УДК 547.781 + 547.828 + 543.421/.422

# СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ХАЛКОНОВ, СОДЕРЖАЩИХ 2-ХЛОРИМИДАЗО[1,2-*a*]ПИРИДИНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

© 2021 г. А. Н. Чухланцева<sup>*a*, *b*</sup>, Д. А. Ермолов<sup>*b*</sup>, И.В. Лунегов<sup>*b*</sup>, И. Г. Мокрушин<sup>*b*</sup>, Е. В. Шкляева<sup>*b*</sup>, Г. Г. Абашев<sup>*a*, *b*, \*</sup>

<sup>а</sup> Институт технической химии – филиал ФГБУН «Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН», Россия, 614013 Пермь, ул. Академика Королева, 3

<sup>b</sup> ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет», Россия, 614900 Пермь, ул. Букирева, 15 \*e-mail: gabashev@psu.ru

> Поступила в редакцию 04.06.2021 г. После доработки 16.06.2021 г. Принята к публикации 18.06.2021 г.

Получены новые халконы, включающие 2-хлоримидазо[1,2-*a*]пиридиновый фрагмент; изучены их оптические свойства; на основе данных спектров поглощения и испускания определены сдвиги Стокса и ширина запрещенной зоны, рассчитаны коэффициенты молярного поглощения и квантовые выходы флуоресценции. Появление в структуре халкона дополнительного тиофенового фрагмента привело к уменьшению ширины запрещенной зоны, к увеличению сдвига Стокса, к красному сдвигу полосы испускания и к резкому росту квантового выхода до 22%. Полученные халконы термически устойчивы и обладают хорошими пленкообразующими свойствами, полученные пленки демонстрируют упорядоченную структуру.

**Ключевые слова:** 2-хлоримидазо[1,2-*а*]пиридин, 1-азаиндализин, карбазол, халкон, ширина запрещенной зоны, *π*-сопряженные соединения, хромофоры

DOI: 10.31857/S0514749221120065

## ВВЕДЕНИЕ

Известно, что замещенные имидазо[1,2-а]пиридины (1-азаиндолизины) являются важными гетероциклическими соединениями благодаря широкому спектру биологической и фармакологической активности [1–3]. В настоящее время замещенные 1-азаиндолизины изучаются с точки зрения их использования в области оптоэлектроники, например, для создания устройств, излучающих белый свет, и устройств для гибридной флуоресценции/ фосфоресценции (F/P-WOLED) [4, 5]. Такой интерес связан с тем, что соединениям, включающим 1-азаиндолиновый фрагмент, часто присуще голубое свечение с высоким квантовым выходом, хорошие электронные и транспортные свойства, достаточно высокие энергии триплетного состояния. Варьирование оптических и электрохимических свойств соединения может достигаться как введением различных функциональных групп в 1-азаиндолизиновом цикле [6], так и увеличением протяженности  $\pi$ -сопряженной системы хромофорной единицы [7]; такие изменения в структуре соединения сказываются на квантовом выходе и на области поглощения УФ-ВИД-спектров [8].

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В продолжение наших работ, посвященных хромофорам, включающим 2-хлоримидазо[1,2-*a*]пиридиновый фрагмент [9], нами выполнен синтез халконов, содержащих одновременно 2-хлоримидазо[1,2-*a*]пиридиновый и карбазольный фрагменты. Для введения 1-азаиндолизинового гетероцикла в структуру целевых соединений использовали



методику, аналогичную [9–11], исходным соединением в которой служит доступный 2-аминопиридин (схема 1).

На схеме 2 показан синтез метилкетонов 5 и 7, которые далее были использованы как метиленовая компонента в конденсациях Кляйзена– Шмидта. Метилкетон 5 получен ацетилированием 9-гексадецил-9*H*-карбазола [12]. Для получения метилкетона 7, который можно рассматривать как «расширенный» тиофеновым фрагментом метилкетон 5, использована реакция Вильсмейера– Хаака–Арнольда (схема 2) [13].

Конденсация 2-хлоримидазо[1,2-*а*]пиридин-3карбальдегида с метилкетонами 5 и 7 привела к образованию соответствующих халконов 8 и 9 (схема 3).





Изучены оптические свойства растворов синтезированных соединений в  $CHCl_3$ . Исследование оптических характеристик полученных соединений 5–7 показало, что при переходе от метилкетона 5 к хлорпропеналю 6 происходит значительный сдвиг красной границы начала поглощения в длинноволновую область спектра ~ на 70 нм (рис. 1). Такое сильное батохромное смещение связано, во-первых, с удлинением цепи сопряжения, а во-вторых, с усилением электроноакцепторных свойств электронодефицитной части молекулы, за счет появления в ней альдегидной группы и атома хлора. Батохромное смещение наблюдается при переходе от хлорпропеналя **6** к соединению **7** (рис. 1), что можно объяснить расширением цепи сопряжения, а его небольшое значение (5 нм), скорее всего, связано с появлением в цепи сопряжения электронодонорного тиофенового фрагмента.

На основе данных УФ-спектров поглощения и спектров испускания были определены сдвиги Стокса ( $\Delta\lambda$ ), рассчитаны значения ширины оптической запрещенной зоны ( $E_{g}^{opt}$ ) по уравнению  $E_{g}^{opt} = 1240/\lambda_{onset}$  [14]. Характеристики всех исследуемых соединений приведены в таблице.



**Рис. 1.** УФ-спектры поглощения растворов соединений 5–7 в  $CHCl_3$  (*c* 5×10<sup>-5</sup> моль/л)



**Рис. 2.** УФ-спектры поглощения растворов халконов **8**, **9** в CHCl<sub>3</sub> (*с* 5×10<sup>-5</sup> моль/л)

Соединение	$\lambda_{max}^{abs}$ , нм (є, моль <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup> )	$\lambda_{onset}$ , нм	$\lambda_{\max}^{em}$ , нм	D	$E_{\rm g}^{\rm opt}$ , эВ	Ф, %
5	246, 274, 288, 321	367	390	69	3.38	
6	247, 267, 290, 365	437	451	86	2.83	
7	293, 373	442	458	85	2.81	
8	288(287114), 318(13581), 403(28700)	476	468	65	2.61	3.4
9	247(21116), 286(15948), 428(12240)	515	539	111	2.41	22

Оптические характеристики синтезированных соединений 5-9

Для халконов 8 и 9 определены коэффициенты молярного поглощения и квантовые выходы флуоресценции [15], которые измерены относительно спиртового раствора 3-аминофталимида, используемого в качестве стандарта (см. таблицу).

Установлено, что при появлении тиофенового фрагмента в структуре халкона (соединение 9) его квантовый выход флуоресценции увеличился больше чем в 6 раз. Такой результат является прямым следствием введения дополнительного тиофенового фрагмента в структуру хромофора, что было показано нами ранее на примерах других хромофоров [16, 17]. Если сравнивать положения максимумов поглощения в спектрах халконов 8 и 9, то очевиден батохромный сдвиг на 28 нм (рис. 2).

Для определения термических свойств халкона 8 был выполнен его синхронный термический анализ на приборе Netsch STA449 F1 Jupiter, совмещенном с масс-спектрометром QMS 443 Aeolos, на рис. 3 показаны его термогравиметрические (ТГ) кривые и кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Температура плавления вещества составляет 153°С, энтальпия плавления около 145 Дж/г. Ход термогравиметрической кривой свидетельствует о ненулевом давлении насыщенного пара расплава. Установлено, что халкон 8 устойчив в интервале температур до 230°С, такая термоустойчивость делает его перспективным для использования в материалах для органической электроники. Дальнейшее повышение температуры приводит к разложению халкона. Описание



Рис. 3. ТГ/ДСК кривые халкона 8

характера термической деструкции требует дополнительных исследований.

Тонкие пленки халкона 8 получены на стеклянной подложке методом центрифугирования из раствора хлорбензола. На рис. 4 показано изображение пленки, на котором четко видна упорядоченная структура, состоящая из дендритообразных сростков кристаллов; толщина полученной пленки составляет от 200 до 300 нм. На рис. 5, а изображена структура отдельного образования с ярко выраженным центром кристаллизации. Диаметр одиночных дендритообразных структур колеблется в интервале от 3.30 до 4.37 мкм с характерной толщиной одной ветви на периферии от 30 до 50 нм и до 500 нм ближе к центру (рис. 5, b). На каждой ветви выделяются отдельные фрагменты с характерным размером, соответствующим примерному размеру молекул ~40 Å. Можно предположить, что такие дендритообразные структуры образовались за счет взаимодействия между электроноакцепторной частью молекулы (1-азаиндолизина и пропенонового фрагмента) халкона и ее электронодонорной частью (*N*-алкилированного карбазольного фрагмента). Скорее всего, такие структуры имеют стопочный характер. Укладка стопок в линии обеспечивается наличием Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий между длинными гексадецильными заместителями.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР <sup>1</sup>Н зарегистрированы на приборе Bruker Avance 400 (Bruker, США) в CDCl<sub>3</sub> (вну-



**Рис. 4.** 2D-CM изображение поверхности пленки халкона **8** (размер 50×50 мкм)

тренний стандарт – ГМДС, 0.055 м.д.), масс-спектры – на приборе Agilent Technologies 6890N/5975В (Agilent Technologies, США) (энергия ионизации 70 эВ). ИК спектры соединений записаны для растворов в CHCl<sub>3</sub> на спектрометре Spectrum Two FTIR (PerkinElmer, Inc, США). Элементный анализ выполнен на приборе CHNS-932 LECO Corp (Elementar, Германия). Сигналы протонов тиофенового цикла обозначены как как «Th», сигналы протонов карбазольного цикла – как «Cz», сигналы протонов 2-хлоримидазо[1,2-*a*]пиридинового цикла – как «IP». УФ-спектры растворов соединений получены на спектрофотометре Shimadzu UV-2600 (Shimadzu Corp., Япония) в CHCl<sub>3</sub> (*c*  $10^{-5}$  моль/л), размер кюветы  $10 \times 10 \times 40$  мм. Спект-



**Рис. 5.** 2D-ACM изображение поверхности пленки халкона **8** (размер  $10 \times 10$  мкм) – *a*; распределение по толщине в выбранном участке пленки (размер 3.5 мкм×40 нм) – *b* 

ры флуоресценции растворов соединений записаны на спектрофлуорофотометре Shimadzu RF-5301 (Shimadzu Corp., Япония) в хлороформе CHCl<sub>2</sub> (с 10<sup>-5</sup> моль/л), размер кюветы 10×10×40 мм, растворитель - СНСІ<sub>2</sub>. Термогравиметрический анализ выполнен на приборе NETSCH STA 449F7 Jupiter (Германия), тигель -DSC/TG pan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, диапазон – 35–7000°С, скорость изменения температуры ( $\Delta T$ ) 50°С/мин. Пленки получены методом вращающейся подложки из растворов соединений в PhCl на приборе Spin 12000 с применением линейного набора скоростей до значения в 1000 об/мин: время вращения составляло 20 с; концентрация вещества – 5 мг/мл. Структура поверхности пленок исследована на атомно-силовом микроскопе NTegro-Prima, полуконтактный режим сканирования 1 мкм зондом, кантиливер NSG 10, резонансная частота 170 кГц. Полученные данные обрабатывали в программе NOVA 1.0.26.1780: www.ntmdt.com, 2010 © NT-MDT; Used Packages: JEDI Libraries, Toolbar 2000 by J. Russell, TBX by A.A. Denisov. Нанесение пленок на подложку проводили в перчаточном герметичном боксе «Nitrogen Glove Box PlasLabs» (США), заполненном сухим аргоном. Температуру плавления определяли с помощью прибора Mettler Toledo MP 70 Melting Point System (Mettler Toledo, США). Ход реакций и индивидуальность полученных веществ контролировали с помощью ТСХ на пластинах Sorbfil (ImidLTD, Россия, Краснодар) в разных системах растворителей. Разделение смесей, очистка целевых продуктов выполнены на колонках, заполненных силикагелем (Lancaster, Silicagel 60, 0.060-0.2 мм). В работе использованы коммерчески доступные реагенты: 2-аминопиридин (Alfa Aesar), карбазол (Alfa Aesar), ацетилбромид (Sigma-Aldrich).

**2-(2-Имино-1,2-дигидропиридин-1-ил)уксусная кислота (1)** [11]. К раствору хлоруксусной кислоты (3.67 г, 0.039 моль) в 6 мл воды при комнатной температуре прикапывали Et<sub>3</sub>N (4.32 г, 6.1 мл, 0.046 моль), после чего перемешивали 10 мин и добавляли 2-аминопиридин (4.32 г, 0.046 моль). Полученную коричневую реакционную массу перемешивали в течение 5 ч при 90°С, охлаждали до комнатной температуры, разбавляли 4 мл этанола и дополнительно перемешивали еще 2 ч при 5°С. Выпавший осадок собирали фильтрованием, промывали на фильтре холодным этанолом (не более 20–30 мл), сушили на воздухе. Выход 4.4 г (75%), белый мелкокристаллический порошок, т.пл. 256°С (257–258°С [18]). ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 1474 (C=N), 1669 (C=O), 3185 уш.с (N–H), 3379 уш.с (O–H). С<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

**2-Хлоримидазо[1,2-а]пиридин** (2) [11]. К кипящему раствору 2-(2-имино-1,2-дигидропиридин-1-ил) уксусной кислоты (1) (4.39 г, 0.029 моль) в 40 мл толуола прикапывали POCl<sub>3</sub> (8.2 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 нейтрализовывали 10%-ным водным раствором NaOH при охлаждении в ледяной бане, выпавший серый осадок отфильтровывали, растворяли в дихлорметане (ДХМ), сушили над прокаленным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Фильтрат экстрагировали CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4×50 мл), объединенные органические слои промывали насыщенным раствором NaCl, сушили безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, растворитель удаляли на роторном испарителе, остаток - порошок светло-желтого цвета очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – ДХМ). Выход 2.76 г (62%), мелкокристаллическое белое вещество, т.пл. 75°С (76-77°С [19]). ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 2853, 1653, 1462, 1377, 974. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>2</sub>), δ, м.д.: 6.83 т.д (1Н, IP, J 6.9, 1.2 Гц), 7.21 т.д (1H, IP, J 7.5, 1.5 Гц), 7.53 д (1H, IP, J 9.3 Гц), 8.04 д.т (1H, IP, J 6.9, 1.2 Гц); 7.49 c (1H, IP). C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>ClN<sub>2</sub>

2-Хлоримидазо[1,2-а]пиридин-3-карбальде**гид (3)** [20]. К раствору 2-хлоримидазо[1,2-*a*]пиридина (2) (2.55 г, 0.017 моль) и ДМФА (1.59 мл, 0.022 моль) в 50 мл предварительно высушенного и перегнанного хлорбензола при перемешивании прикапывали POCl<sub>3</sub> (3.06 мл, 0.033 моль). Затем реакционную массу перемешивали в течение 5 ч при 70°С. По завершении реакции смесь охлаждали, выливали в лед (рН 1.0), дважды экстрагировали дихлорметаном (ДХМ), избыток растворителя удаляли. Выход 4.87 г (90%), белые игольчатые кристаллы, т.пл. 130°С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 1708 (HC=O). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>2</sub>), δ, м.д.: 7.18 т.д. (1H, IP, *J* 6.9, 1.2 Гц), 7.61 т.д (1H, IP, *J* 6.9, 1.5 Гц), 7.71 д.т (1Н, IP, J 9.0, 1.2 Гц), 9.49 д.т (1Н, IP, J 7.2, 1.2 Гц), 9.98 с (1H, CHO). Масс-спектр, *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). C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>ClN<sub>2</sub>O.

**9-Гексадецил-9***H***-карбазол** (4) получен согласно методике [21]. К суспензии карбазола (8.35 г, 0.05 моль) в 160 мл ДМСО добавляли 1-бромгексадекан (15.26 г, 15.3 мл, 0.1 моль) и NaOH (50 г, 1.25 моль). Реакционную массу перемешивали 48 ч при комнатной температуре, после чего выливали в воду со льдом, выпавший осадок отфильтровывали. Выход 14.3 г (73%), белое аморфное твердое вещество, т.п.т. 56–58°С (57°С [22]) Спектр <sup>1</sup>Н ЯМР (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 0.86 т (3H, CH<sub>3</sub>, *J* 6.9 Гц), 1.23–1.40 м (26H, 13CH<sub>2</sub>), 1.85–1.90 м (2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.32 т (2H, CH<sub>2</sub>N, *J* 6.9 Гц), 7.14 т (2H, Cz, *J* 7.8 Гц), 7.31 д (2H, Cz, *J* 8.1 Гц), 7.37 т (2H, Cz, *J* 6.9 Гц), 8.01 д (2H, Cz, *J* 8.1 Гц). С<sub>28</sub>H<sub>41</sub>N.

3-Ацетил-9Н-9-гексадецил-9Н-карбазол (5). Получен по метолике [23]. К раствору N-гексадецилкарбазола (3.92 г, 0.01 моль) в абсолютном ДХМ (50 мл) приливали SnCl<sub>4</sub> (5.21 г, 2.34 мл, 0.02 моль) и перемешивали реакционную смесь в течение 10 мин, затем при постоянном перемешивании прикапывали CH<sub>2</sub>COBr (1.23 г, 0.74 мл, 0.01 моль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч и выливали в смесь льда и соляной кислоты. Продукт экстрагировали ДХМ, органические слои объединяли, промывали водой до рН 7.0, растворитель удаляли. Твердый остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент ДМХгексан, 1:1). Выход 2.76 г (63%), светло-бежевое аморфное вещество, т.пл. 56°С (56-58°С [12]). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>2</sub>), δ, м.д.: 0.85 т (3Н, CH<sub>2</sub>, J 6.8 Гц), 1.22–1.37 м (26Н, 13СН<sub>2</sub>), 1.83–1.89 м (2Н, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.71 c (3H, COCH<sub>2</sub>), 4.30 T (2H, NCH<sub>2</sub>, J 7.2 Гц), 7.28 т (1H, Cz, J 8.6 Гц), 7.39 д (2H, Cz, J 8.6 Гц), 7.42 д (1H, Cz, J 8.2 Гц), 8.10-8.15 м (2H, Сz), 8.73 с (1Н, Сz). Найдено, %: С 83.14; Н 10.05; N 3.15. С<sub>30</sub>Н<sub>43</sub>NO. Вычислено, %: С 83.09; Н 9.99; N 3.23 M 433.68.

**3-(9-Гексадецил-9Н-карбазол-3-ил)-3-хлор**пропеналь (6). Получен по методике, близкой [13]. РОСІ<sub>3</sub> (3.36 г, 2.05 мл, 22.21 ммоль) медленно добавляли к ДМФА (2.16 г, 2.29 мл, 29.62 ммоль) при 0°С, после чего смесь перемешивали при этой же температуре в течение 1 ч, а затем прикапы-

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 57 № 12 2021

вали раствор метилкетона 5 (2.67 г. 6.17 ммоль) в 10 мл ДМФА. По окончании смешивания реагентов реакционную массу нагревали в течение 3 ч при 60°С, охлаждали до комнатной температуры и медленно выливали в 10%-ный водный раствор ацетата натрия. Добавлением ацетата натрия добивались того, чтобы значение рН полученной массы составило 4.0. Выделившийся осадок отфильтровывали, промывали водой и использовали для дальнейших превращений без дополнительной очистки. Выход 2.85 г (96%), темно-оранжевое аморфное вещество, т.пл. 61°С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>), б, м.д.: 0.87 т (3Н, CH<sub>3</sub>, *J* 7.2 Гц), 1.22-1.37 м (26H, 13CH<sub>2</sub>), 1.83–1.89 м (2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.23-4.32 м (2H, NCH<sub>2</sub>), 6.78 д (1H, ClCH=CH, J 7.2 Гц), 7.29 т (1Н, Сz, J 8.0 Гц), 7.42 т (1Н, Сz, J 8.6 Гц), 7.50–7.60 м (2H, Cz), 7.85 д (1H, Cz, J 8.8 Гц), 8.13 д (1H, Cz, J 7.6 Гц), 8.55 с (1H, Cz), 10.25 д (1H, CHO, J 6.8 Гц). Найдено, %: С 77.67; Н 8.78; N 2.79. С<sub>31</sub>Н<sub>42</sub>СІNО. Вычислено, %: С 77.55; H 8.82; N 2.92. M 480.13.

2-Ацетил-5-(9-гексадецил-9Н-карбазол-3ил)тиофен (7). Получен по методике, аналогичной [13]. К раствору Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O (2.14 г, 8.91 ммоль) в ДМФА (40 мл) добавляли пропеналь 6 (2.85 г, 5.94 ммоль). Реакционную массу перемешивали при 60°С в течение 3 ч, затем при этой же температуре добавляли водный раствор К<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.82 г, 5.94 ммоль, в 1 мл воды), после чего перемешивание продолжали еще 10 мин при этой же температуре, охлаждали до комнатной температуры и выливали в воду. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой и очищали колоночной хроматографией (элюент – ДХМ). Выход 0.84 г (28%), желто-зеленое кристаллическое вещество, т.пл. 96-98°С. Спектр <sup>1</sup>Н ЯМР (CDCl<sub>3</sub>), б, м.д.: 0.86 т (3H, CH<sub>3</sub>, *J* 6.8 Гц), 1.22–1.37 м (26H, 13CH<sub>2</sub>), 1.83–1.89 м (2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.57 с (3H, COCH<sub>2</sub>), 4.26–4.31 м (2H, NCH<sub>2</sub>), 7.26–7.28 м (1H, Cz), 7.35 д (1H, Th, J 4.0 Гц), 7.40 д (2H, Cz, J 8.4 Гц), 7.47 т (1H, Cz, J 8.4 Гц), 7.67 д (1H, Th, J 4.0 Гц), 7.75 д.д (1Н, Сz, J 8.4, 1.6 Гц), 8.11 д (1Н, Сz, J 7.6 Гц), 8.36 с (1Н, Сz). Найдено, %: С 79.29; Н 8.56; N 2.62; S 6.09. С<sub>34</sub>Н<sub>45</sub>NOS. Вычислено, %: C 79.17; H 8.79; N 2.72; S 6.22. M 515.80.

**1,3-Дизамещенные проп-2-ен-1-оны 8, 9** (общая методика) [24]. К раствору 2-хлорими-

дазо[1,2-*а*]пиридин-3-карбальдегида (**3**) (0.18 г, 0.001 моль) и 3-ацетил-9*H*-9-гексадецил-9*H*-карбазола (**5**) (0.43 г, 0.001 моль) или 2-ацетил-5-(9гексадецил-9*H*-карбазол-3-ил)тиофена (**7**) (0.52 г, 0.001 моль) в 25 мл C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH приливали 25 мл 10%ного раствора КОН в C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, перемешивали при комнатной температуре 12 ч, затем выливали в воду, образовавшийся осадок отфильтровывали, очищали колоночной хроматографией на силикагеле.

**1-[9-(Гексадецил-9***Н***-карбазол-3-ил)]-3-(2хлоримидазо[1,2-***а***]пиридин-3-ил)проп-2-ен-<b>1-он (8).** Выход 0.37 г (40%), желтое кристаллическое вещество, т.пл. 153°С. Спектр <sup>1</sup>Н ЯМР (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 0.86 т (3H, CH<sub>3</sub>, *J* 7.2 Гц), 1.22– 1.37 м (26H, 13CH<sub>2</sub>), 1.87–1.92 м (2H, NCH<sub>2</sub>C<u>H<sub>2</sub>), 4.33 т (2H, NCH<sub>2</sub>, *J* 7.2 Гц), 7.06 т (1H, IP, *J* 6.8 Гц), 7.30 т (1H, Cz, *J* 7.6 Гц), 7.38 т (1H, Cz, *J* 8.8 Гц), 7.42–7.52 м (2H, CH=CHCO, 1H, IP), 7.64 д (1H, Cz, *J* 8.8 Гц), 8.12 д (2H, Cz, *J* 6.8 Гц), 8.18 т (1H, IP, *J* 7.6 Гц), 8.24 д (1H, Cz, *J* 8.0 Гц), 8.40 д (1H, IP, *J* 6.8 Гц), 8.86 с (1H, Cz). Найдено, %: С 76.67; H 7.66; N 6.89. С<sub>38</sub>Н<sub>46</sub>СIN<sub>3</sub>O. Вычислено, %: С 76.55; H 7.78; N 7.05. *M* 596.26.</u>

1-{5-[9-(Гексадецил-9Н-карбазол-3-ил)тиофен-2-ил]}-3-(2-хлоримидазо[1,2-а]пиридин-3ил)проп-2-ен-1-он (9). Выход 0.23 г (21%), оранжевое аморфное вещество, т.пл. 167°С. Спектр <sup>1</sup>Н ЯМР (CDCl<sub>2</sub>), б, м.д.: 0.86 т (3H, CH<sub>2</sub>, *J* 7.2 Гц), 1.22–1.36 м (26Н, 13СН<sub>2</sub>), 1.63–1.68 м (2Н, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.20 т (2H, NCH<sub>2</sub>, *J* 5.6 Гц), 7.06 т (1H, IP, J 6.8 Гц), 7.40–7.44 м (2H, IP), 7.44 д (1H, Th, J 4.4 Гц), 7.42–7.51 м (2H, Cz), 7.63 д (1H, Cz, J 8.8 Гц), 7.69–7.70 м (2H, Cz), 7.80 д.д (1H, Cz, J 8.8, 2.0 Гц), 7.82 д (1Н, СН=СНСО, Ј 14.4 Гц), 7.88 д (1H, Th, J4.0 Гц), 8.05 д (1H, CH=CHCO, J15.5 Гц), 8.40 д (1H, IP, J 6.8 Гц), 8.86 с (1H, Cz). Найдено, %: C 74.48; H 7.09; N 6.02; S 4.55. C<sub>42</sub>H<sub>48</sub>ClN<sub>3</sub>OS. Вычислено, %: С 74.36; Н 7.13; N 6.19; S 4.73. М 678.38.

#### выводы

Получен ряд новых халконов, содержащих 2-хлоримидазо[1,2-*a*]пиридиновый фрагмент. По данным спектров поглощения установлено, что синтезированные халконы обладают значениями  $E_{g}^{opt}$ , равными 2.61 и 2.41 эВ, что делает их пер-

спективными для исследования в качестве материалов для органической электроники. Введение дополнительного донорного тиофенового фрагмента в структуру халкона приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны соединения и к значительному увеличению квантового выхода флуоресценции (от 3.4 до 22%).

# ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке правительства Пермского края.

# ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Чухланцева Анна Николаевна, ORCID: http:// orcid.org/0000-0002-9590-2650

Ермолов Денис Артемович, ORCID: http:// orcid.org/0000-0002-7344-1216

Лунегов Игорь Владимирович, ORCID: http:// orcid.org/0000-0002-8204-3084

Мокрушин Иван Геннадьевич, ORCID: http:// orcid.org/0000-0002-4095-8366

Шкляева Елена Викторовна, ORCID: http:// orcid.org/0000-0002-3440-7402

Абашев Георгий Георгиевич, ORCID: http:// orcid.org/0000-0002-2910-8547

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Moraski G.C., Markley L.D., Cramer J., Hipskind P.A., Boshoff H., Bailey M.A., Alling T., Ollinger J., Parish T., Miller M.J. *Bioorg. Med. Chem.* 2012, 7, 2214– 2220. doi 10.1021/ml400088y
- Cecile E., Gueiffier A. *Mini-Rev. Med. Chem.* 2007, 7, 888–899. doi 10.2174/138955707781662645
- Trapani G. J. Med. Chem. 1999, 42, 3934–3941. doi 10.1021/jm991035g
- Firmansyah D., Banasiewicz M., Deperasinska I., Makarewicz A., Kozankiewicz B., Gruko D.T. *Chem. Asian J.* 2014, *9*, 2483–2493. doi 10.1002/ asia.201402201
- Wan J., Zheng C.-J., Fung M.-K, Liu X.-K., Lee C.-S, Zhang X.-H. J. Mater. Chem. 2012, 22, 4502–4510. doi 10.1039/c2jm14904d
- Tashrifi Z., Mohammadi-Khanaposhtani M., Larijani, B., Mahdavi M. *Eur. J. Org. Chem.* 2020, *3*, 269– 284. doi 10.1002/ejoc.201901491

- Yamaguchi Y., Matsubara Y., Ochi T., Wakamiya T., Yoshida Z.-I. J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 13867– 13869. doi 10.1021/ja8040493
- Pan Y.Y., Huang J., Wang Z.M., Yu D.W., Yang B., Ma Y.G. *RSC Adv.* 2017, *7*, 26697–26703. doi 10.1039/ c7ra02559a
- Антуфьева А.Д., Ахматзянова Д.Р., Дмитриев М.В., Шкляева Е.В., Абашев Г.Г. ЖОХ. 2018, 88, 922–926. [Antuf'eva A.D., Akhmatzyanova D.R., Dmitriev M.V., Shklyaeva E.V., Abashev G.G. Russ. J. Gen. Chem. 2018, 88, 1103–1107.] doi 10.1134/ s1070363218060099
- Ахматзянова Д.Р., Антуфьева А.Д., Шкляева Е.В., Абашев Г.Г. Вестн. перм. унив. хим. 2016, 4, 61–71. [Akhmatzyanova D.R., Antuf'eva A.D., Shklyaeva E.V., Abashev G.G. Vestn. Perm. Univ. Khim. 2016, 4, 61–71.] doi 10.17072/2223-1838-2016-61-71
- Maxwel B.D., Boye O.G., Ohta, K. J. Label. Compd. Radiopharm. 2005, 48, 397–406. doi 10.1002/jlcr.934
- Qian C., Cao K., Liu X., Zhang X., Xu D., Xue P., Lu R. *Chin. Sci. Bull.* **2012**, *57*, 4264–4271. doi 10.1007/s11434-012-5454-y
- Su W., Weng Y., Jiang L., Yang Y., Zhao L., Chen Z., Li Z., J. Li. *New J. Org. Synth.* **2010**, *42*, 503–555. doi 10.1080/00304948.2010.513911
- Meng H., Zheng J., Lovinger A. J., Wang B.-C., Van Patten P.G., Bao Z. *Chem. Mater.* 2003, *15*, 1778–1787. doi 10.1021/cm020866z
- Fery-Forgues S., Lavabre D. J. Chem. Educ. 1999, 76, 1260–1264. doi 10.1021/ed076p1260
- Bakiev A.N., Selivanova D.G., Lunegov I.V., Vasyanin A.N., Maiorova O.A., Gorbunov A.A., Aba-

shev G.G. Chem. Heterocycl. Compd. 2016, 52, 379–387. doi 10.1007/s10593-016-1899-2

- Selivanova D.G., Gorbunov A.A., Mayorova O.A., Vasyanin A.N., Lunegov I.V., Shklyaeva E.V., Abashev G.G. *Beilstein J. Org. Chem.* 2017, 13, 1583– 1595. doi 10.3762/bjoc.13.158
- Bazin M.-A., Marhadour S., Tonnerre A., Marchand P. *Tetrahedron Lett.* 2013, *54*, 5378–5382. doi 10.1016/ j.tetlet.2013.07.113
- Kumar S., Sharma N., Maurya I.K., Bhasin A.K.K., Wangoo N., Brandão P., Sharma R.K. *Eur. J. Med. Chem.* 2016, *123*, 916–924.] doi 10.1016/ j.ejmech.2016.07.076
- Deane F.M., Miller C.M., Maguire A.R., McCarthy F.O. J. Heterocycl. Chem. 2011, 48, 814–823. doi 10.1002/jhet.598
- Бакиев А.Н., Шкляева Е.В., Лунегов И.В., Мокрушин И.Г., Абашев Г.Г. ЖОХ. 2014, 84, 1117–1123. [Bakiev A.N., Shklyaeva E.V., Lunegov I.V., Mokrushin I.G., Abashev G.G. Russ. J. Gen. Chem. 2014, 84, 1313–1319.] doi 10.1134/S1070363214070111
- 22. Przypis L., Walczak K.Z. J. Org. Chem. 2019, 84, 2287–2296. doi 10.1021/acs.joc.8b02821
- Решетова М.Д., Борисова Н.Е. Вестн. МГУ, сер. 2. Хим. 1999. 40, 43–46. [Reshetova M.D., Borisov N.E. Vestn. MGU, Ser. Khim. 1999, 40, 43–46.]
- Сюткин Р.В., Абашев Г.Г., Шкляева Е.В., Кудрявцев П.Г. *ЖОрХ*. 2011, 47, 532–538. [Syutkin R.V., Abashev G.G., Shklyaeva E.V., Kudryavtsev P.G. *Russ. J. Org. Chem.* 2011, 47, 530–536.] doi 10.1134/S1070428011040117

# Synthesis and Physiochemical Properties of New Chalcones Containing 2-Chlorimidazo[1,2-*a*]pyridine Fragment

A. N. Chukhlantseva<sup>*a*, *b*</sup>, D. A. Ermolov<sup>*b*</sup>, I. V. Lunegov<sup>*b*</sup>, I. G. Mokrushin<sup>*b*</sup>, E. V. Shklyaeva<sup>*b*</sup>, and G. G. Abashev<sup>*a*, *b*, \*</sup>

 <sup>a</sup> Department of Technical Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, ul. Akademika Koroleva, 3, Perm, 614013 Russia
<sup>b</sup> Perm State National Research University, ul. Bukireva, 15, Perm, 614900 Russia \*e-mail: gabashev@psu.ru

Received June 4, 2021; revised June 16, 2021; accepted June 18, 2021

New chalcones containing a 2-chloroimidazo[1,2-*a*]pyridine (1-azaindolizine) fragment were synthesized. Their optical properties were studied; the Stokes shifts and optical band gap values were calculated on the basis of the UV-vis absorption and emission spectral data; the molar absorption coefficients and fluorescence quantum yields were estimated. Incorporation of an additional thiophene fragment into the structure of a chalcone molecule has resulted in the reduction of a bandgap value, enlargement of a Stokes shift value, red shift of the emission band and in a sharp rise of the fluorescence quantum yield up to 22%. The obtained chalcones were found to be thermally stable and to have good film-forming properties. The well-ordered structure is inherent to the prepared films.

**Keywords:** 2-chlorimidazo[1,2-*a*]pyridine, 1-azaindalizine, chalcone, carbazole, band gap,  $\pi$ -conjugated compounds, chromophores