicolas, C.; Roy, V. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, *2019*, 5756.
59. (a) Liu, J.; Dang, Q.; Wei, Z.; Shi, F.; Bai, X. *J. Comb. Chem.* **2006**, *8*, 410. (b) Chorvat, R. J.; Bakthavatchalam, R.; Beck, J. P.; Gilligan, P. J.; Wilde, R. G.; Cocuzza, A. J.; Hobbs, F. W.; Cheeseman, R. S.; Curry, M.; Rescinito, J. P.; Krenitsky, P.; Chidester, D.; Yarem, J. A.; Klaczkiwicz, J. D.; Hodge, C. N.; Aldrich, P. E.; Wasserman, Z. R.; Fernandez, C. H.; Zaczek, R.; Fitzgerald, L. W.; Huang, S.-M.; Shen, H. L.; Wong, N.; Chien, B. M.; Quon, C. Y.; Arvanitis, A. *J. Med. Chem.* **1999**, *42*, 833. (c) Gordon, M. R.; Lindell, S. D.; Richards, D. *Synlett* **2018**, *29*, 473. (d) Zelli, R.; Zeinyeh, W.; Haudecouer, R.; Alliot, J.; Boucherle, B.; Callebaut, I.; Décout, J.-L. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 6360.
60. (a) Novosjolova, I.; Bizdēna, Ē.; Turks, M. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 6557. (b) Novosjolova, I.; Bizdēna, Ē.; Turks, M. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2015**, *190*, 1236.
61. Traskovskis, K.; Rudušs, A.; Kokars, V.; Mihailovs, I.; Lesina, N.; Vembris, A. *New J. Chem.* **2019**, *43*, 37.
62. Satoh, Y.; Marcopulos, N. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 1759.
63. Kim, S. H.; Jang, J.; Lee, J. Y. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 223505.
64. Hong, G.; Gan, X.; Leonhardt, C.; Zhang, Z.; Seibert, J.; Busch, J. M.; Bräse, S. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2005630.
65. Miyashita, A.; Suzuki, Y.; Ohta, K.; Higashino, T. *Heterocycles* **1994**, *39*, 345.

66. Matsuzaki, K.; Okuyama, K.; Tokunaga, E.; Saito, N.; Shiro, M.; Shibata, N. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3038.
67. Šála, M.; Kögler, M.; Plačková, P.; Mejdrová, I.; Hřebabeký, H.; Procházková, E.; Strunin, D.; Lee, G.; Birkus, G.; Weber, J.; Mertlíková-Kaiserová, H.; Nencka, R. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2016**, *26*, 2706.
68. Arce, R.; Quiñones, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8218.
69. Murgida, D. H.; Bilmes, G. M.; Erra-Balsells, R. *Photochem. Photobiol.* **1996**, *64*, 777.
70. Crespo-Hernández, C. E.; Martínez-Fernández, L.; Rauer, C.; Reichardt, C.; Mai, S.; Pollum, M.; Marquetand, P.; González, L.; Corral, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4368.
71. Gomez, E. F.; Venkatraman, V.; Grote, J. G.; Steckl, A. J. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 7552.
72. (a) Wei, Q.; Fei, N.; Islam, A.; Lei, T.; Hong, L.; Peng, R.; Fan, X.; Chen, L.; Gao, P.; Ge, Z. *Adv. Optical Mater.* **2018**, *6*, 1800512. (b) Geffroy, B.; le Roy, P.; Prat, C. *Polym. Int.* **2006**, *55*, 572.
73. Negi, S.; Mittal, P.; Kumar, B. *Microsyst. Technol.* **2018**, *24*, 4981.
74. Godumala, M.; Choi, S.; Cho, M. J.; Choi, D. H. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 2172.
75. (a) Jovaisaite, J.; Cīrūle, D.; Jeminejs, A.; Novosjolova, I.; Turks, M.; Baronas, P.; Komskis, R.; Tumkevicius, S.; Jonusauskas, G.; Jursenas, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 26502. (b) Xu, H.; Chen, W.; Ju, L.; Lu, H. *Spectrochim. Acta A* **2021**, *247*, 119074.
76. Wang, H.-Y.; Yu, K.-K.; Tan, C.-Y.; Li, K.; Liu, Y.-H.; Shi, L.; Lu, K.; Yu, X.-Y. *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 2864.
77. (a) Cocca, L. H. Z.; Abegao, L. M. G.; Sciuti, L. F.; Vabre, R.; Siqueira, J. P.; Kamada, K.; Mendonça, C. R.; Piguel, S.; De Boni, L. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 12617. (b) Venkatesh, V.; Shukla, A.; Sivakumar, S.; Verma, S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 2185.
78. Patrizi, B.; Cozza, C.; Pietropaolo, A.; Foggi, P.; de Cumis, M. S. *Molecules*, **2020**, *25*, 430.
79. Sasaki, S.; Drummen, G. P. C.; Konishi, G. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 2731.
80. Patrizi, B.; Iagatti, A.; Abbondanza, L.; Bussotti, L.; Zanardi, S.; Salvalaggio, M.; Fusco, R.; Foggi, P. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 5840.
81. Verbitskiy, E. V.; Rusinov, G. L.; Chupakhin, O. N.; Charushin, V. N. *Dyes Pigm.* **2020**, *180*, 108414.
82. Reichardt, C.; *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319.
83. (a) Allard, S.; Forster, M.; Souharce, B.; Thiem, H.; Scherf, U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4070. (b) Wang, C.; Zhang, X.; Dong, H.; Chen, X.; Hu, W. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 2000955.
84. (a) Yang, Z.; Mao, Z.; Xie, Z.; Zhang, Y.; Liu, S.; Zhao, J.; Xu, J.; Chi, Z.; Aldred, M. P. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 915. (b) Chen, X.-K.; Kim, D.; Brédas, J.-L. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2215.
85. Huang, T.; Jiang, W.; Duan, L. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 5577.
86. Wex, B.; Kaafarani, B. R. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 8622.
87. Auffray, M.; Balijapalli, U.; Ribierre, J.-C.; Tsuchiya, Y.; Adachi, C. *Chem. Lett.* **2020**, *49*, 932.
88. Zhang, D.-D.; Suzuki, K.; Song, X.-Z.; Wada, Y.; Kubo, S.; Duan, L.; Kaji, H. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 7192.

89. Skuodis, E.; Bezvikonnyi, O.; Tomkeviciene, A.; Volyniuk, D.; Mimaite, V.; Lazauskas, A.; Bucinskas, A.; Keruckiene, R.; Sini, G.; Grazulevicius, J. V. *Org. Electron.* **2018**, *63*, 29.