

УДК 547.828.1, 547.732.1

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К (3-ТИЕНИЛ)-СОДЕРЖАЩИМ ПРОИЗВОДНЫМ 2,2'-БИПИРИДИНОВ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫМ МОНОМЕРАМ ДЛЯ ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

© 2022 г. А. П. Криночкин^{1,2,*}, М. И. Валиева^{1,2}, Е. С. Старновская^{1,2}, Я. К. Штайц¹, С. С. Рыбакова¹, Э. Р. Шарафиева^{1,3}, Д. С. Копчук^{1,2}, Г. В. Зырянов^{1,2}, член-корреспондент РАН В. Л. Русинов^{1,2}

Поступило 31.05.2022 г.

После доработки 18.07.2022 г.

Принято к публикации 15.08.2022 г.

Разработаны эффективные синтетические подходы к новым 2,2'-бипиридиновым лигандам, функционализированным 3-тиенильным фрагментом, которые представляют интерес в качестве мономерных звеньев для электрополимеризации. Синтез выполнен с использованием “1,2,4-триазиновой” методологии.

Ключевые слова: 2,2'-бипиридины, 3-тиенильный заместитель, 1,2,4-триазины, гетероциклизация, реакция аза-Дильса–Альдера, реакция Кневенагеля

DOI: 10.31857/S2686953522700133

ВВЕДЕНИЕ

Олиго- и политиофены, а также их производные являются перспективными материалами для применения в органической электронике и молекулярной сенсорике [1–4] благодаря своим подходящим электрохимическим и механическим свойствам, в том числе высокой устойчивости к воздействию окружающей среды. Отдельный интерес представляют поли/олигомеры, в составе которых содержатся фрагменты олигопиридина [5]. В ряде случаев эти фрагменты могут быть одновременно введены в состав одного полимера [6], например, с целью получения материалов для электрокатализа [7]. Также следует отметить, что рутениевые комплексы лигандов, включающих остатки тиофена и пиридина, перспективны благодаря возможностям связывания теломерных G-квадруплексов ДНК человека [8], а также в качестве материалов для создания покрытий для

формирования нанокомпозитов золота и серебра в различных средах [9].

Однако синтез структур, одновременно включающих фрагменты 2,2'-бипиридина и 3-тиенила, представлен к настоящему времени лишь в ограниченном количестве публикаций [10–13]. В данной статье мы предлагаем удобные синтетические подходы к потенциальным мономерам 2,2'-бипиридинового ряда с 3-тиенильным заместителем.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для синтеза целевых структур мы использовали “1,2,4-триазиновую” методологию [14, 15]. Так, первой стадией синтеза 2,2'-бипиридина **1** с непосредственно связанным с ним 3-тиенильным фрагментом является гетероциклизация 2-бром-1-(тиофен-3-ил)этанона **2** с двумя эквивалентами гидразида пиколиновой кислоты (схема 1). Такой подход к 3,6-дизамещенным 1,2,4-триазинам известен достаточно давно [16]. В данном случае была использована процедура, предполагающая нагрев исходных реагентов в диметилформамиде (ДМФА) в отсутствие дополнительных реагентов [17], что позволяет избежать образования побочных продуктов — дигидразонов арилглиоксаля [18, 19]. Последующая реакция аза-Дильса–Альдера промежуточного триазина **3** с 2,5-норборнадиеном позволила получить C5-тиофензамещенный целевой 2,2'-бипиридин **1**.

¹Уральский федеральный университет, 620002 Екатеринбург, Россия

²Институт органического синтеза, Уральское отделение Российской академии наук, 620219 Екатеринбург, Россия

³Уральский Медицинский университет Министерства здравоохранения Российской Федерации, 620028 Екатеринбург, Россия

*E-mail: a.p.krinochkin@urfu.ru

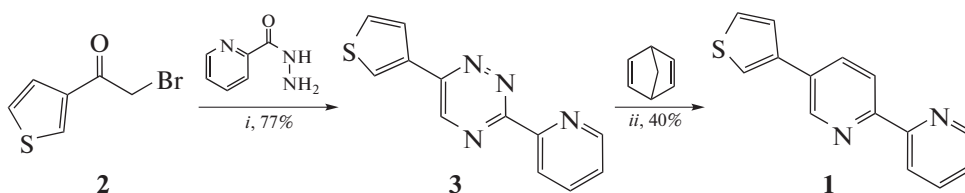


Схема 1. Реагенты и условия: *i* – ДМФА, 120°C, 10 ч; *ii* – 1,2-дихлорбензол, 180°C, 24 ч.

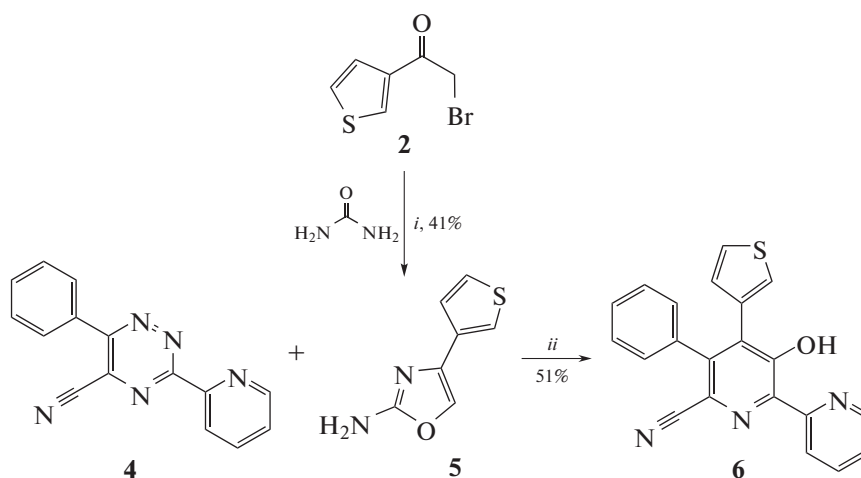


Схема 2. Реагенты и условия: *i* – CH₃CN, 80°C, 16 ч; *ii* – 155°C, без растворителя.

Относительно низкий выход (40%) продукта **1** в данном случае обусловлен необходимостью использования достаточно высококипящего растворителя – 1,2-дихлорбензола вместо *o*-ксилола, часто используемого в подобных случаях [20], ввиду заметного электронодонорного характера фрагмента 3-тиенила.

Также разработан еще один подход, который включает применение недавно обнаруженной нами реакции 1,2,4-триазин-5-карбонитрилов с производными 2-амино-4-арилксазолов как диенофилами, одностадийно приводящей к 4-арил-3-гидроксипиридинам [21]. В данном случае путем реакции 5-циано-1,2,4-триазина **4** [22] с ранее не описанным 4-(3-тиенил)оксазолом **5** был получен 2,2'-бипиридин **6**, имеющий в положении C4 фрагмент 3-тиенила (схема 2).

Выход продукта **6** составил 51%, что соответствует средним значениям выходов соединений в аналогичных ранее описанных превращениях, когда 2-амино-4-арилксазолы используются в качестве диенофилов [21].

Наконец, в данной работе предложен третий метод получения тиофен-замещенных 2,2'-бипиридинов, который основан на использовании реакции Кневенагеля [23, 24] между натриевой солью 3-ацетилтиофена, получаемой *in situ*, и производным 2,2'-бипиридин-5-карбальдегида. Для этого в качестве

исходного соединения использовали ранее описанный 3-(5-метоксикарбонилпиридин-2-ил)-1,2,4-триазин **7** [25] (схема 3). Так, реакцией *aza*-Дильса–Альдера между соединением **7** и 1-морфолиноциклопентеном получен 2,2'-бипиридин **8**. Следует отметить необходимость модификации синтетической процедуры в данном случае по сравнению с соединениями, имеющими сложноэфирную группу в положении C6 остатка 2-пиридила [26]. А именно, для ароматизации нового пиридинового кольца требуется кратковременное нагревание в ледяной уксусной кислоте. Ранее такая процедура применялась, например, при использовании 1,2,4-триазин-5-карбонитрилов в качестве исходных соединений в данной реакции [22]. Последующее восстановление сложноэфирной группы, согласно описанной ранее процедуре [27], привело к образованию гидроксиметилбипиридина **9**. Выход продукта, равный 40%, в данном случае обусловлен конкурентной реакцией щелочного гидролиза сложноэфирной группы. Дальнейшее окисление соединения **9** активированным MnO₂ [28] привело к формированию альдегида **10**. На последней стадии по реакции Кневенагеля между альдегидом **10** и 3-ацетилтиофеном был получен целевой 2,2'-бипиридин **11**.

Структура всех полученных соединений была подтверждена на основании данных спектроско-

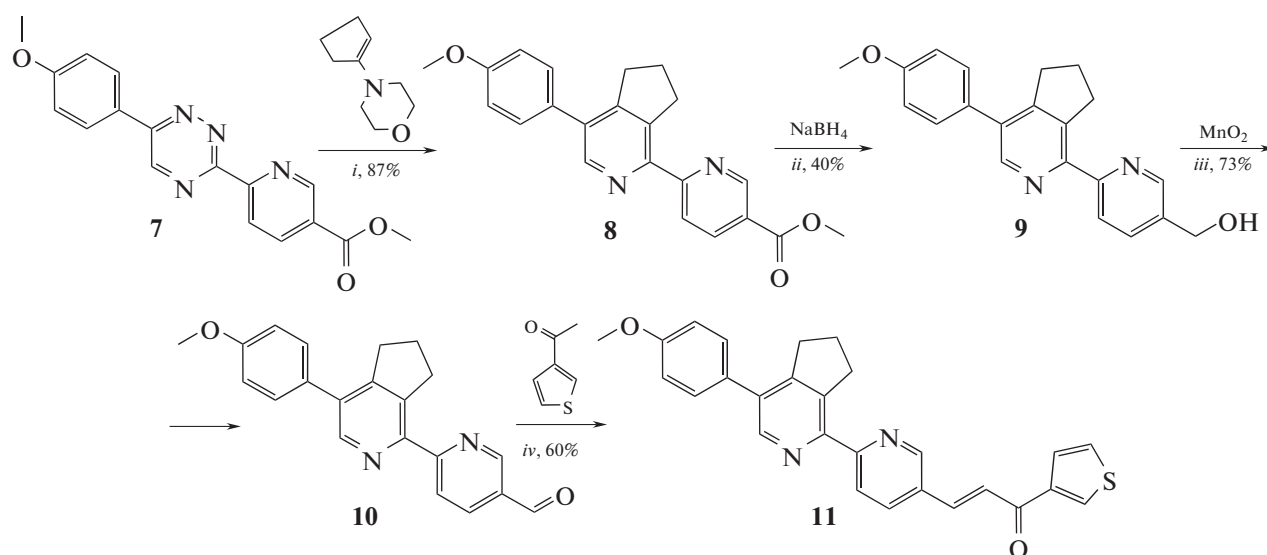


Схема 3. Реагенты и условия: *i* – *o*-ксилол, 143°C, 10 ч, затем AcOH, 118°C, 5–10 мин; *ii* – EtOH + CHCl₃ (8 : 1 (об.)), кипячение, 10 ч, затем EtOH, кипячение, 10 ч; *iii* – 1,2-дихлорэтан, 50°C, 12 ч; *iv* – NaOH/EtOH + H₂O (9 : 1 (об.)), комнатная температура, 24 ч.

пии ¹H, ¹³C ЯМР, масс-спектрометрии и элементного анализа. Так, для бипиридина **1** в спектре ¹H ЯМР могут быть отмечены сигналы протонов остатка 3-тиенила, а также 5-замещенного 2,2'-бипиридина. В случае соединения **6** в спектре ¹H ЯМР присутствуют сигналы протонов остатков 3-тиенила и 2-пиридила, а также фенильного заместителя. Соединение **11** характеризуется наличием в спектре ¹H ЯМР сигналов протонов алкенового фрагмента в области 7.82 и 8.07 м. д., КССВ (константа спин-спинового взаимодействия) между ними составляет 15.6 Гц, что соответствует *транс*-конфигурации данного фрагмента. Кроме этого, в спектре ¹H ЯМР имеются сигналы протонов алифатического карбоцикла в области 2.00–3.47 м. д., остатка 4-метоксифенила, АВХ-системы пиридинового кольца, остатка 3-тиенила, а также синглет протона фрагмента 6,7-дигидро-5*H*-циклопента[с]пиридина.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, продемонстрирована возможность использования “1,2,4-триазиновой” методологии для получения новых 2,2'-бипиридиновых лигандов, содержащих в своей структуре фрагмент 3-тиенила. Синтез осуществлен или в результате использования синтонов, заранее включающих остаток 3-тиенила, или за счет его последующего введения на различных стадиях (реакция *aza*-Дильса–Альдера или модификация альдегидной группы в составе готового бипиридина). Полученные структуры являются перспек-

тивными в качестве мономерных звеньев для электрополимеризации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ¹H и ¹³C ЯМР записаны на спектрометрах Bruker Avance-400 (400 МГц) и Bruker Avance-500 (500 МГц), внутренний стандарт – SiMe₄. Масс-спектры (тип ионизации – электроспрей) записаны на приборе MicrOTOF-Q II фирмы “Bruker Daltonics” (Бремен, Германия). Элементный анализ выполнен на СНN-анализаторе PE 2400 II фирмы Perkin Elmer (Уолтем, США). Исходные соединения **2** [29], **4** [22] и **7** [25] были синтезированы по описанным методикам. Все остальные реагенты коммерчески доступны. Для очистки соединений колоночной хроматографией была использована смесь хлористый метилен : этилацетат (9 : 1 (об.)).

5-(3-Тиенил)-2,2'-бипиридин 1. 1,2,4-Триазин **3** (303 мг, 1.26 ммоль) суспендировали в 1,2-дихлорбензоле (25 мл). К суспензии добавили 2,5-норборнадиен (6.30 ммоль, 0.64 мл) и полученную смесь кипятили 8 ч. Затем добавили вторую порцию 2,5-норборнадиена (6.30 ммоль, 0.64 мл) и полученную смесь кипятили еще 8 ч. Затем добавили третью порцию 2,5-норборнадиена (6.30 ммоль, 0.64 мл) и полученную смесь кипятили еще 8 ч. Растворитель удаляли при пониженном давлении, продукт очищали методом колоночной хроматографии, *R_f* = 0.7). Аналитический образец был получен перекристаллизацией из ацетонитрила. Выход 120 мг (0.50 ммоль, 40%). ¹H ЯМР (DMCO-*d*₆, δ, м. д.): 7.38–7.40 (м, 1H, H-5'), 7.61–

7.64 (м, 2H, H-5^{тиофен}, H-3), 7.88–7.91 (ддд, 1H, H-4', ³J 8.0 Гц, 8.0 Гц, ⁴J 1.8 Гц), 7.97–7.98 (м, 1H, H-2^{тиофен}), 8.18–8.20 (м, (1H, H-4^{тиофен}), 8.42–8.44 (м, 2H, H-4, H-3'), 8.64–8.65 (м, (H, H-6')), 9.01 (д, 1H, ⁴J 1.8 Гц, H-6). Масс-спектр (m/z , $I_{\text{отн.}}$, %): 239.07 [M + H]⁺. Найдено, %: C, 70.58; H, 4.21; N, 11.74. Вычислено для C₁₄H₁₀N₂S, %: C, 70.56; H, 4.23; N 11.76.

3-(Пиридин-2-ил)-6-(3-тиенил)-1,2,4-триазин 3. Смесь соединения **2** (335 мг, 1.63 ммоль) и гидразида пиридин-2-карбоновой кислоты (448 мг, 3.27 ммоль) в ДМФА перемешивали при 120°C в течение 10 ч в атмосфере аргона. Затем растворитель упарили при пониженном давлении. Продукт был очищен колоночной хроматографией, $R_f = 0.4$. Выход 303 мг (1.26 ммоль, 77%). ¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, δ , м. д.): 7.61–7.64 (м, 1H, H-5^{Py}), 7.84–7.87 (м, 1H, H-5^{тиофен}), 8.01–8.05 (м, 1H, H-4^{тиофен}), 8.07 (ддд, 1H, ³J 8.0 Гц, 8.0 Гц, ⁴J 2.0 Гц, H-4^{Py}), 8.48 м (1H, H-3^{Py}), 8.65–8.68 (м, 1H, H-2^{тиофен}), 8.82–8.85 (м, 1H, H-6^{Py}), 9.51 (с, 1H, H-5). Масс-спектр, (m/z , $I_{\text{отн.}}$, %): 241.06 [M + H]⁺.

2-Амино-4-(3-тиенил)оксазол 5 получен по ранее предложенной методике [30] для аналогичных соединений. $T_{\text{пл.}} = 176\text{--}178^\circ\text{C}$. Выход 185 мг (1.11 ммоль, 41%). ¹H ЯМР (CDCl₃, δ , м. д.): 4.67–5.00 (уш. с, 2H, NH₂), 7.20–7.25 (м, 1H, H-4^{тиофен}), 7.30–7.36 (м, 2H, H-5^{тиофен}, H-5), 7.49–7.53 (м, 1H, H-2^{тиофен}). ¹³C ЯМР (DMSO-*d*₆, δ , м. д.): 120.5, 125.7, 127.2, 127.3, 134.1, 136.1, 161.9. Масс-спектр, (m/z , $I_{\text{отн.}}$, %): 167.01 [M + H]⁺. Найдено, %: C, 50.47; H, 3.51; N, 16.71. Вычислено для C₇H₆N₂OS, %: C, 50.59; H, 3.64; N, 16.86.

3-Гидрокси-4-(3-тиенил)-5-фенил-2,2'-бипиридин-6-карбонитрил 6. Смесь 5-циано-1,2,4-триазина **4** (100.0 мг, 0.39 ммоль) и 2-аминооксазола **5** (70.5 мг, 0.42 ммоль) перемешивали в атмосфере аргона при 155°C в течение 8 ч в отсутствие растворителя. Продукт был очищен колоночной хроматографией, $R_f = 0.7$. Аналитический образец был получен перекристаллизацией из этанола. $T_{\text{пл.}} = 240\text{--}242^\circ\text{C}$. Выход 70 мг (0.20 ммоль, 51%). ¹H ЯМР (CDCl₃, δ , м. д.): 6.89–6.90 (дд, 1H, H-5^{тиофен}), 7.15–7.16 (м, 1H, H-2^{тиофен}), 7.18–7.20 (м, 1H, H-4^{тиофен}), 7.23–7.25 (м, 2H, Ph), 7.34–7.36 (м, 3H, Ph), 7.45–7.48 (м, 1H, H-5'), 8.01–8.04 (м, 1H, H-4'), 8.51–8.52 (м, 1H, H-3'), 8.72–8.74 (д, 1H, ³J 8.5 Гц, H-6'). ¹³C ЯМР (CDCl₃, δ , м. д.): 117.6, 121.7, 123.4, 124.2, 124.3, 127.1, 128.5, 128.8, 129.3, 129.9, 132.2, 133.1, 135.0, 137.3, 138.7, 142.9, 144.9, 156.6, 157.1. Масс-спектр, (m/z , $I_{\text{отн.}}$, %): 356.07 [M + H]⁺. Найдено, %: C, 70.98; H, 3.71; N, 11.84. Вычислено для C₂₁H₁₄N₃OS, %: C, 70.97; H, 3.69; N, 11.82.

Метил 6-{4-(4-метоксифенил)-6,7-дигидро-5H-циклопента[с]пиридин-1-ил}никотинат 8. 1,2,4-

Триазин **7** (663 мг, 2.06 ммоль) суспендировали в *o*-ксилоле (25 мл). К суспензии добавили 1-морфолиноциклопентен (10.3 ммоль, 1.65 мл) и полученную смесь кипятили 10 ч. Растворитель удалили при пониженном давлении, к остатку добавили ледяную уксусную кислоту и полученную смесь кипятили в течение 5–10 мин. Затем растворитель удаляли при пониженном давлении и продукт очищали колоночной хроматографией, $R_f = 0.8$. Выход 645 мг (1.79 ммоль, 87%). ¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, δ , м. д.): 2.05–2.14 (м, 2H, CH₂-6), 3.04 (т, 2H, ³J 7.6 Гц, CH₂-7), 3.51 (т, 2H, ³J 7.6 Гц, CH₂-5), 3.85 (с, 3H, OCH₃), 3.95 (с, 3H, OCH₃), 6.98–7.04 (м, 2H, C₆H₄OCH₃), 7.41–7.48 (м, 2H, C₆H₄OCH₃), 8.36 (дд, 1H, ³J 8.4 Гц, ⁴J 2.0 Гц, H-4'), 8.45 (с, 1H, H-6), 8.47 (д, 1H, ³J 8.4 Гц, H-3'), 9.19 (д, 1H, ⁴J 2.0 Гц, H-6'). Масс-спектр, (m/z , $I_{\text{отн.}}$, %): 361.16 [M + H]⁺.

{6-[4-(4-Метоксифенил)-6,7-дигидро-5H-циклопента[с]пиридин-1-ил]пиридин-3-ил}метанол 9. К раствору бипиридина **8** (308 мг, 0.85 ммоль) в 50 мл смеси этилового спирта и хлороформа (8 : 1) добавляли NaBH₄ (162 мг, 4.27 ммоль) и полученную смесь перемешивали при кипячении в течение 8 ч. Растворитель удаляли при пониженном давлении. Остаток суспендировали в 40 мл этилового спирта, к смеси добавили NaBH₄ (81 мг, 2.13 ммоль) и полученную смесь перемешивали при кипячении в течение 8 ч. Растворитель удаляли при пониженном давлении, к осадку добавляли воду и продукт экстрагировали хлористым метилом. Полученный продукт использовали на следующей стадии без дополнительной очистки. Выход 110 мг (0.33 ммоль, 40%). ¹H ЯМР (CDCl₃, δ , м. д.): 2.02–2.12 (м, 2H, CH₂-6), 3.03 (т, 2H, ³J 7.6 Hz, CH₂-7), 3.38 (м, 2H, ³J 7.6 Гц, CH₂-5), 3.86 (с, 3H, OCH₃), 4.73 (с, 2H, CH₂OH), 6.98–7.03 (м, 2H, C₆H₄OCH₃), 7.40–7.46 (м, 2H, C₆H₄OCH₃), 7.75 (дд, 1H, ³J 8.0 Гц, ⁴J 1.6 Гц, H-4'), 8.07 (д, 1H, ³J 8.0 Гц, H-3'), 8.51 (с, 1H, H-6), 8.62 (д, 1H, ⁴J 1.6 Гц, H-6'). Масс-спектр, (m/z , $I_{\text{отн.}}$, %): 333.15 [M + H]⁺.

6-{4-(4-Метоксифенил)-6,7-дигидро-5H-циклопента[с]пиридин-1-ил}никотинальдегид 1. К раствору гидроксиметилбипиридина **9** (110 мг, 0.33 ммоль) в 40 мл 1,2-дихлорэтана добавили MnO₂ (288 мг, 3.31 ммоль), полученную смесь перемешивали при 50°C в течение 12 ч. Прохождение реакции контролировалось по ТСХ (элюент – смесь хлористый метилен : этилацетат (9 : 1)). Затем реакционную массу отфильтровывали, фильтрат упаривали при пониженном давлении. Полученный продукт использовали на следующей стадии без дополнительной очистки. $T_{\text{пл.}} = 108\text{--}110^\circ\text{C}$. Выход 80 мг (0.24 ммоль, 73%). ¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆, δ , м. д.): 2.05–2.15 (м, 2H, CH₂-6), 3.06 (т, 2H, ³J 7.6 Гц, CH₂-7), 3.53 (т, 2H, ³J 7.6 Гц, CH₂-5), 3.86

(с, 3H, OCH₃), 7.00–7.06 (м, 2H, C₆H₄OCH₃), 7.45–7.51 (м, 2H, C₆H₄OCH₃), 8.33 (дд, 1H, ³J 8.0 Гц, ⁴J 1.2 Гц, H-4'), 8.49 (с, 1H, H-6), 8.55 (д, 1H, ³J 8.0 Гц, H-3'), 9.15 (д, 1H, ⁴J 1.2 Гц, H-6'), 10.18 (с, 1H, CHO). ¹³C ЯМР (CDCl₃, δ, м. д.): 25.4, 32.7, 33.8, 55.4, 114.2, 123.1, 129.8, 129.8, 130.0, 134.3, 136.1, 140.8, 146.8, 148.8, 151.3, 153.3, 159.5, 163.1, 190.8. Масс-спектр, (m/z, I_{отн.}, %): 331.13 [M + H]⁺. Найдено, %: C, 76.24; H, 5.36; N, 8.35. Вычислено для C₂₁H₁₈N₂O₂, %: C, 76.34; H, 5.49; N, 8.48.

(E)-3-{5-[4-(4-метоксифенил)-6,7-дигидро-5H-циклопента[с]пирдин-1-ил]пирдин-2-ил}-1-(3-тиенил)проп-2-ен-1-он **11**. К раствору 3-ацетилтиофена (45 мг, 0.36 ммоль) и альдегида **10** (118 мг, 0.36 ммоль) в этаноле (9 мл) добавляли раствор гидроксида натрия (21 мг, 0.54 ммоль) в воде (1 мл). Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали этиловым спиртом и высушивали при пониженном давлении. Аналитический образец получен перекристаллизацией из этанола. T_{пл.} > 250°C. Выход 94 мг (0.21 ммоль, 60%). ¹H ЯМР (DMCO-d₆, δ, м. д.): 2.00–2.08 (м, 2H, CH₂-6), 3.03 (т, 2H, ³J 7.6 Гц, CH₂-7), 3.47 (т, 2H, ³J 7.6 Гц, CH₂-5), 3.83 (с, 3H, OCH₃), 7.06–7.11 (м, 2H, C₆H₄OCH₃), 7.53–7.58 (м, 2H, C₆H₄OCH₃), 7.69–7.74 (м, 2H, H-4,5^{тиофен}), 7.82 и 8.07 (оба д, 1H, CH=CH, ³J 15.6 Гц), 8.41 (д, 1H, H-3', ³J 7.2 Гц), 8.49 (дд, 1H, ³J 8.4 Гц, ⁴J 2.0 Гц, H-4'), 8.54 (с, 1H, H-6), 8.89–8.91 (м, 1H, H-2^{тиофен}), 9.13 (д, 1H, ⁴J 2.0 Гц, H-6'). ¹³C ЯМР (CDCl₃, δ, м. д.): 25.5, 32.7, 33.5, 55.4, 114.2, 122.9, 124.1, 126.7, 127.5, 129.3, 129.7, 130.0, 132.4, 133.8, 134.6, 140.0, 140.4, 142.9, 146.7, 149.3, 149.4, 153.1, 159.4, 159.7, 183.3. Масс-спектр, (m/z, I_{отн.}, %): 439.15 [M + H]⁺. Найдено, %: C, 73.94; H, 5.07; N, 6.37. Вычислено для C₁₄H₁₀N₂S, %: C, 73.95; H, 5.06; N, 6.39.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-13-00142).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sirringhaus H., Tessler N., Friend R.H.* // Science. 1998. V. 280. P. 1471–1474. <https://doi.org/10.1126/science.280.5370.1741>
2. *Somani P.R., Radhakrishnan S.* // Mater. Chem. Phys. 2003. V. 77. P. 117–133. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(01\)00575-2](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(01)00575-2)
3. *McQuade D.T., Pullen A.E., Swager T.M.* // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 7. P. 2537–2574. <https://doi.org/10.1021/cr9801014>
4. *Pathiranaage T.M.S.K., Dissanayake D.S., Niermann C.N., Ren Y., Biewer M.C., Stefan M.C.* // J. Polym. Sci., A. 2017. V. 55. P. 3327–3346. <https://doi.org/10.1002/pola.28726>
5. *Yamamoto T., Maruyama T., Zhou Z., Ito T., Fukuda T., Yoneda Y., Begum F., Ikeda T., Sasaki S., Takezoe H., Fukuda A., Kubota K.* // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 4832–4845. <https://doi.org/10.1021/ja00090a031>
6. *Abd-El-Aziz A.S., Dalgakiran S., Vandell M., Owen E.M., Wagner B.D.* // J. Electrochem. Soc. 2013. V. 160. № 3. G61–G67. <https://doi.org/10.1149/2.004304jes>
7. *Wang J., Keene F.R.* // Electrochim. Acta. 1996. V. 41. № 16. P. 2563–2569. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(96\)00070-9](https://doi.org/10.1016/0013-4686(96)00070-9)
8. *Wang X., Pei L., Fan X., Shi S.* // Inorg. Chem. Commun. 2016. V. 72. P. 7–12. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2016.07.010>
9. *Mayer C.R., Dumas E., Miomandre F., Méallet-Renault R., Warmont F., Vigneron J., Pansu R., Etcheberry A., Sécheresse F.* // New J. Chem. 2006. V. 30. P. 1628–1637. <https://doi.org/10.1039/B607889C>
10. *Wang J., Pappalardo M., Keene F.R.* // Aust. J. Chem. 1995. V. 48. № 8. P. 1425–1436. <https://doi.org/10.1071/CH9951425>
11. *Prasad K.S., Pillai R.R., Shivamallu C., Prasad S.K., Jain A.S., Pradeep S., Armačić S., Armačić S.J., Srinivasa C., Kallimani S., Amachawadi R.G., Ankegowda V.M., Marraiki N., Elgorban A.M., Syed A.* // Molecules. 2020. V. 25. № 12. P. 2865. <https://doi.org/10.3390/molecules25122865>
12. *Zhao K., Xu X.-P., Zhu S.-L., Shi D.-Q., Zhang Y., Ji S.-J.* // Synthesis. 2009. V. 16. P. 2697–2708. <https://doi.org/10.1055/s-0029-1216873>
13. *O'Sullivan T.J., Djukic B., Dube P.A., Lemaire M.T.* // Can. J. Chem. 2009. V. 87. P. 533–538. <https://doi.org/10.1139/V09-012>
14. *Prokhorov A.M., Kozhevnikov D.N.* // Chem. Heterocycl. Compd. 2012. V. 48. P. 1153–1176. <https://doi.org/10.1007/s10593-012-1117-9>
15. *Anderson E.D., Boger D.L.* // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. № 31. P. 12285–12292. <https://doi.org/10.1021/ja204856a>
16. *Saraswathi T.V., Srinivasan V.R.* // Tetrahedron. 1977. V. 33. P. 1043–1051. [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(77\)80223-8](https://doi.org/10.1016/0040-4020(77)80223-8)
17. *Shtaitz Y.K., Savchuk M.I., Kopchuk D.S., Taniya O.S., Santra S., Zyryanov G.V., Suvorova A.I., Rusinov V.L., Chupakhin O.N.* // Russ. J. Org. Chem. 2020. V. 56. № 3. P. 548–551. <https://doi.org/10.1134/S1070428020030306>
18. *Kopchuk D.S., Kovalev I.S., Zyryanov G.V., Khasanov A.F., Medvedevskikh A.S., Rusinov V.L., Chupakhin O.N.* // Chem. Heterocycl. Compd. 2013. V. 49. P. 500–502. <https://doi.org/10.1007/s10593-013-1275-4>
19. *Korotkikh N.I., Chervinskiy A.Y., Baranov S.N., Kaplan L.M., Shvayka O.P.* // J. Org. Chem. USSR. 1979. V. 15. P. 860.
20. *Kozhevnikov V.N., Shabunina O.V., Kopchuk D.S., Ustinova M.M., König B., Kozhevnikov D.N.* // Tetrahedron.

2008. V. 64. № 37. P. 8963–8973.
<https://doi.org/10.1016/j.tet.2008.06.040>
21. Krinochkin A.P., Reddy G.M., Kopchuk D.S., Slepukhin P.A., Shtaitz Y.K., Khalymbadzha I.A., Kovalev I.S., Kim G.A., Ganebnykh I.N., Zyryanov G.V., Chupakhin O.N., Charushin V.N. // *Mendeleev Commun.* 2021. V. 31. P. 542–544.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.07.035>
22. Kozhevnikov V.N., Kozhevnikov D.N., Nikitina T.V., Rusinov V.L., Chupakhin O.N., Zabel M., König B. // *J. Org. Chem.* 2003. V. 68. № 7. P. 2882–2888.
<https://doi.org/10.1021/jo0267955>
23. Heravi M.M., Janati F., Zadsirjan V. // *Monatsh. Chem.* 2020. V. 151. P. 439–482.
<https://doi.org/10.1007/s00706-020-02586-6>
24. van Beurden K., de Koning S., Molendijk D., van Schijndel J. // *Green Chem. Lett. Rev.* 2020. V. 13. № 4. P. 349–364.
<https://doi.org/10.1080/17518253.2020.1851398>
25. Kozhevnikov D.N., Shabunina O.V., Kopchuk D.S., Slepukhin P.A., Kozhevnikov V.N. // *Tetrahedron Lett.* 2006. V. 47. № 39. P. 7025–7029.
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2006.07.111>
26. Kopchuk D.S., Krinochkin A.P., Kozhevnikov D.N., Slepukhin P.A. // *Polyhedron.* 2016. V. 118. P. 30–36.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.07.025>
27. Kopchuk D.S., Pavlyuk D.E., Kovalev I.S., Zyryanov G.V., Rusinov V.L., Chupakhin O.N. // *Can. J. Chem.* 2016. V. 94. № 7. P. 599–603.
<https://doi.org/10.1139/cjc-2015-0576>
28. Kopchuk D.S., Kim G.A., Kovalev I.S., Santra S., Zyryanov G.V., Majee A., Rusinov V.L., Chupakhin O.N. // *Can. J. Chem.* 2018. V. 96. P. 419–424.
<https://doi.org/10.1139/cjc-2017-0485>
29. Deng L., Kleij A.W., Yang W. // *Chem. Eur. J.* 2018. V. 24. Is. 72. P. 19156–19161.
<https://doi.org/10.1002/chem.201805295>
30. Turner W.W., Arnold L.D., Maag H., Zlotnick A. Patent WO 2015138895A. 2015.

THE SYNTHETIC APPROACHES TO (3-THIENYL)-CONTAINING 2,2'-BIPYRIDINES AS POTENTIAL MONOMERS FOR ELECTROPOLYMERIZATION

A. P. Krinochkin^{a,b,#}, M. I. Valieva^{a,b}, E. S. Starnovskaya^{a,b}, Ya. K. Shtaitz^a, S. S. Rybakova^a,
E. R. Sharafieva^{a,c}, D. S. Kopchuk^{a,b}, G. V. Zyryanov^{a,b},
and Corresponding Member of the RAS V. L. Rusinov^{a,b}

^aUral Federal University, 620002 Ekaterinburg, Russian Federation

^bI. Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
620219 Ekaterinburg, Russian Federation

^cUral State Medical University, Ministry of Healthcare of the Russian Federation, 620028 Ekaterinburg, Russian Federation

[#]E-mail: a.p.krinochkin@urfu.ru

The efficient synthetic approaches to new 2,2'-bipyridine ligands functionalized with a 3-thienyl moiety have been developed. These compounds are of interest as monomeric units for electropolymerization. The “1,2,4-triazine” methodology was used for the synthesis.

Keywords: 2,2'-bipyridines, 3-thienyl substituent, 1,2,4-triazine, heterocyclization, *aza*-Diels–Alder reaction, Knoevenagel reaction