

Thiết kế tổng hợp và đánh giá tính chất phát quang của một số dẫn xuất 3,6-diphenylpyrazine-2-cyanopyrazine mới

Bàn Văn Phúc¹, Hồ Quốc Việt², Đỗ Tuấn Tú³, Nguyễn Minh Hoàng², Trần Tuấn Linh¹,
Đặng Thanh Tuấn², Trần Quang Hưng^{1,4*}

¹Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, Hà Nội, Việt Nam

²Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 19 Lê Thánh Tông, phường Phan Chu Trinh, Hà Nội, Việt Nam

³Bộ môn Hóa học, Khoa Khoa học và Công nghệ, Đại học Keio, số 3-14 Hiyoshi, Kohoku, Yokohama, Kanagawa 223-0061, Nhật Bản

⁴Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 11/6/2024; ngày chuyển phân biện 14/6/2024; ngày nhận phân biện 25/6/2024; ngày chấp nhận đăng 2/7/2024

Tóm tắt:

Bảy dẫn xuất 2-cyanopyrazine trong đó có sáu hợp chất mới đã được thiết kế theo mô típ donor-acceptor-donor đối xứng với lõi acceptor là 2-cyanopyrazine. Việc sử dụng acceptor mạnh này biến nhóm các vòng phenyl đơn giản trở thành donor, nhằm tạo ra các phân tử phát quang mới, cũng như nghiên cứu kết quả của sự thay đổi các nhóm thế trên vòng phenyl. Đây là mô típ không phổ biến và có thể được áp dụng rộng rãi trong việc thiết kế các phân tử phát huỳnh quang hoạt hóa nhiệt trễ (TADF) mới. Các dẫn xuất này đã được tổng hợp một cách hiệu quả thông qua phản ứng Suzuki. Đánh giá tính chất phát quang của các hợp chất mới này cho thấy, nhóm thế Donor là các dẫn xuất phenyl khác nhau có thể điều chỉnh tính chất phát quang của phân tử bằng nhiều cách khác nhau. Hai hợp chất mới 3f và 3g phát quang trong vùng nhìn thấy, trong đó hợp chất 3g cho dải phát xạ với độ chọn lọc cao. Kết quả chỉ ra rằng, phương pháp sử dụng 2-cyanopyrazine làm lõi acceptor kết hợp với các dẫn xuất vòng phenyl với các nhóm thế khác nhau mang lại tính chất phát quang linh hoạt, có thể điều chỉnh dễ dàng. Các kết quả thu được trong nghiên cứu này mở ra triển vọng ứng dụng của các dẫn xuất 2-cyanopyrazine trong lĩnh vực quang điện tử và vật liệu phát quang.

Từ khóa: phát huỳnh quang hoạt hóa nhiệt trễ, pyrazine fluorescent, 2-cyanopyrazine.

Chỉ số phân loại: 1.4, 2.5

Design, synthesise, and evaluate photoluminescent properties of novel 3,6-diphenylpyrazine-2-cyanopyrazine derivatives

Van Phuc Ban¹, Quoc Viet Ho², Tuan Tu Do³, Minh Hoang Nguyen², Tuan Linh Tran¹, Thanh Tuan Dang², Quang Hung Tran^{1,4*}

¹Institute of Chemistry, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Hanoi, Vietnam

²Faculty of Chemistry, University of Science, Vietnam National University - Hanoi, 19 Le Thanh Tong Street, Phan Chu Trinh Ward, Hanoi, Vietnam

³Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University, 3-14 Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama, Kanagawa 223-0061, Japan

⁴Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Hanoi, Vietnam

Received 11 June 2024; revised 25 June 2024; accepted 2 July 2024

Abstract:

Seven 2-cyanopyrazine derivatives, including six novel compounds, were designed based on a symmetric donor-acceptor-donor (D-A-D) motif, employing 2-cyanopyrazine. The use of this strong acceptor transforms simple phenyl rings into donors aimed to develop new photoluminescent molecules and investigate the effects of substituent modifications on the phenyl rings. This is an uncommon motif with potential for broad application in designing new thermally activated delayed fluorescence (TADF) molecules. The derivatives were efficiently synthesised via Suzuki coupling reactions. Investigation of the photoluminescent properties of these novel compounds revealed that the phenyl-based donor substituents could modulate the photoluminescent characteristics of the molecules in diverse ways. Two new compounds, 3f and 3g, exhibited emission in the visible region, with compound 3g demonstrating a highly selective emission band. The results suggest that strategically adding various phenyl derivatives as donor substituents to the 2-cyanopyrazine acceptor core yields flexible and easily tunable luminescent properties. The results obtained in this study open up promising prospects for the application of 2-cyanopyrazine derivatives in the fields of optoelectronics and luminescent materials.

Keywords: pyrazine fluorescent, thermally activated delayed fluorescence, 2-cyanopyrazine.

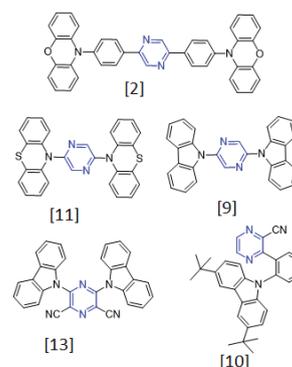
Classification numbers: 1.4, 2.5

*Tác giả liên hệ: Email: hungtq@gmail.com

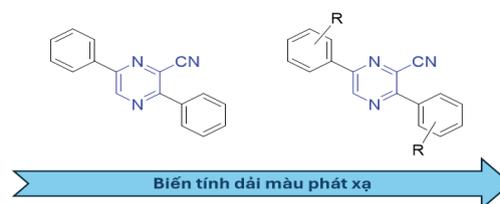
1. Đặt vấn đề

Pyrazine là một dị vòng thơm có vai trò quan trọng trong nhiều lĩnh vực, đặc biệt là trong ngành dược phẩm [1]. Tuy nhiên, tiềm năng ứng dụng của các hợp chất pyrazine trong lĩnh vực vật liệu phát quang hữu cơ (OLED) vẫn chưa được khai thác đầy đủ. Các nghiên cứu gần đây đã chỉ ra rằng các dẫn xuất pyrazine (không bao gồm các dẫn xuất quinoxaline) có thể được sử dụng để chế tạo các vật liệu phát quang hiệu suất cao dựa trên cơ chế phát huỳnh quang hoạt hóa nhiệt trễ (TADF) và phát quang kích thích tập hợp (AIE). Y. Kato và cs (2019) [2] lần đầu tiên công bố hai chất phát quang mới chứa cấu phần pyrazine là: 2Ac-PRZ phát quang màu xanh da trời với $\lambda_{EL} = 475$ nm và tọa độ CIE là (0,31; 0,55) và EQE_{max} là 21,4%; 2PXZ-PRZ phát quang màu xanh lá với $\lambda_{EL} = 519$ nm và tọa độ CIE là (0,19; 0,31) và EQE_{max} là 11,9%. Khi hợp chất 2Ac-PRZ tạo phức với CuI, vật liệu này phát quang màu trắng hiệu suất lượng tử ngoài (external quantum efficiency - EQE) đạt 11%. Ngay sau nghiên cứu này, nhóm của M. Cai và cs (2021) [3] cũng đã công bố một loạt các chất phát quang TADF màu xanh chứa pyrazine làm cấu phần nhận (acceptor) và benzofuro-carbazole hoặc benzothieno-carbazole làm cấu phần cho (donor). Trong số các phân tử trong nghiên cứu, BFCZPZ2 cho năng suất lượng tử phát quang cao (PLQY) (91% trong 2,8-bis(diphenylphosphoryl)dibenzo[b,d]thiophene (PPT)). Thiết bị sử dụng vật liệu BFCZPZ2 thể hiện phát xạ màu xanh đậm với $\lambda_{EL} = 464$ nm và tọa độ CIE là (0,15; 0,16) và EQE_{max} 21,3 % [3]. Cũng trong năm đó, P.L. Santos và cs (2019) [4] đã thiết kế, tổng hợp và nghiên cứu tính chất phát quang của một số hợp chất sử dụng các dị vòng pyridine, pyrimidine và pyrazine thay thế vòng benzene của nhóm sulfonyldibenzene (acceptor). Đối với dị vòng pyrazine, mặc dù chưa thu được OLED màu xanh đậm như mong muốn, tuy nhiên OLED sử dụng dị vòng pyrazine đã cho hiệu suất phát quang cao hơn các dị vòng còn lại mà nhóm đã nghiên cứu, EQE_{max} 18% cho phát xạ màu xanh lá $\lambda_{EL} = 522$ nm [4]. Gần đây, P. Rajamalli và cs (2021) [5] đã công bố hai hợp chất phát quang mới dựa trên lõi pyrazine là DTCz-Pz và DTCz-DPz cho phát quang màu xanh đậm. Hai vật liệu này cho thấy hiệu suất lượng tử phát quang khá cao, khoảng từ 76 đến 96%, trong cả dung dịch toluene và màng mỏng PPT pha tạp. Cả 2 đã được xác nhận là phát xạ TADF. Các OLED sử dụng DTCz-Pz cho EQE_{max} là 11,6%, CIE (0,15; 0,16) và $EQE_{max} = 7,2\%$ đối với thiết bị sử dụng DTCz-DPz có CIE (0,15; 0,30) [5]. Hầu hết các nghiên cứu đều cho thấy tiềm năng của pyrazine trong việc thiết kế vật liệu TADF màu xanh lam [6]. Một số ít trường hợp nghiên cứu cho phát quang màu đỏ đến đỏ cam [7, 8]. Ngoài ra, một số nghiên cứu còn cho thấy các hợp chất pyrazine có khả năng phát xạ lân quang cao [9-11]. So sánh với dị vòng 1,3,5-triazine, thì pyrazine ít được sử dụng hơn nhiều, do khả năng nhận điện tử trong các mô hình donor-acceptor của pyrazine kém hơn. Để giải quyết vấn đề này, việc đưa các nhóm hút điện tử mạnh như cyano (-CN) vào vòng pyrazine đã được đề

xuất và chứng minh là một giải pháp hiệu quả. Tuy nhiên, số lượng các nghiên cứu liên quan đến hướng tiếp cận này vẫn còn rất hạn chế. Mới chỉ có 2 nghiên cứu của J. Liu và cs (2019) [12] và L. Salah và cs (2021) [13] được công bố liên quan đến giải pháp này. Cả 2 đều sử dụng nhóm cyano (-CN) để tăng khả năng hút điện tử của vòng pyrazine [12, 13] (hình 1). Hai hợp chất TCzPZCN và 2TCzPZCN trong công bố của J. Liu và cs (2019) [12] được chứng minh phát xạ TADF với ΔE_{ST} nhỏ hơn 0,1 eV. Linh kiện OLED sử dụng vật liệu TCzPZCN và 2TCzPZCN của J. Liu và cs (2019) [12] cho EQE_{max} lần lượt là 7,1 và 12,2% [12]. Trong nghiên cứu của L. Salah và cs (2021) [13], nhóm tác giả đã chỉ ra rằng lõi 2-cyano pyrazine được xác định là một mô típ quan trọng để điều chỉnh không gian lập thể và góc nhị diện theo cách ngăn chặn sự hình thành dimer. Cả hai nghiên cứu đã chứng minh rằng 2-cyanopyrazine là acceptor đầy hứa hẹn để thiết kế các tác nhân TADF màu xanh lam có độ ổn định màu cao.



Hình 1. Một số phân tử phát huỳnh quang hoạt hóa nhiệt trễ có chứa pyrazine.



Hình 2. Một số phân tử phát quang mới chứa 2-cyanopyrazine trong nghiên cứu này.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày quy trình tổng hợp và đánh giá tính chất quang của một loạt các dẫn xuất 2-cyanopyrazine mới. Các hợp chất này được thiết kế dựa trên mô típ donor-acceptor, với lõi 2-cyanopyrazine đóng vai trò acceptor và hai nhóm thế phenyl đóng vai trò donor yếu (hình 2). Điểm đặc biệt của cấu trúc này là các nhóm thế trên phenyl có thể dễ dàng được thay đổi thông qua phản ứng Suzuki, cho phép điều chỉnh tính chất phát quang của phân tử. Nghiên cứu này nhằm mục đích mở rộng thư viện

các hợp chất phát quang dựa trên pyrazine, đồng thời làm sáng tỏ mối quan hệ giữa cấu trúc và tính chất quang của chúng. Kết quả thu được sẽ đóng góp quan trọng vào việc phát triển các vật liệu OLED màu xanh hiệu suất lượng tử cao và ổn định. Với tiềm năng ứng dụng to lớn của các vật liệu này trong công nghệ màn hình và chiếu sáng tiên tiến, nghiên cứu của chúng tôi hứa hẹn sẽ thu hút sự quan tâm của cộng đồng khoa học cũng như các nhà nghiên cứu công nghệ trong lĩnh vực liên quan.

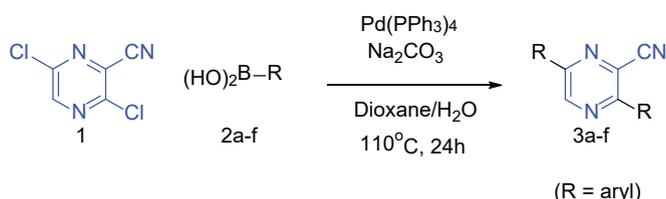
2. Nguyên liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên liệu

Các hóa chất và dung môi phản ứng được mua từ các Hãng Sigma-Aldrich, Merck, TCI, AKSci và sử dụng trực tiếp mà không qua tinh chế. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân ¹H-NMR và ¹³C-NMR được đo trên máy Bruker Avance 500 MHz, sử dụng CDCl₃ làm dung môi và tetramethylsilane (TMS) làm chất chuẩn nội. Phổ hấp thụ tử ngoại (UV) được đo trên hệ máy DS5 Dual Beam UV-Vis Spectrophotometer (Edinburgh). Phổ huỳnh quang được đo trên hệ máy Mid-Focal Length Imaging Spectrometers iHR550 (Horiba).

2.2. Quy trình tổng hợp 3,6-diarylpiazine-2-carbonitrile thông qua phản ứng Suzuki-Miyaura

Quy trình chung tổng hợp của 3,6-diphenylpyrazine-2-carbonitrile **3a** được thể hiện ở (hình 3):



Hình 3. Sơ đồ tổng hợp các dẫn xuất 3,6-diarylpiazine-2-carbonitrile (với R là các aryl khác nhau).

Cho 3,6-dichloropyrazine-2-carbonitrile **1** (150 mg, 0,862 mmol), axit phenyl boronic **2** (231 mg, 1,897 mmol), Pd(PPh₃)₄ (50 mg, 0,043 mmol) và Na₂CO₃ (457 mg, 4,31 mmol) vào ống chịu áp 40 ml. Hỗn hợp được loại khí bằng kỹ thuật back-filled bằng khí Argon nhiều lần. Phản ứng được gia nhiệt ở 100°C trong 24 giờ. Sau phản ứng, dung môi được loại bỏ bằng máy cất quay áp suất thấp. Hỗn hợp được chiết với etyl axetat và nước. Pha hữu cơ được làm khô bằng Na₂SO₄, lọc và dung môi được cất loại ở áp suất thấp. Cặn màu vàng được tinh chế bằng sắc ký cột (silica gel, hexan/etyl axetat 3:1) thu được **3a** (177 mg, 80%) dưới dạng chất rắn màu trắng. ¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ 9,24 (s, 1H); 8,14-8,08 (m, 2H); 8,08-8,02 (m, 2H); 7,62-7,51 (m, 6H). ¹³C NMR (126 MHz, Chloroform-*d*) δ 154,5; 150,8; 143,5; 134,3; 134,1; 131,0; 130,9; 129,3; 128,9; 128,9; 127,0; 126,7; 116,7.

3,6-di-*m*-tolylpyrazine-2-carbonitrile **3b**: Được điều chế theo quy trình chung sử dụng 3,6-dichloropyrazine-2-carbonitrile **1** (150 mg, 0,862 mmol), axit (3-methylphenyl) boronic (258 mg, 1,897 mmol). Sản phẩm được tinh chế bằng sắc ký cột nhanh (silica gel, hexan/etyl axetat 5:1) thu được **3b** (199 mg, 81%) dưới dạng chất rắn màu trắng. ¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ 9,20 (s, 1H); 7,93 (s, 1H); 7,90-7,82 (m, 3H); 7,49-7,40 (m, 2H); 7,36 (dddt, J=15,7; 7,6; 1,8; 0,9 Hz, 2H); 2,48 (d, J=2,2 Hz, 6H). ¹³C NMR (126 MHz, Chloroform-*d*) δ 154,5; 150,8; 143,5; 139,1; 138,8; 134,2; 134,1; 131,7; 131,6; 129,4; 129,1; 129,1; 128,8; 127,9; 127,7; 126,7; 126,0; 124,1; 116,7; 21,5; 21,4.

3,6-di-*o*-tolylpyrazine-2-carbonitrile **3c**: Được điều chế theo quy trình chung sử dụng 3,6-dichloropyrazine-2-carbonitrile **1** (150 mg, 0,862 mmol), axit (2-dimethyl) boronic (258 mg, 1,897 mmol). Sản phẩm được tinh chế bằng sắc ký cột nhanh (silica gel, hexan/etyl axetat 6:1) thu được **3c** (165 mg, 67%) dưới dạng chất rắn màu trắng. ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 8,96 (s, 1H); 7,50-7,32 (m, 8H); 2,50 (s, 3H); 2,36 (s, 3H). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 156,4; 154,0; 146,3; 136,9; 136,8; 134,6; 134,2; 131,6; 131,2; 130,4; 130,2.

3,6-bis(3,5-dimethylphenyl)pyrazine-2-carbonitrile **3d**: Được điều chế theo quy trình chung sử dụng 3,6-dichloropyrazine-2-carbonitrile **1** (150 mg, 0,862 mmol), axit (3,5-dimethyl)boronic (285 mg, 1,897 mmol). Sản phẩm được tinh chế bằng sắc ký cột nhanh (silica gel, hexan/etyl axetat 6:1) thu được **3d** (189 mg, 70%) dưới dạng chất rắn màu trắng. ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 9,19 (s, 1H); 7,71 (s, 2H); 7,63 (s, 2H); 7,16 (s, 2H); 2,44 (s, 12H). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 154,7; 151,1; 143,6; 139,1; 138,7; 137,3; 134,3; 134,2; 132,7; 132,4; 131,2; 126,7; 124,9; 21,4.

3,6-di([1,1'-biphenyl]-2-yl)pyrazine-2-carbonitrile **3e**: Được điều chế theo quy trình chung sử dụng 3,6-dichloropyrazine-2-carbonitrile **1** (150 mg, 0,862 mmol), axit (1,1'-biphenyl)-2-ylboronic (376 mg, 1,897 mmol). Sản phẩm được tinh chế bằng sắc ký cột nhanh (silica gel, hexan/etyl axetat 6:1) thu được **3e** (212 mg, 60%) dưới dạng chất rắn màu trắng. ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 8,14 (s, 1H); 7,78 (dd, J=7,7; 1,4 Hz, 1H); 7,63-7,47 (m, 7H); 7,39-7,27 (m, 6H); 7,18-7,14 (m, 2H); 7,13-7,08 (m, 2H). ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ 155,8; 153,0; 147,4; 142,0; 141,1; 140,0; 139,7; 133,9; 133,6; 130,9; 130,7; 130,6; 130,5; 130,3; 130,2; 130,1; 129,7; 129,2; 128,7; 128,3; 128,2; 127,8; 127,7; 127,4; 115,5.

3,6-bis(3-methoxyphenyl)pyrazine-2-carbonitrile **3f**: Được điều chế theo quy trình chung sử dụng 3,6-dichloropyrazine-2-carbonitrile **1** (150 mg, 0,862 mmol), axit (3-methoxyphenyl)boronic (288 mg, 1,897

mmol). Sản phẩm được tinh chế bằng sắc ký cột nhanh (silica gel, hexan/etyl axetat 3:1) thu được 3f (213 mg, 78%) dưới dạng chất rắn màu trắng. $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ 9,21 (s, 1H); 7,68-7,63 (m, 3H); 7,51-7,44 (m, 2H); 7,13-7,07 (m, 3H); 3,92 (s, 3H); 3,91 (s, 3H). $^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, CDCl_3) δ 160,9; 160,4; 159,9; 156,9; 150,7; 143,5; 135,4; 130,0; 121,2; 119,3; 117,3; 117,1; 113,8; 112,2; 107,8; 106,2; 101,5; 55,4; 55,2.

3,6-bis(2-methoxyphenyl)pyrazine-2-carbonitrile **3g**: được điều chế theo quy trình chung sử dụng 3,6-dichloropyrazine-2-carbonitrile **1** (150 mg, 0,862 mmol), axit (2-methoxyphenyl) boronic (288 mg, 1,897 mmol). Sản phẩm được tinh chế bằng sắc ký cột nhanh (silica gel, hexan/etyl axetat 3:1) thu được 3g (219 mg, 80%) dưới dạng chất rắn màu trắng. $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ 9,46 (s, 1H); 8,00 (dd, $J=7,7$; 1,8 Hz, 1H); 7,57 (dd, $J=7,5$; 1,8 Hz, 1H); 7,49 (dddd, $J=20,3$; 8,3; 7,4; 1,8 Hz, 2H); 7,15 (tdd, $J=7,5$; 4,0; 1,0 Hz, 2H); 7,07 (dd, $J=14,6$; 7,4 Hz, 2H); 3,93 (d, $J=1,8$ Hz, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, CDCl_3) δ 157,4; 156,9; 152,4; 149,7; 147,8; 132,0; 131,9; 131,4; 131,2; 124,3; 123,7; 121,5; 121,1; 116,3; 116,0; 111,4; 111,4; 55,6; 55,3.

2.3. Quy trình đánh giá tính chất phát quang

Quy trình chung chuẩn bị mẫu đánh giá tính chất quang học như sau:

3,6-diphenylpyrazine-2-carbonitrile **3a**: Cân 12,86 mg (0,05 mmol) **3a**, thêm vào bình định mức 25 ml và định mức bằng DCM thu được dung dịch A có nồng độ 2 mM. Lấy 62,5 μl dung dịch A vào bình định mức 25 ml thu được dung dịch 5 μM . Dung dịch này sẽ được dùng để đánh giá các tính chất quang học [14].

3,6-di-m-tolylpyrazine-2-carbonitrile **3b**: Được chuẩn bị theo quy trình chung sử dụng 14,26 mg (0,05 mmol) **3b**.

3,6-di-o-tolylpyrazine-2-carbonitrile **3c**: Được chuẩn bị theo quy trình chung sử dụng 14,26 mg (0,05 mmol) **3c**.

3,6-bis(3,5-dimethylphenyl)pyrazine-2-carbonitrile **3d**: Được chuẩn bị theo quy trình chung sử dụng 15,67 mg (0,05 mmol) **3d**.

3,6-di([1,1'-biphenyl]-2-yl)pyrazine-2-carbonitrile **3e**: Được chuẩn bị theo quy trình chung sử dụng 20,41 mg (0,05 mmol) **3e**.

3,6-bis(3-methoxyphenyl)pyrazine-2-carbonitrile **3f**: Được chuẩn bị theo quy trình chung sử dụng 15,85 mg (0,05 mmol) **3f**.

3,6-bis(2-methoxyphenyl)pyrazine-2-carbonitrile **3g**: Được chuẩn bị theo quy trình chung sử dụng 15,85 mg (0,05 mmol) **3g**.

3. Kết quả và bàn luận

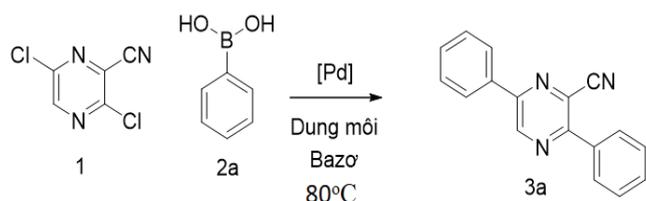
3.1. Kết quả tổng hợp chất

Bảng 1. Tối ưu hóa phản ứng.

Số thứ tự	Xúc tác	Dung môi	Bazơ	Hiệu suất (%) ^g
1	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	THF	K_3PO_4	40
2	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	THF	K_2CO_3	40
3	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	THF	Na_2CO_3	45
4	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	THF	NaOH	33
5	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	Dioxane	Na_2CO_3	55
6	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	Tol	Na_2CO_3	41
7	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	DMF	Na_2CO_3	19
8	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	Dioxane/ H_2O	Na_2CO_3	70
9	$\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$	Dioxane/ H_2O	Na_2CO_3	58
10	$\text{Pd}(\text{NCCH}_3)_2\text{Cl}_2$	Dioxane/ H_2O	Na_2CO_3	60
11 ^b	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	Dioxane/ H_2O	Na_2CO_3	20
12 ^c	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	Dioxane/ H_2O	Na_2CO_3	15
13 ^d	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	Dioxane/ H_2O	Na_2CO_3	71
14 ^e	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	Dioxane/ H_2O	Na_2CO_3	80
15 ^f	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	Dioxane/ H_2O	Na_2CO_3	80

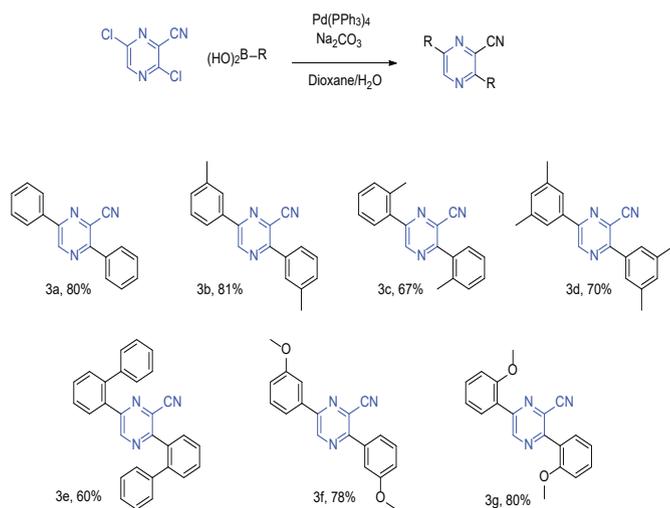
Điều kiện: $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0,05 equiv.), bazơ (5 equiv.), dung môi (5 ml, Dioxane/ H_2O (5/1)), 80°C, 24 giờ. ^b DPEPhos (0,1 equiv.). ^c XantPhos (0,1 equiv.); ^d 90°C; ^e 100°C; ^f 120°C; ^g Hiệu suất phân lập bằng sắc ký cột. Dimethylformamide - DMF, Tetrahydrofuran - THF.

Quá trình tối ưu hóa phản ứng được thực hiện bằng cách sử dụng xúc tác $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ trong dung môi tetrahydrofuran (THF) ở 80°C (bảng 1). Các bazơ khác nhau như K_3PO_4 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 , NaOH đã được khảo sát, trong đó Na_2CO_3 cho hiệu suất tốt nhất (45%). Tiếp theo, ảnh hưởng của dung môi được đánh giá với các dung môi như dioxan, toluen, dimethylformamide (DMF). Kết quả cho thấy, DMF cho hiệu suất thấp nhất, trong khi dioxan mang lại hiệu suất cao hơn (55%). Hệ dung môi chứa nước thường được sử dụng trong phản ứng Suzuki và mang lại hiệu quả tốt. Do đó, hệ dung môi dioxan/ H_2O đã được khảo sát và thu được kết quả khả quan với hiệu suất phản ứng lên đến 70%. Để nghiên cứu ảnh hưởng của xúc tác, các nguồn xúc tác paladium khác nhau như $\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$, $\text{Pd}(\text{NCCH}_3)_2\text{Cl}_2$ đã được đánh giá, tuy nhiên không mang lại hiệu suất cải thiện đáng kể. Khi sử dụng $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ kết hợp với các ligand DPEPhos và XantPhos, hiệu suất phản ứng giảm xuống còn 15-20%. Cuối cùng, ảnh hưởng của nhiệt độ được khảo sát và 100°C được xác định là nhiệt độ tối ưu, mang lại hiệu suất cao nhất (80%) (hình 4).



Hình 4. Sơ đồ tối ưu hóa phản ứng tổng hợp 3,6-diphenylpyrazine-2-carbonitrile 3a.

Với điều kiện tối ưu đã xác định, 7 dẫn xuất 2-cyanopyrazine mới đã được tổng hợp thành công với hiệu suất phân lập từ 60 đến 81% (hình 5).



Hình 5. Các dẫn xuất 2-cyanopyrazine đã tổng hợp thành công.

3.2. Kết quả đánh giá tính chất phát quang

Bảng 2. Các thông số vật lý của dẫn xuất 3,6-diphenylpyrazine-2-cyano.

Hợp chất	λ_{ex} (nm)	λ_{max}^{abs} (nm)	λ_{max}^{em} (nm)	$\Delta\nu$ (nm)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)	λ_{00} (nm)	E_{opt}^{exp} (eV)
3a	275	283	382	99	9158	3259	344	3,43
3b	275	295	389	94	8191	3325	354	3,39
3c	275	266	353	87	9265	6250	317	3,47
3d	275	300	390	90	7692	4019	357	3,37
3e	275	282	394	112	10080	3274	354	3,43
3f	275	280	414	134	11560	4486	364	3,29
3g	275	264	403	139	13065	3295	323	3,28

Để đánh giá ảnh hưởng của các nhóm thế khác nhau trên cấu phần phenyl đến tính chất phát quang, dẫn xuất 2-cyanopyrazine với nhóm thế phenyl đơn giản (3a) được khảo sát đầu tiên [15]. Kết quả bảng 2 cho thấy, 3a hầu như không phát quang ở vùng khả kiến trong dung dịch, với dải phát xạ chủ yếu nằm trong vùng gần UV, đỉnh phát xạ ở 382 nm. Giá trị bandgap của 3a được tính toán từ bước sóng λ_{00} là 3,43 eV, nằm trong vùng UV. Để dịch chuyển dải phát xạ về vùng khả kiến, các nhóm đẩy điện tử được đưa vào phân tử nhằm (1) tăng độ dài liên hợp và (2) sử dụng hiệu ứng

nhóm liên kết để giảm bandgap. Các phổ phát xạ thu được có cường độ cao, tín hiệu không nhiễu, gợi ý hiệu suất lượng tử cao. Cùng với đó, ở phổ hấp thụ của tất cả các sản phẩm, dải chuyển điện tử (CT band: charge transfer) đều được quan sát thấy.

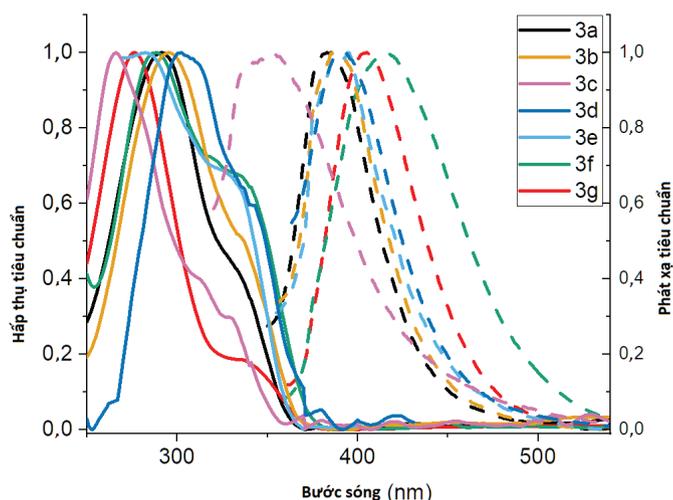
Do các nhóm thế được đưa vào ở cả hai cấu phần vòng phenyl (cấu phần donor - vị trí của orbital HOMO) đều là các nhóm đẩy điện tử, khả năng đẩy điện tử của chúng đóng vai trò quan trọng hơn so với vị trí của nhóm thế. Nhóm methoxyl trong 3f và 3g có hiệu ứng cộng hưởng đẩy mạnh vào vòng phenyl, giúp điều chỉnh đáng kể giá trị bandgap, không phụ thuộc vào vị trí nhóm thế.

Đối với 3e, việc đưa hai nhóm phenyl vào phân tử được cho là sẽ làm tăng đáng kể độ dài liên hợp, nhưng giá trị bandgap gần như không đổi. Nguyên nhân là do nhóm phenyl được thế vào ở vị trí ortho so với lõi 2-cyanopyrazine, cấu trúc không gian công kênh khiến hai vòng phenyl bị vặn xoắn, dẫn đến giảm độ dài liên hợp và tăng giá trị bandgap.

Các phân tử 3b và 3d có giá trị bandgap gần như không thay đổi đáng kể do độ dài liên hợp không đổi và khả năng đẩy yếu của nhóm methyl liên kết. Tương tự, 3c cũng chỉ được đưa thêm nhóm methyl đẩy điện tử yếu, nhưng do vị trí công kênh, độ dài liên hợp giảm, thậm chí còn dẫn đến sự tăng lên của giá trị bandgap. Sự tương đồng về tính chất giữa 3b và 3d cho thấy khả năng điều chỉnh kém của nhóm methyl ở vị trí meta. Hiệu ứng đẩy siêu liên hợp của một nhóm methyl (3b) làm giảm bandgap 0,04 eV, nhưng khi đưa vào hai nhóm methyl (3d), giá trị bandgap cũng chỉ giảm 0,06 eV.

Hai phân tử 3f và 3g phát quang chủ yếu ở dải khả kiến, trong đó độ rộng dải phát quang của 3g nhỏ hơn đáng kể so với 3f. Nhóm methoxy đẩy điện tử qua hiệu ứng cộng hưởng của 3f nằm ở vị trí 3, khiến orbital HOMO phân bố ở các carbon 2, 4, 6 của vòng phenyl. Trong khi đó, nhóm methoxy của 3g ở vị trí 2, dẫn đến orbital HOMO phân bố ở các carbon 1, 3, 5. Nhờ vậy, quá trình chuyển điện tử từ HOMO sang LUMO (phân bố ở acceptor) của 3g trở nên hiệu quả hơn 3f, năng lượng bị mất đi ít hơn, khiến dải phát xạ trở nên chọn lọc hơn.

Ngoài ra, phổ hấp thụ của tất cả các phân tử đều quan sát thấy hai đỉnh hấp thụ hoặc một vai ở đỉnh hấp thụ chính, tương ứng với hai quá trình hấp thụ khác nhau (hình 6). Dải hấp thụ dịch chuyển về phía đỏ ứng với quá trình hấp thụ chuyển điện tử. Điều này cũng gợi ý rằng, trong quá trình hấp thụ photon, có sự di chuyển của electron từ HOMO tới LUMO với vị trí khác nhau trên phân tử. Sự xuất hiện của dải CT, cùng với khả năng điều chỉnh bandgap hiệu quả bằng nhóm liên kết, gợi ý sự phân tách vị trí của HOMO và LUMO trên phân tử. Các phân tử có HOMO và LUMO phân bố ở các phần khác nhau thường đem lại hiệu suất lượng tử cao thông qua hiệu ứng TADF.



Hình 6. Phổ hấp thụ và phát xạ của các hợp chất 3a-3g.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã thiết kế và tổng hợp thành công 7 dẫn xuất 2-cyanopyrazine mới theo mô típ donor-acceptor-donor (ngoại trừ hợp chất **3a**). Tính chất phát quang trong dung dịch của các dẫn xuất này đã được khảo sát và đánh giá. Kết quả cho thấy, các tính chất quang học có thể được điều chỉnh một cách hiệu quả bằng cách đưa các nhóm thế vào cấu trúc phân tử. Nghiên cứu cũng chỉ ra các phương pháp tiềm năng để kiểm soát tính chất phát quang của phân tử theo mục đích mong muốn, bao gồm việc thay đổi độ dài liên hợp, sử dụng hiệu ứng nhóm liên kề, và điều chỉnh vị trí của các orbital HOMO và LUMO. Các kết quả thu được trong nghiên cứu này mở ra triển vọng ứng dụng của các dẫn xuất 2-cyanopyrazine trong lĩnh vực quang điện tử và vật liệu phát quang.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED), mã số 104.01-2020.35. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] B.P. Miniyar, R.P. Murumkar, S.P. Patil, et al. (2013), "Unequivocal role of pyrazine ring in medicinally important compounds: A review", *Mini-Rev. Med. Chem.*, **13**(11), pp.1607-1625, DOI: 10.2174/1389557511313110007.

[2] Y. Kato, H. Sasabe, Y. Hayasaka, et al. (2019), "A sky blue thermally activated delayed fluorescence emitter to achieve efficient white light emission through in situ metal complex formation", *J. Mater. Chem. C*, **7**(11), pp.3146-3149, DOI: 10.1039/C8TC06041J.

[3] M. Cai, M. Auffray, D. Zhang, et al. (2021), "Enhancing spin-orbital coupling in deep-blue/blue TADF emitters by minimizing the distance from the heteroatoms in donors to acceptors", *Chem. Eng. J.*, **420**, DOI: 10.1016/j.cej.2020.127591.

[4] P.L. Santos, D. Chen, P. Rajamalli, et al. (2019), "Use of pyrimidine and pyrazine bridges as a design strategy to improve the performance of thermally activated delayed fluorescence organic light emitting diodes", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**(48), pp.45171-45179, DOI: 10.1021/acsami.9b16952.

[5] P. Rajamalli, D. Chen, S.M. Suresh, et al. (2021), "Planar and rigid pyrazine-based TADF emitter for deep blue bright organic light-emitting diodes", *Eur. J. Org. Chem.*, **2021**(16), pp.2285-2293, DOI: 10.1002/ejoc.202100086.

[6] S. Achelle, M. Hodée, J. Massue, et al. (2022), "Diazine-based thermally activated delayed fluorescence chromophores", *Dyes and Pigments*, **200**, DOI: 10.1016/j.dyepig.2022.110157.

[7] H. Li, T. Yang, J. Wang, et al. (2021), "Highly efficient orange-red thermally activated delayed fluorescence compounds comprising dual dicyano-substituted pyrazine/quinoxaline acceptors", *ChemPlusChem*, **86**(1), pp.95-102, DOI: 10.1002/cplu.202000703.

[8] Z. Li, Q. Lian, Y. Xu, et al. (2022), "Aggregation-induced emission luminogen catalyzed photocontrolled reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization in an aqueous environment", *Macromolecules*, **55**(7), pp.2904-2910, DOI: 10.1021/acs.macromol.2c00171.

[9] Z. Chen, H. Li, Y. Tao, et al. (2019), "Tuning intramolecular conformation and packing mode of host materials through noncovalent interactions for high-efficiency blue electrophosphorescence", *ACS Omega*, **4**(5), pp.9129-9134, DOI: 10.1021/acsomega.9b00724.

[10] Y. Zhang, J. Zhao, C. Zhu, et al. (2019), "Regioisomerism effect (RIE) on optimizing ultralong organic phosphorescence lifetimes", *Chin. Chem. Lett.*, **30**(11), pp.1974-1978, DOI: 10.1016/j.ccl.2019.09.005.

[11] P. Meti, H.S. Lee, Y.D. Gong (2022), "Facile synthesis of phenothiazine-pyrazine-based donor-acceptor-donor regioisomers: Influence of molecular geometry on aggregation-induced emission", *Dyes and Pigments*, **204**, DOI: 10.1016/j.dyepig.2022.110402.

[12] J. Liu, K. Zhou, D. Wang, et al. (2019), "Pyrazine-based blue thermally activated delayed fluorescence materials: Combine small singlet-triplet splitting with large fluorescence rate", *Front. Chem.*, **7**, DOI: 10.3389/fchem.2019.00312.

[13] L. Salah, M.K. Etherington, A. Shuaib, et al. (2021), "Suppressing dimer formation by increasing conformational freedom in multi-carbazole thermally activated delayed fluorescence emitters", *J. Mater. Chem. C*, **9**(1), pp.189-198, DOI: 10.1039/D0TC04222F.

[14] H. Sakai, Y. Suzuki, M. Tsurui, et al. (2023), "Controlled molecular assemblies of chiral boron dipyrromethene derivatives for circularly polarized luminescence in the red and near-infrared regions", *J. Mater. Chem. C*, **11**(8), pp.2889-2896, DOI: 10.1039/D2TC05006D.

[15] S. Zláliš, M. Kertesz (1992), "The effect of side-group substitution on the energy gaps of phenylene and thienylene oligomers and polymers", *Synth. Met.*, **47**(2), pp.179-186, DOI: 10.1016/0379-6779(92)90385-V.