

Устюжанин Александр Олегович,
магистрант ФХм-20-1, инженер-исследователь, Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
e-mail: al.ust7@yandex.ru

Львов Андрей Геннадьевич,
к.х.н., заведующий лабораторией фотоактивных соединений, Иркутский национальный исследо-
вательский технический университет,
e-mail: lvov-andre@yandex.ru

Шмидт Елена Юрьевна,
д.х.н., главный научный сотрудник, Иркутский институт химии СО РАН
e-mail: elenayuschmidt@mail.ru

Бидусенко Иван Анатольевич,
к.х.н., старший научный сотрудник, Иркутский институт химии СО РАН,
e-mail: bidusenko@irioch.irk.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ АНСАМБЛЕЙ СТИЛЬБЕН / ИМИДАЗОПИРИДИН

Ustyuzhanin A.O., Lvov A.G., Schmidt E.Yu., Bidusenko I.A.

RESEARCH OF PHOTOCHEMICAL TRANSFORMATIONS OF STILBENE / IMIDAZOPYRIDINE ENSEMBLES

Аннотация. Исследована фотоактивность производных (Z)-3-(1,2-дифенилвинил)-2-фенилимидазо[1,2-а]пиридина. Показано, что основным фотохимическим процессом является циклизация 2-фенил-3-винилимидазо[1,2-а]пиридина.

Ключевые слова: имидазопиридин, стильбен, винилбифенил, фотоциклизация.

Abstract. The photoactivity of (Z)-3-(1,2-diphenylvinyl)-2-phenylimidazo[1,2-a]pyridine derivatives was studied. It has been shown that the main photochemical process is the cyclization of 2-phenyl-3-vinylimidazo[1,2-a]pyridine

Keywords: imidazopyridine, stilbene, vinylbiphenyl, photocyclization.

Фотохимические реакции, в основе которых лежит циклизация гексатриеновой системы, находят широкое применение в органическом синтезе. К таким превращениям относятся окислительная фотоциклизация стильбенов/диарилэтенов (реакция Мэллори), фотоциклизация производных 2-винил-1,1'-бифенила и др.

Ранее одними из нас [1] были синтезированы арилзамещенные производные имидазо[1,2-а]пиридина **1**. Особенностью данных соединений является наличие в их молекуле одновременно фрагментов стильбена и гетероциклического аналога винил-1,1'-бифенила, потенциально способных к фотоциклизации. В нашей работе мы поставили цель исследовать селективность фотохимических превращений соединений **1**.

С помощью ¹H ЯМР мониторингов и препаративных фотореакций нами показано, что основным продуктом фотолиза (облучение УФ светом λ = 365 нм) **1a** являются 5,6-диарилзамещенные производные нафто[1',2':4,5]имидазо[1,2-

а) пиридина **2**. Структура соединений **2b** и **2c** была доказана с помощью рентгеноструктурного анализа.

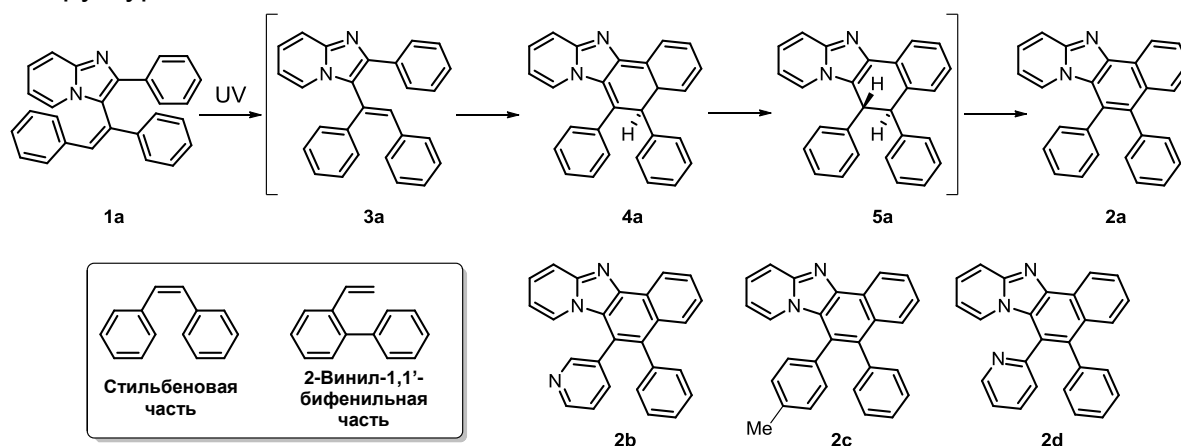


Рисунок 1 – Механизм реакции и выделенные продукты реакций

Процесс образования соединений **2** представляет собой каскадный процесс, первой стадией которого является *E/Z*-изомеризация в **3**. Далее происходит 6π-электроциклизация в **4**, в результате которой нарушается ароматичность имидазольного и бензольного фрагментов. Далее происходит термический [1,5]-водородный сигматропный сдвиг, с частичным восстановлением ароматичности. В присутствии кислорода **5** превращаются в более стабильные, полностью ароматичные продукты **2**.

Таким образом, показано, что фотоциклизация соединений **1** проходит исключительно по «винилбифенильной» части. Для выяснения природы подобной селективности нами проведены DFT расчеты (уровень теории B3LYP/6-311G(d,p)). Оказалось, что продукт фотоциклизации **3a** по винилбифенильной части на 8 ккал/мол стабильнее, чем продукт циклизации по стильбеновой части.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Научно-образовательного центра мирового уровня «Байкал» (FZZS-2021-0006).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Bidusenko I. A., Schmidt E. Yu.** and co-authors. Semistabilized diazatrienyl anions from pyridine imines and acetylenes: an access to *Z*-stilbene/imidazopyridine ensembles, benzylimidazopyridines and beyond – в печати.
2. Lewis F. D., Xiaobing Z. Conformer-specific photoisomerization of some 2-vinylbiphenyls/ Lewis F. D., Xiaobing Z. // *Photochemical and Photobiological Sciences*. – 2003. – Т.11, вып. 2. – С. 1059-1066.