

УДК 547.828.3+547.781

DOI: 10.17072/2223-1838-2016-4-61-71

Д. Р. Ахматзянова¹, А.Д. Антуфьева², Е.В. Шкляева^{1,3}, Г.Г. Абашев^{1,2}

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

²Институт Технической Химии УрО РАН, Пермь, Россия

³Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета, Пермь, Россия

НОВЫЕ ХАЛКОНЫ, ВКЛЮЧАЮЩИЕ 1-АЗАИНДОЛИЗИНОВЫЙ ФРАГМЕНТ, И ИХ ЦИКЛИЗАЦИЯ

Циклизацией халконов, содержащих 2-хлоримидазо[1,2-а]пиридиновый фрагмент, получены новые 2,4,6-триарилзамещенные пиридины. Изучены их спектральные характеристики и электрохимическое поведение в условиях циклической вольтамперометрии.

Ключевые слова: 2-хлоримидазо[1,2-а]пиридин; 1-азаиндолизин; халкон; пиридин Кронке; электрохимическое окисление.

D.R. Ahmatzyanova¹, A.D. Antufieva², E.V. Shklyueva^{1,3}, G.G. Abashev^{1,2}

¹Perm State University, Perm, Russia

²Institute of Technical Chemistry, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Perm, Russia

³Natural Sciences Institute of Perm State University, Perm, Russia

NEW CHALCONES INCLUDING 1-AZAINDOLIZINE UNIT AND THEIR CYCLIZATION

A set of new 2,4,6-triarylsubstituted pyridines including 2-chloroimidazo[1,2a]pyridine fragment was prepared. Their optical characteristics and electrochemical behavior under the cyclic voltammetry conditions were studied.

Keywords: 2-chloroimidazo[1,2-a]pyridine; 1-azaindolizine; chalcone; Kröhnke pyridine; electrochemical oxidation.

Известно, что 4-замещенные пиридины обладают целым рядом ценных практических свойств, особенно в том случае, если в 4-м положении пиридинового цикла находится ароматический карбо- или гетероциклический заместитель. Такие пиридины находят свое применение при получении цианиновых красителей, жидкокристаллических материалов, координационных соединений, органических люминофоров, лазерных красителей, а также в качестве исходных соединений или компонентов при создании материалов для светоизлучающих устройств [1]. Например, на основе их комплексов с переходными металлами получены люминесцентные хемосенсоры, компоненты устройств для преобразования света в электрическую энергию, а также электролюминесцентные материалы [2]. Пиридины такого строения можно получать рециклизацией солей пиридия, конденсацией альдегидов и кетонов с аммиаком и его производными, конденсацией 1,5-диальдегидов с аммиаком. Кроме того, для их синтеза можно использовать реакцию Михаэля, то есть присоединение нуклеофила к активированной двойной связи, например к двойной связи халконов. В последнем случае очень часто используется твердофазный метод проведения реакции [1]. Кроме того, пиридины такого типа замещения получают трехкомпонентной циклизацией халконов, солей Кренке (Кронке, Kröhnke), представляющих собой галогениды 2-(2-арил-2-оксоэтил)пиридиния, и ацетата аммония в среде уксусной кислоты. Такой синтетический подход к получению 2,4,6-триарил замещенных пиридинов получил название *метод Кренке* [3].

Среди синтезированных к настоящему времени 2,4,6-триарил замещенных пиридинов не описаны пиридины, содержащие имидазо[1,2-

а]пиридиновый или ферроценовый фрагменты. Включение обоих этих фрагментов представляет особый интерес, так как на основе имидазо[1,2-а]пиридина (1-азаиндолизина) получено большое количество биологически активных соединений [4–8], а на основе ферроцена создано немало материалов, обладающих интересными электрохимическими и фотовольтаическими свойствами [9–10]. С другой стороны, в настоящее время в литературе представлено немного данных, касающихся результатов исследования оптических и электрохимических свойств соединений, включающих имидазо[1,2-а]пиридиновый фрагмент. Исходя из того, что в этих материалах присутствует указание на такие свойства как интенсивная флуоресценция в синей области спектра, значительный выход флуоресценции и возможность двухфотонного поглощения, нами было принято решение включить 2-хлор-имидазо[1,2-а]пиридиновый фрагмент в структуру пиридинов Кренке. Полагаем, наличие в имидазо[1,2-а]пиридиновом фрагменте атома хлора позволит выполнить дальнейшую модификацию полученных соединений, расширяющую систему сопряжения, например, через использование реакций кросс-сочетания.

Первоначально взаимодействием 2-аминопиридина **1** с водным раствором хлоруксусной кислоты в присутствии триэтиламина была получена 2-(2-имино-1,2-дигидропиридин-1-ил)уксусная кислота **2**, дальнейшая циклизация которой под действием хлорокиси фосфора в среде толуола привела к образованию 2-хлоримидазо[1,2-а]пиридина **3** (схема 1).

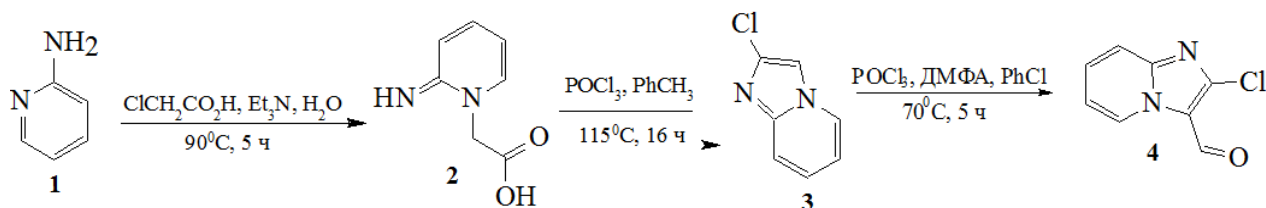


Схема 1

Далее, используя классический метод Вильсмейера-Хаака, с высоким выходом был получен чистый 2-хлоримидазо[1,2-а]пиридин-3-карбальдегид **4** в виде крупных прозрачных игольчатых кристаллов. Условия проведения реакции были выбраны по аналогии с методикой, описанной в [11], средой реакции служил хлорбензол. Молекулярная структура полученного 2-хлоримидазо[1,2-а]пиридин-3-карбальдегида **4** была дополнительно подтверждена методом РСА, кристаллическая упаковка соединения указана на рис. 1. Молекулы альдегида **4** имеют практически плоское строение и расположены в элементарной ячейке стопками (рис. 1). Стоит отметить, что два соседних фрагмента 2-хлоримидазо[1,2-а]пиридин-3-карбальдегида **4** из

одной и той же стопки развернуты друг к другу под углом 82.2° (рис. 2), тогда как молекулы верхнего и нижнего слоев из различных стопок расположены относительно друг друга под углом 180° . Такое взаимное расположение структурных единиц связано с существованием межмолекулярных укороченных контактов между атомом водорода и атомом кислорода соседней молекулы ($2,581\text{ \AA}$). Элементарная ячейка характеризуется следующими параметрами: $a = 8,821\text{ \AA}$, $b = 13,073\text{ \AA}$ и высота $c = 6,788\text{ \AA}$; $\alpha = 90,00$, $\beta = 99,07$, $\gamma = 90,00$, $V = 772,984\text{ \AA}^3$. Для кристалла 2-хлоримидазо[1,2-а]пиридин-3-карбальдегида **4** характерна моноклинная сингония, пространственные группы симметрии $P\ 21/c$, общее число отражений — 3624.

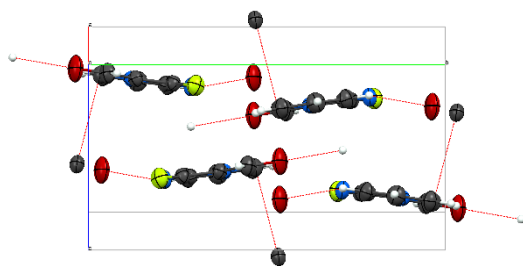


Рис. 1. Межмолекулярные укороченные контакты 2-хлоримидазо[1,2-а]пиридин-3-карбальдегида **4**

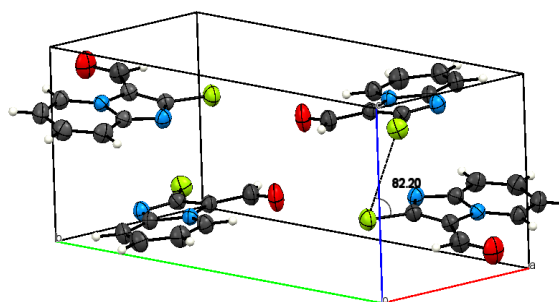


Рис. 2. Элементарная ячейка 2-хлоримидазо[1,2-а]пиридин-3-карбальдегида **4**

Ацетилферроцен **6a** получен ацетилированием ферроцена с помощью ацетилбромида в среде хлористого метилена, катализатором служил оксид цинка (схема 2) [12]. Этим методом образуется практически чистый ацетилферроцен (без

примеси диацетилферроцена), однако существенным недостатком этого метода является снижение выхода конечного продукта при увеличении загрузки.

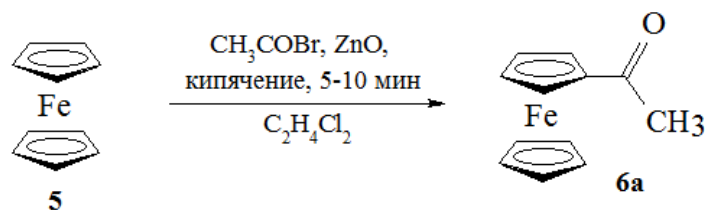


Схема 2

Существует немалое количество работ, касающихся синтеза имидазо[1,2-а]пиридин-3-ил-проп-2-ен-1-онов [13-15]. Нами для получения халконов **7a-b** была использована конденсация карбонильных соединений, выполняемая кипячением компонентов в 2 %-ном водном растворе

щелочи. Полученные халконы **7a-c** представляют собой высокоплавкие мелкокристаллические вещества темно-красного (**7a**), оранжево-красного (**7b**) и зеленого цвета (**7c**), хорошо растворимые в обычных органических растворителях.

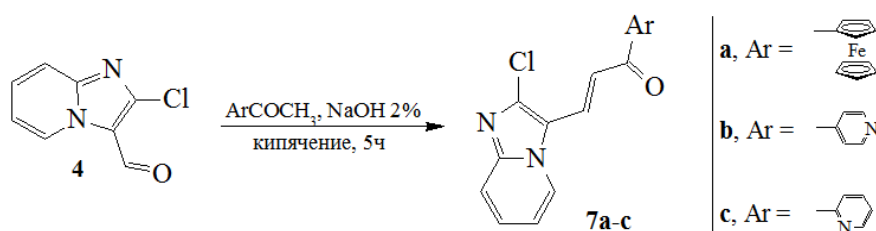


Схема 3

Для получения пиридина Кронке **8a** использовано два синтетических подхода. Первый способ состоял в нагревании халкона **7a** с ацетатом аммония в присутствии каталитического количества уксусной кислоты (1 капля) без использования растворителя (100 °С, 4 ч.) (Схема 4). Использована методика, описанная в [16]. Этот же пиридин получен трехкомпонентным методом с использованием системы, состоящей из 2-хлоримидазо[1,2-а]пиридин-3-карбальдегида **4**, ацетилферроцена **6a** и аммиака. Катализатором

процесса служил гидроксид калия, в качестве растворителя применяли этиловый спирт [17]. Трехкомпонентный синтез использовался также для получения пиридина Кронке **8b**, в этом случае в качестве карбонилсодержащего соединения использовали 4-ацетилпиридин **6b**. Полученные пиридины Кренке представляют собой высокоплавкие мелкокристаллические вещества фиолетово-черного (**8a**) и белого цвета (**8b**), плохо растворимые в обычных органических растворителях.

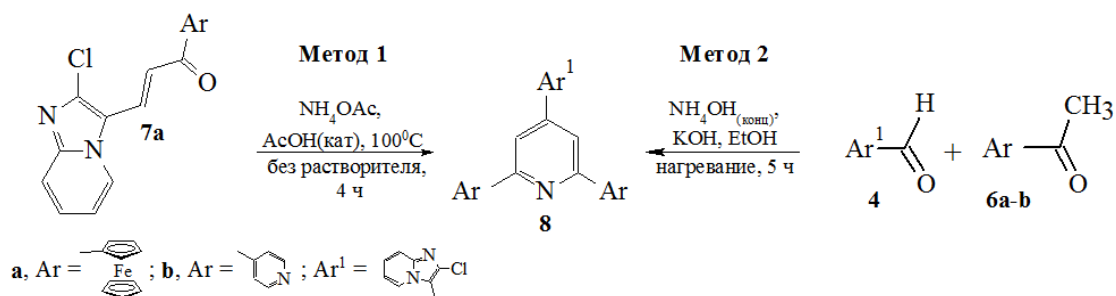


Схема 4

Кроме того, начато исследование спектров поглощения и флуоресценции, а также электрохимического поведения синтезированных соединений. На рисунке 3 представлено наложение УФ-спектров 2-хлоримидазо[1,2-а]пиридина **3**, 2-хлоримидазо [1,2-а]пиридин-3-карбальдегида **4** и

(2E)-1-ферроценил-3-(2-хлороимидазо[1,2-а]пиридин-3-ил)-проп-2-ен-1-она **7a**. На основе значений длины волны красной границы собственного поглощения соединений определены величины ширины запрещенной зоны, значения которых представлены в таблице.

Спектральные характеристики соединений **3**, **4**, **7a**

Соединение	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$, нм	$\lambda_{\max}^{\text{emi}}$, нм	λ_{onsets} , нм	E_g^{opt} , эВ	$\Delta\nu$, нм
3	240, 281, 373	370	445	3,54	59
4	251, 259, 298, 318, 330	451	350	3,52	121
7a	295, 377, 506	640	596	2,08	130

Явную электрохимическую неустойчивость халкона **7a** демонстрирует пример циклической вольтамперограммы после проведения 5 циклов

(рис. 4). На рис. 5 представлена циклическая вольтамперограмма пиридина **8b**.

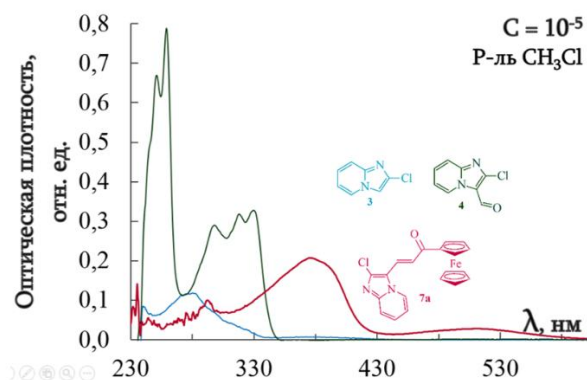


Рис. 3. Спектры поглощения 2-хлоримидазо[1,2-а]пиридин-3-карбальдегида **4**, халкона **7a** и 2-хлоримидазо[1,2-а]пиридина **3** (растворитель – CH_3Cl , $C_{\text{образцов}} = 10^{-5}$ моль/л)

Экспериментальная часть

ИК-спектры соединений записаны на спектрофотометре Spectrum Two FTIR (Perkin Elmer) (вазелиновое масло, растворы в CHCl_3). Спектры ЯМР¹H зарегистрированы на спектрометре Varian Mercury plus 300 с рабочей частотой 300 МГц с использованием ГМДС (0,055 м.д.) в качестве внутреннего стандарта. Масс-спектры по-

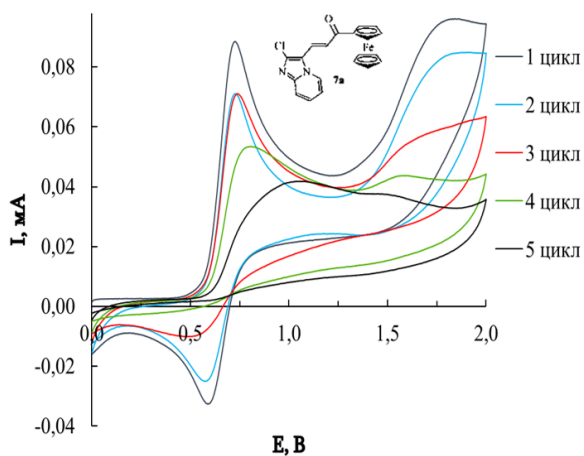


Рис. 4. ЦВА (2E)-1-Ферроценил-3-(2-хлороимидазо [1,2-а]пиридин-3-ил)-проп-2-ен-1-она **7a** (5 циклов, $V_{\text{scan}} = 50$ мВ/с, ИТО-электрод, фоновый электролит – Et_4NClO_4 , $C_{\text{фон}} = 10^{-1}$ моль/л, $C_{\text{образца}} = 10^{-3}$ моль/л)

лучены на хроматомасс-спектрометре фирмы Agilent Technologies 6890NMSD/5975B (колонка HP-5ms, 30 м × 0,25 мм или 5 м × 0,25мм, 0,25 мм, ионизация электронным ударом, 70 эВ, газ-носитель – гелий). Ход реакций, а также чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Sorbfil и Silufol, в качестве проявителя применяли пары йода и спирто-

вый раствор 2,4-динитрофенилгидразина, подкисленный H_3PO_4 . Разделение смесей, очистку целевых продуктов проводили на колонке, заполненной силикагелем (Lancaster, Silica gel 60, 0,060-0,2mm) с применением различных элюентов. Данные PCA получены на дифрактометре Xcalibur Ruby (Oxford Diffraction) с использованием монохроматизированного $MoK\alpha$ излучения (монохроматор – графит). Спектры флуоресценции записаны на спектрофлуорофотометре «Shimadzu RF-5301pc» (длина волны источника возбуждения 220 нм, размер кюветы 10x10мм, растворитель – $CHCl_3$ или ДМФА, концентрация растворов $10^{-3} - 10^{-5}$ моль/л). УФ-спектры сняты на приборе «UV-2600 UV-VIS спектрофотометр Shimadzu» (растворитель – $CHCl_3$ или ДМФА концентрация растворов $10^{-3} - 10^{-5}$ моль/л). Данные полученных спектров обрабатывались в программе UV Probe 2.42 и Panorama 3.1 Fluorescence, построение кривых выполнено с использованием Microsoft Excel (2013). Электрохимические исследования выполнены на потенциостате-гальваностате «Potentiostat/Galvanostat/ZRA Interface 1000» в стандартной трехэлектродной ячейке с использованием рабочих углеродистого и ИТО-электродов, платиновой проволоки (ЭРЛ-02) как вспомогательного электрода и хлорсеребряного электрода (ЭВЛ-1М4) как электрода сравнения; измерения проводили при комнатной температуре. ИТО-электроды – стеклянные пластинки, покрытые с одной стороны прозрачным индий-олово оксидным слоем (ИТО) с $R_s = 8-12$ фирмы Aldrich. Прямоугольные пластинки ИТО вырезались необходимой величины и использовались в качестве рабочего электрода после предварительной очистки (обработка в ультразвуковой мойке, в H_2SO_4 с добавлением нескольких капель H_2O или H_2O_2 , промывание

водой, ацетоном, водой). Среда для выполнения измерений – CH_3CN , ДМФА или ДМСО, фоновый электролит – $(C_2H_5)_4N^+ClO_4^-$, $C_{фон} = 0,1$ моль/л, $C_{образца} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, скорость изменения потенциала (V_{scan}) = 50 мВ/с, 100 мВ/с. Данные циклических вольтамперограмм обрабатывались в программе «Gammy Instruments Framework Date Acquisition Version 6.25», построение кривых выполнено с использованием Microsoft Excel (2013). Ацетилферроцен получен по [12].

2-(2-Имино-1,2-дигидропиридин-1-ил) уксусная кислота (2) [18]. К раствору хлоруксусной кислоты 3,68 г (0,039 моль) в 6 мл воды при комнатной температуре прикапывали Et_3N 4,51 г (6,2 мл, 0,045 моль), после чего перемешивали 10 мин. и добавляли 2-аминопиридин (1) 4,40 г (0,043 моль). Полученную коричневую реакционную массу перемешивали в течение 5 ч. при $90^\circ C$, охлаждали до комнатной температуры, разбавляли 4 мл этанола и дополнительно перемешивали еще 2 ч. при $5^\circ C$. Выпавший осадок собирали фильтрованием, промывали на фильтре холодным этанолом (не более 20–30 мл), сушили на воздухе. Далее продукт использовали без дополнительной очистки. Выход 4,63 г (78 %). Т. разл. – $275^\circ C$. ИК-спектр (вазелиновое масло, ν, cm^{-1}): 1474 (C=N), 1669 (C=O), 3185 уш. (N–H), 3379 уш. (O–H).

2-Хлоримидазо[1,2-а]пиридин (3) [18]. К кипящему раствору 2-(2-имино-1,2-дигидропиридин-1-ил) уксусной кислоты (2) 4,63 г (0,03 моль) в 20 мл толуола прикапывали $POCl_3$ (8,3 мл 0,09 моль), после чего кипятили 16 ч., охлаждали до комнатной температуры и добавляли 100 мл холодной воды, перемешивали 15 мин., образовавшиеся слои разделяли. Водный слой нейтрализовали 10 %-ным водным раствором NaOH при

охлаждении в ледяной бане, выпавший серый осадок отфильтровывали, растворяли в CH_2Cl_2 , сушили над прокаленным сульфатом натрия. Фильтрат экстрагировали CH_2Cl_2 (50 мл x 4), объединенные органические слои промывали насыщенным раствором NaCl , сушили безводным Na_2SO_4 , растворитель удаляли на роторном испарителе, остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент CH_2Cl_2) с получением чистого образца. Выход: 3,39 г (74 %). Т. пл. – 74°C. ИК-спектр (вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 974, 1377, 1462, 1653, 2853. Спектр ЯМР¹H, δ , м.д.: 6,83 т.д. (1H, C⁵, J₁ = 6,9, J₂ = 1,2), 7,21 т.д. (1H, C⁶, J₁ = 7,5, J₂ = 1,5), 7,51–7,54 д (1H, C⁷, J = 9,3), 8,03–8,05 д.т. (1H, C⁴, J₁ = 6,9, J₂ = 1,2), 7,49 с (1H, C³).

2-Хлоримидазо[1,2-а]пиридин-3-карбальдегид (4). Получен по методике, аналогичной описанной в [11]. К раствору 2-хлоримидазо[1,2-а]пиридина (3) 5,07 г (0,030 моль) и ДМФА (3,2 мл, 0,043 моль) в 50 мл предварительно высушенного и перегнанного хлорбензола при перемешивании прикапывали POCl_3 (10,7 мл, 0,070 моль). Затем реакционную массу перемешивали в течение 5 ч. при 70 °C. По завершении реакции смесь охлаждали, выливали в лед (pH=1), дважды экстрагировали CH_2Cl_2 , избыток растворителя удаляли, остаток сушили на воздухе. Выход: 4,87 г (90 %). Т. пл. – 130°C. ИК-спектр (вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 1708 (HC=O). Спектр ЯМР¹H, δ , м.д.: 7,18 т.д. (1H, C⁴, J₁ = 6,9, J₂ = 1,2), 7,61 т.д. (1H, C³, J₁ = 6,9, J₂ = 1,5), 7,69–7,72 д.т. (1H, C², J₁ = 9,0, J₂ = 1,2), 9,47–9,50 д.т. (1H, C⁵, J₁ = 7,2, J₂ = 1,2), 9,98 с (1H, CHO). MS, m/z (I, %): 182 (29) [M + 2H]⁺, 181 (40) [M + H]⁺, 180 (87), 179 (100), 99 (18), 90 (13,5), 78 (15), 63 (10), 51 (11).

Общая методика синтеза халконов (7а, 7б). К смеси соответствующего кетона (6а, 6б) (0,0017 моль) и 2-хлоримидазо[1,2-а]пиридин-3-карбальдегида (4) 0,31 г (0,0017 моль) добавляли 40 мл 2 %-ного раствора NaOH, нагревали при кипячении в течение 5 ч. После охлаждения выпавший осадок отфильтровывали, сушили на воздухе. Полученный продукт очищали колоночной хроматографией (элюент ацетон:гексан = 1:3).

(2E)-1-Ферроценил-3-(2-хлоримидазо[1,2-а]пиридин-3-ил)-проп-2-ен-1-он (7а). Выход: 0,57 г (86 %). Т. разл. – 170–180°C. ИК-спектр (CHCl_3 , ν , cm^{-1}): 907, 929, 962, 1031 (ImPyr C–N), 1078 (ImPyr C–N), 1109 (Fc C=C, ImPyr C–N), 1215 (ImPyr C–N), 1280, 1332, 1342, 1368, 1422 (Fc C=C), 1450 (Ar C=C), 1478 (Ar C=C), 1505 (Ar C=C), 1585 (Ar C=C, ImPyr C=N), 1647 (C=O). Спектр ЯМР¹H δ , м.д.: 4,23 с (5H, Fc), 4,62 т (2H, Fc, J = 1,8), 4,93 т (2H, Fc, J = 1,8), 7,06 т (1H, C⁶, J = 7,8), 7,39 т (1H, C⁵, J = 7,8), 7,52 д (1H, HC=, J = 15,6), 7,63 д (1H, C⁴, J = 8,7), 7,97 д (1H, HC=, J = 15,3), 8,35 д (1H, C⁷, J = 7,8). MS, m/z (I, %): 182 (29) [M + 2H]⁺, 181 (40) [M + H]⁺, 180 (87), 179 (100), 99 (18), 90 (13,5), 78 (15), 63 (10), 51 (11).

(2E)-1-(Пиридин-4-ил)-3-(2-хлоримидазо[1,2-а]пиридин-3-ил)-проп-2-ен-1-он (7б). Выход: 2,66 г (55 %). Т. разл. – 180°C. ИК-спектр (вазелиновое масло, ν , cm^{-1}): 824 (C–Cl), 895, 938, 1000, 1063 (Pyr), 1088, 1156 (Pyr, ImPyr C–N), 1170, 1250, 1319, 1346 (Pyr), 1411, 1498 (Pyr, Ar C=C), 1553 (Ar C=C), 1596 (Pyr, ImPyr C=N), 1633 (Pyr, ImPyr C=N), 1677 (C=O). Спектр ЯМР¹H, δ , м.д.: 6,55 д.д. (1H, Pyr, J₁ = 6,3, J₂ = 6,6), 6,69 д.д. (1H, Pyr, J₁ = 6,3, J₂ = 6,6), 7,00 т (1H, C⁶, J = 8,1), 7,10 д (1H, C⁵, J = 9,6), 7,44 м (1H, HC=), 7,72 д.д. (1H, C⁴, J₁ = 8,1, J₂ = 9,6), 8,00 д. (1H, C⁷, J = 6,3), 8,11 м (1H, HC=).

(2E)-1-(Пиридин-2-ил)-3-(2-хлоримидазо [1,2-а]пиридин-3-ил)-проп-2-ен-1-он (7с). Выход: 2,66 г (55 %). Т. разл. – 180°C. ИК-спектр (CH₃Cl, ν, см⁻¹): 929, 1048 (Pyr), 1215 (Pyr, ImPyr C–N), 1334 (Pyr), 1424 (Pyr, Ar C=C), 1577 (Ar C=C), 1592 (Pyr, ImPyr C=N), 1677 (C=O). Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 7,12 т (1H, C⁶, J = 6,9), 7,43 т (1H, C⁵, J = 6,9), 7,51 т (1H, Pyr, J = 8,1), 7,67 д (1H, C⁴, J = 9,0), 7,90 т (1H, Pyr, J = 7,8), 8,19 д.уш. (1H, Pyr + HC=, J₁ = 8,1, J₂ = 9,6), 8,50 д. (1H, Pyr + HC=, J = 6,3), 8,76 д. (1H, C⁷, J = 4,5).

Общая методика синтеза пиридинов Кронке (8а, 8б) [16] К раствору 2-хлоримидазо[1,2-а]пиридин-3-карбальдегида (4) 0,08 г (0,00045 моль) в этаноле (25 мл) добавляли соответствующий кетон 0,20 г (0,0009 моль) и гранулы KOH 0,08 г (0,00135 моль). При комнатной температуре прикапывали конц. раствор аммиака (1,3 мл), полученную реакционную массу перемешивали в течение 4 ч. при 60°C, охлаждали до комнатной температуры, снова добавляли конц. раствор аммиака (1,3 мл) и дополнительно перемешивали еще 1 ч. при 60°C. По завершении реакции охлажденную смесь выливали в воду, образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали водой до pH~7, сушили на воздухе. Чистоту продукта проверяли методом ТСХ. Далее продукт использовали без дополнительной очистки.

2,6-Ди(ферроценил)-4-(2-хлоримидазо[1,2-а]пиридин-3-ил)пиридин (8а). Выход: 0,09 г (34 %). Т. пл. – 170 °C. ИК-спектр (вазелиновое масло, ν, см⁻¹): 812, 833, 872, 904, 936, 961 (Fc), 1000, 1024 (Fc), 1077 (ImPyr C–N), 1105 (Fc), 1168, 1217 (Pyrid), 1249 (Fc), 1285, 1342, 1503 (Ar C=C), 1578 (Pyrid, ImPyr C=N), 1631 (Pyrid), 1652, 1795, 3393. Спектр ЯМР¹H δ, м.д.: 4,20 с (5H, Fc), 4,50 т (2H, Fc, J = 1,8), 4,77 т (2H, Fc, J

=1,8), 7,04 м (1H, C⁵), 7,52 т (1H, C⁶, J₁ = 8,4, J₂ = 9,3), 7,61 д (1H, C⁷, J₁ = 6,6), 7,70 д (2H, Pyr), 9,50 м (1H, C⁴).

2,6-Ди(пиридин-4-ил)-4-(2-хлоримидазо[1,2-а]пиридин-3-ил)пиридин (8б). Выход: 0,72 г (45 %). Т. разл. – 210°C. ИК-спектр (вазелиновое масло, ν, см⁻¹): 827, 885, 907, 929, 1002, 1031 (Pyr, ImPyr), 1061 (Pyr, ImPyr), 1157 (ImPyr), 1185 (ImPyr), 1233, 1257, 1275, 1304, 1317, 1332, 1348 (Pyr), 1362, 1377 (Pyr), 1405, 1419, 1497 (Ar C=C), 1550 (Ar C=C), 1559 (Ar C=C), 1634 (Pyr), 1672, 1940, 3049 (Pyr), 3088 (Pyr), 3193, 3419 (Pyr). Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 7,00 т (1H, C⁵, J₁ = 6,9), 7,39 т (1H, C⁶, J₁ = 6,9, J₂ = 8,4), 7,70 д (1H, C⁷, J₁ = 9,3), 8,08 м (6H, Pyr), 8,33 д (1H, C⁴, J₁ = 6,9), 8,82 д (4H, Pyr, J₁ = 3,6). MS, m/z (I, %): 383 [M + 2H]⁺, 355 [M + H]⁺, 332, 319, 305, 292, 280, 269, 255, 243, 230, 216, 203, 191, 178, 165, 146, 134, 119 [M + H]⁺, 96, 78, 63, 51.

Библиографический список

1. Громов С.П., Фомин М.В. Успехи в синтезе 4-арил и 4-гетарилпиридинов // Успехи химии. 2008. Т. 77, вып. 12. С. 1129–1152.
2. Wang J., Hanan G. S. A facile route to sterically hindered and non-hindered 4'-aryl-2,2':6',2'-terpyridines // Synlett. 2005. Vol. 8. P. 1251–1254.
3. Zecher W., Kröhnke F. Eine neue Synthese substituierter Pyridine, I. Grundzüge der Synthese // Chemische Berichte. 1961. Vol. 94. P. 690–697.
4. Morask, G.C., Markle L.D., Cramer J. et al. Advancement of imidazo[1,2-a]pyridines with improved pharmacokinetics and nM activity vs. mycobacterium tuberculosis» // ACS Medicinal Chemistry Letter. 2013. Vol. 4, № 7. P. 675–679.

5. *Cecile E., Gueiffier A.* Recent Progress in the Pharmacology of Imidazo [1,2-a]pyridines // Mini-Reviews in Medicinal Chemistry, 2007. Vol. 7. P. 888–899.
6. *Trapani G.* Novel 2-phenylimidazo[1,2-a]pyridine derivatives as potent and selective ligands for peripheral benzodiazepine receptors: synthesis, binding affinity, and in vivo studies // Journal of Medicinal Chemistry. 1999. Vol. 42. P. 3934–3941.
7. *Firmansyah D., Banasiewicz, M., Deperasinska, I. et al.* Vertically π -expanded imidazo[1,2-a]pyridine: the missing link of the puzzle // Chemistry Asian Journal. 2014. Vol. 9. P. 2483–2493.
8. *Boggs S., Elitzin V.I., Gudmundsson K. et al.* Kilogram-scale synthesis of the CXCR4 antagonist GSK812397 // Organic Process Research & Development. 2009. Vol. 13. P. 781–785.
9. *Stepnicka P.* (ed.) Ferrocenes : Ligands, Materials and Biomolecules, John Wiley & Sons.
10. *Daeneke T., Kwon N.-H., Holmes A.B. et al.* High-efficiency dye-sensitized solar cells with ferrocene-based electrolytes // Nature Chemistry, 2011. Vol. 3, P. 211-215.
11. *Dean, F.M., Miller C.M., Maguire A. R. et al.* Modifications to the Vilsmeier-Haack formylation of 1,4-dimethylcarbazole and Its application to the synthesis of ellipticines // Journal of Heterocyclic Chemistry. 2011. Vol. 48, №. 4. P. 814–823.
12. *Wang R., Hong X., Sha Z.* A novel convenient to acylferrocene: acylation of ferrocene with acyl chlorides in the presence of zinc oxide // Tetrahedron Letters. 2008. Vol. 49, №. 4. P. 636–639.
13. *Rupala R. G.* Studies on some heterocyclic entities of medicinal interest. 2011, Thesis PhD, Saurashtra University. P. 189.
14. *Bhale P. S., Dongare S. B., Chanshetti U. B.* «Synthesis and antimicrobial screening of chalcones containing imidazo[1,2-a] pyridine nucleus» // Research Journal of Chemical Sciences. 2013. Vol. 3, №. 12. P. 38–42.
15. *Saddik R., Gaadaoui A., Koudad M. et al.* Synthesis, antimicrobial and antifungal screening of novel chalcones containing imidazo[1,2-a] pyridine nucleus. // Der Pharma Chemica. 2014. Vol. 6, №. 4. P. 147–152.
16. *Adib M.* Kröhnke pyridines: an efficient solvent-free synthesis of 2,4,6-triarylpyridines // Tetrahedron Letters. 2006. Vol. 47. №. 33. P. 5957–5960.
17. *Wang J., Hanan G. S.* A facile route to sterically hindered and non-hindered 4'-aryl-2,2':6',2'-terpyridines // Synlett. 2005. № 8. P. 1251–1254.
18. *Maxwel B. D., Boye Ohta K.* The 14C, 13C and 15N syntheses of MON 37500, a sulfonylurea wheat herbicide // Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals. 2005. Vol. 48, №. 6. P. 397–406.

References

1. Gromov, S.P. and Fomina M. V. (2008) “Advances in the synthesis of 4-aryl- and 4-hetarylpyridines”, *Uspekhi Khimii*. Vol. 77, no 12, pp. 1129-1152.
2. Wang J. and Hanan G. S. (2005), “A facile route to sterically hindered and non-hindered 4'-aryl-2,2':6',2'-terpyridines”, *Synlett*, no. 8, pp. 1251–1254
3. Zecher W. and Kröhnke F. (1961), “Eine neue Synthese substituierter Pyridine, I. Grundzüge

- der Synthese”, *Chemische Berichte*. B. 94, pp. 690-697.
4. Moraski, G.C., Markle, L.D., Cramer, J., Hipskind P.A., Boshoff, H., Bailey, M.A., Aling, T., Ollinger, J., Parish, T. and Miller, M.J. (2013), “Advancement of imidazo[1,2-a]pyridines with improved pharmacokinetics and nM activity vs. mycobacterium tuberculosis”, *ACS Medicinal Chemistry Letter*, vol. 4, no 7, pp. 675–679.
 5. Cecile, E. and Gueiffier, A., (2007), “Recent Progress in the Pharmacology of Imidazo [1,2-a]pyridines”, *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry*, vol. 7, pp. 888–899.
 6. Trapani G. (1999) “Novel 2-phenylimidazo[1,2-a]pyridine derivatives as potent and selective ligands for peripheral benzodiazepine receptors: synthesis, binding affinity, and in vivo studies”, *Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 42, pp. 3934–3941.
 7. Firmansyah, D., Banasiewicz, M., Deperasinska, I., Makarewicz, A., Kozankiewicz, B. and Gruko, D.T. (2014), “Vertically π -expanded imidazo[1,2-a]pyridine: the missing link of the puzzle”, *Chemistry Asian Journal*, vol. 9, pp. 2483–2493.
 8. Boggs, S., Elitzin, V.I, Gudmundsson, K., Martin, M.T. and Sharp M.J., (2009), “Kilogram-scale synthesis of the CXCR4 antagonist GSK812397”, *Organic Process Research & Development*, vol. 13, pp. 781–785.
 9. Stepnicka P. (ed.) (2008), *Ferrocenes : Ligands, Materials and Biomolecules*, John Wiley & Sons.
 10. Daeneke, T., Kwon, N.-H., Holmes, A.B., Duffy, N.W., Bach, U. and Spiccia, L. (2011), “High-efficiency dye-sensitized solar cells with ferrocene-based electrolytes”, *Nature Chemistry*, vol. 3, pp. 211-215.
 11. Deane, F.M., Miller, C.M., Maguire, A. R. and McCarthy, F. O. (2011), “Modifications to the Vilsmeier-Haack formylation of 1,4-dimethylcarbazole and Its application to the synthesis of ellipticines”, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, vol. 48, no. 4, pp. 814–823.
 12. Wang, R., Hong, X. and Shan, Z. (2008), “A novel convenient to acylferrocene: acylation of ferrocene with acyl chlorides in the presence of zinc oxide”, *Tetrahedron Letters*, vol. 49, no. 4, pp. 636–639.
 13. Rupala R.G. (2011), “Studies on some heterocyclic entities of medicinal interest”, *thesis PhD, Saurashtra University*. P. 189.
 14. Bhale, P. S., Dongare, S. B. and Chanshetti, U. B. (2013), “Synthesis and antimicrobial screening of chalcones containing imidazo[1,2-a] pyridine nucleus”, *Research Journal of Chemical Sciences*. Vol. 3. no. 12. pp. 38–42.
 15. Saddik, R., Gaadaoui, A., Koudad, M., Ousaid, A., Elaattiaoui, A., Hamal, A., Zarrouk, A. and Benchat, N. (2014), “Synthesis, antimicrobial and antifungal screening of novel chalcones containing imidazo[1,2-a] pyridine nucleus”, *Der Pharma Chemica*. Vol. 6. no. 4. pp. 147–152.
 16. Adib, M. (2006), “Kröhnke pyridines: an efficient solvent-free synthesis of 2,4,6-triarylpyridines”, *Tetrahedron Letters*. Vol. 47. no. 33. pp. 5957–5960.
 17. Wang, J. and Hanan, G. (2005), “A facile route to sterically hindered and non-hindered 4'-aryl-2,2':6',2'-terpyridines”, *Synlett*. No. 8, pp. 1251–1254
 18. Maxwel, B. D., Boýe, O.G. and Ohta K. (2005), “The 14C, 13C and 15N syntheses of MON 37500, a sulfonylurea wheat herbicide”, *Journal*

Об авторах

Ахматзянова Диана Равилевна
студент,
кафедра органической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Антуфьева Александра Дмитриевна
Аспирант
Институт Технической Химии УрО РАН
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3

Шкляева Елена Викторовна
кандидат химических наук, доцент, заведующий лабораторией органических полупроводников
кафедра органической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета
614990, г. Пермь, ул. Генкеля, 4

Абашев Георгий Георгиевич
доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник,
профессор кафедры органической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
Институт Технической Химии ПНЦ УрО РАН
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3
gabashev@psu.ru

About the authors

Ahmatzyanova Diana Ravilevna
student
Department of organic chemistry
614990, Perm State University, 15, Bukireva St.,
Perm, Russia

Antufieva Alexandra Dmitryevna
under graduate
614013, Institute of Technical Chemistry, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, 3, Ac. Korolev st., Perm, Russia
Shklyayeva Elena Victorovna
candidate of chemistry, associate professor of the Department of organic chemistry,
Head of the Laboratory of Organic Semiconductors
614990, Perm State University, 15, Bukireva St., Perm, Russia
614990, Natural Sciences Institute of Perm State University, 4, Genkelya st., Perm, Russia

Abashev Georgy Georgyevich
doctor of chemistry, Professor, Lead researcher,
Department of Organic Chemistry
614990, Perm State University, 15, Bukireva St., Perm, Russia
614013, Institute of Technical Chemistry, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, 3, Ac. Korolev st., Perm, Russia
gabashev@psu.ru

Информация для цитирования:

Ахматзянова Д.Р., Антуфьева А.Д., Шкляева Е.В. и др. Новые халконы, включающие 1-азаиндолизиновый фрагмент, и их циклизация // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2016. Вып. 4(24). С. 61–71. DOI: 10.17072/2223-1838-2016-4-61-71

Akhmatzyanova D.R., Antuf'eva A.D., Shklyayeva E.V. et al. *Novye khalkony, vklyuchayushchie 1-azaindolizinovyy fragment, i ikh tsiklizatsiya* [New chalcones including 1-azaindolizine unit and their cyclization] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2016. № 4(24). P. 61–71. (In Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2016-4-61-71