

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

На правах рукопису

ТУРЕЛИК
АРСЕН РОМАНОВИЧ

УДК 547.833.6 + 547.856.1

**ГЕТЕРОЦИКЛІЗАЦІЇ НА ОСНОВІ α,β -НЕНАСИЧЕНИХ
 γ -БРОМОКЕТОНІВ**

02.00.03 – органічна хімія

дисертація на здобуття наукового
ступеня кандидата хімічних наук

Науковий керівник
Ковтуненко В.О., д.х.н., проф.

КИЇВ – 2011

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....	5
ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1. γ -ГАЛОГЕН- α,β -НЕНАСИЧЕНІ КЕТОНИ: МЕТОДИ СИНТЕЗУ І ВЛАСТИВОСТІ	10
1. 1. Методи синтезу γ -галоген- α,β -ненасичених кетонів.....	10
1. Одержання представників аліфатичного ряду.....	10
2. Одержання представників ароматичного ряду.....	13
3. Одержання галогенопохідних.....	16
1. 2. Хімічні властивості γ -галоген- α,β -ненасичених кетонів.....	18
1. Реакції, що проходять з участю представників аліфатичного ряду.....	18
2. Реакції, що проходять з участю представників ароматичного ряду.....	22
3. Реакції, що проходять з участю представників галогенопохідних.....	27
РОЗДІЛ 2. СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ γ -БРОМДИПНОНУ ТА ЙОГО АНАЛОГІВ.....	31
2. 1. Вступ.....	31
2. 2. Синтез аналогів γ -бромдипнону.....	32
1. Синтез (Z)-4-бром-1,3-біс(арил)-2-бутен-1-онів.....	32
2. Синтез (Z)-4-бром-1,3-ди(тіеніл)-2-бутен-1-ону.....	33
2. 3. Властивості γ -бромдипнону та його аналогів.....	34
1. Вступ.....	34
2. Реакції зучастю лише бромометильної функції Взаємодія γ -бромдипнону та його аналогів з амінами.....	35
1. Реакції з третинними амінами.....	35

		3
	2. Реакція з (бенз)імідазолами.....	37
	3. Реакція з (бенз)тіазолом, тріазолом та тіадіазолом.....	43
3.	Реакції з участю карбонільної групи та бромометильної функції.....	46
	1. Внутрішньомолекулярна циклізація.....	46
	2. Реакція з первинними амінами (<i>пара</i> -толуїдином).....	46
	3. Взаємодія з тіоацетамідом.....	47
4.	Реакції з участю олефінового зв'язку. Взаємодія з пероксидом водню.....	47
РОЗДІЛ 3. ГЕТЕРОЦИКЛІЗАЦІЇ З ВИКОРИСТАННЯМ АЗОЛІЄВИХ СОЛЕЙ.....		49
3. 1.	Новий метод анелювання піридинового циклу по грані <i>b</i> до азолів	49
	1. Вступ.....	49
	2. Імідазо[1,2- <i>a</i>]піридини.....	58
	3. Піридо[1,2- <i>a</i>]бензімідазоли.....	66
	1. Піроли.....	78
	2. Індолізینی.....	82
	4. Тіазоло[3,2- <i>a</i>]піридини.....	83
	5. Піридо[2,1- <i>b</i>][1,3]бензтіазоли.....	84
	6. [1,2,4]Тріазоло[4,3- <i>a</i>]піридини.....	85
	7. [1,3,4]Тіадіазоло[3,2- <i>a</i>]піридини.....	88
3. 2.	Новий метод анелювання азепінового циклу по грані <i>b</i> до азолів....	89
	1. Вступ.....	89
	2. Імідазо[1,2- <i>a</i>]азепіни.....	94
	3. Азепіно[2,1- <i>b</i>]бензімідазоли.....	100
РОЗДІЛ 4. ВЛАСТИВОСТІ ПОХІДНИХ ДІАЗОЛО[<i>a</i>]ПІРИДИНУ.....		102
4. 1.	Дезалкілювання четвертинних солей.....	102
	2. Біологічна активність синтезованих речовин <i>in silico</i>	111

РОЗДІЛ 5. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	113
5. 1. Опис експерименту до розділу 2.....	113
2. Опис експерименту до розділу 3.....	118
3. Опис експерименту до розділу 4.....	124
ВИСНОВКИ.....	129
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	131
ДОДАТКИ.....	153

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

COSY	Двовимірна гомоядерна кореляційна спектроскопія
HMBC	Гетероядерна кореляційна спектроскопія з кореляцією через 2-3 зв'язки
HMQC	Гетероядерна кореляційна спектроскопія з кореляцією через один зв'язок
LCMS	Рідинна хроматографія з мас-спектрометричною детекцією
NBS	<i>N</i> -бромсукцинімід
NOESY	Спектроскопія з використанням ядерного ефекту Оверхаузера
ДМФА	Диметилформаїд
ДМСО	Диметилсульфоксид
ЕУ	Електронний удар
ІЧ	Інфрачервоний
КССВ	Константа спін-спінової взаємодії
М. м.	Молекулярна маса
М. ч.	Мільйонна частка
РСА	Рентгеноструктурний аналіз
ТГФ	Тетрагідрофуран
ТМС	Тетраметилсилан
ТШХ	Тонкошарова хроматографія
УФ	Ультрафіолетовий
ЯЕО	Ядерний ефект Оверхаузера
ЯМР	Ядерний магнітний резонанс

ВСТУП

Актуальність теми. Азолопіридини за останні десятиліття стали базовими платформами для конструювання біологічно активних сполук. Про успіх використання імідазо[1,2-*a*]піридинів в медичній хімії свідчить перелік лікарських засобів, які вже знайшли своє місце в клініці. Це нейротропні препарати алпідем, золпідем, сарпідем, нікопідем; кардіотоніколпріноне; препарат золімідин для лікування виразки шлунку; нейролептик мозапрамін. Магістральний шлях синтезу цих препаратів – добудова азольної системи на базі функціоналізованих піридинів. А альтернативний шлях – аелювання піридинової системи до азольної – практично малодосліджена галузь. Саме опрацювання цього підходу відкриє нові, неможливі на базі структури піридинів, напрями функціоналізації азолопіридинів. Саме це визначає перспективність та актуальність дослідження у вказаній царині.

З іншого боку, в своєму дослідженні ми звернули увагу на принцип вінілогії, відомий ще з 1926 року з робіт Л. Кляйзена. Використовуючи даний принцип, на базі α -галогенкетонів (зокрема фенацилброміду) були сконструйовані синтетичні еквіваленти 1,4-діелектрофільних синтонів. Один із таких напрямів привів до γ -галоген- α, β -ненасичених кетонів – бромдипнону та його аналогів. З'ясувалося, що реакційна здатність сполук цього типу та наслідки взаємодії з субстратами, що мають більше ніж одну функцію, також є малодослідженою галуззю органічної хімії. Це дало підстави вважати, що вивчення реакційної здатності γ -галоген- α, β -ненасичених кетонів – перспективний напрям актуального дослідження, що допускає доволі широку диверсифікацію вихідних будівельних блоків і, відповідно, природу отримуваних продуктів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалася в рамках бюджетної наукової теми кафедри органічної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка в рамках

наукової теми кафедри «Конденсовані гетероцикли рослинного та синтетичного походження в синтезі нових типів біорегуляторів – шлях до створення лікарських засобів нової генерації» (бюджетна тема № 06БФ037-04).

Мета і завдання дослідження. Мета даної роботи полягає у вивченні реакцій γ -бромдипнону та його аналогів із різноманітними бінуклеофілами; виявленні закономірностей їх перебігу з аналогами ароматичного, гетероароматичного та аліфатичного рядів; розробці ефективних препаративних методів синтезу анельованих похідних піридину та азепіну.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

- вдосконалити умови синтезу γ -бромдипнону та його аналогів;
- визначити відмінності похідних γ -галоген- α, β -ненасичених кетонів;
- дослідити взаємодію з бінуклеофілами азольного типу;
- вивчити залежність перебігу реакції від будови азолів, типу розчинника, каталізатора і температури;
- виявити межі застосування знайдених методів;
- вивчити фізичні властивості та встановити будову синтезованих гетероциклічних сполук.

Об'єкти дослідження – γ -бромдипнон та його аналоги, бінуклеофіли (1,3-NCC, 1,2-NC).

Предмет дослідження – реакції циклізації γ -бромдипнону та його аналогів з бінуклеофілами (1,3-NCC, 1,2-NC).

Методи дослідження – органічний синтез, ЯМР спектроскопія на ядрах ^1H та ^{13}C , двовимірні спектроскопія ЯМР (COSY, NOESY, HMQC та HMBC), ІЧ-спектроскопія, ЕІ MS-спектрометрія, HPLC/APCI MS-спектрометрія, елементний аналіз, рентгеноструктурний аналіз.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше проведено планомірне та послідовне дослідження реакційної здатності γ -галоген- α, β -ненасичених кетонів. З'ясовано, що вони є ефективними реагентами в синтезі нових гетероциклічних сполук. Вивчено реакції алкілування імідазолів, бензімідазолів,

тіазолів, бензтіазолів, тріазолів, тіадіазолів не заміщених у другому положенні та виявлено залежності перебігу процесу.

Вперше розроблено простий метод гетероциклізації, що приводить до анелювання піридинового фрагмента до азольної частини. Пропонується зручна процедура синтезу похідних імідазо[1,2-*a*]піридинію, піридо[1,2-*a*]бензімідазолію, тіазоло[3,2-*a*]піридинію, піридо[2,1-*b*][1,3]бензтіазолію, тріазоло[4,3-*a*]піридинію та тіадіазоло[3,2-*a*]піридинію. Встановлено закономірності, які дозволяють шляхом зміни таких параметрів як температура, кислотність середовища, тип каталізаторів та структура реагуючих сполук контролювати спрямованість гетероциклізації.

Розроблено зручний метод одержання похідних імідазо[1,2-*a*]піридину, піридо[1,2-*a*]бензімідазолу та тріазоло[4,3-*a*]піридину з відповідних легкодоступних бромідів. Виявлено вплив та межі застосування захисних NH-груп азольної частини молекули.

Доведено, що аналогічні процеси у випадку 2-метилімідазолів та 2-метилбензімідазолів приводять до анелювання семичленного циклу до (бенз)імідазольної частини. Розроблено ефективний метод отримання імідазо[1,2-*a*]азепінів та азепіно[2,1-*b*]бензімідазолів.

Практичне значення одержаних результатів. Полягає в обґрунтуванні можливості використання γ -галоген- α,β -ненасичених кетонів у синтезі гетероциклічних сполук з анелюваними шести- та семичленими циклами до азолів. Запропоновано препаративні методики, які дають можливість отримувати велику кількість нових речовин для комбінаторних бібліотек. Під час проведення досліджень було показано, що комбінування будови γ -галоген- α,β -ненасичених кетонів та бінуклеофільних реагентів відкриває нові перспективні напрямки в синтезі гетероциклічних сполук.

При дослідженні взаємодії γ -бромдипнону та його аналогів з бінуклеофільними реагентами 1,3-*NCC* та 1,2-*NC*-типу отримано нові представники класу бромідів імідазо[1,2-*a*]піридинію, піридо[1,2-*a*]бензімідазолію, тіазоло[3,2-*a*]піридинію, піридо[2,1-*b*][1,3]бензтіазолію,

тріазоло[4,3-*a*]піридинію та тіадіазоло[3,2-*a*]піридинію. Розроблено новий підхід для синтезу імідазо[1,2-*a*]піридину, піридо[1,2-*a*]бензімідазолу та тріазоло[4,3-*a*]піридину на основі запропонованого нами методу захисту NH-груп азолу. Розроблено новий метод отримання імідазо[1,2-*a*]азепінів та азепіно[2,1-*b*]бензімідазолів.

Особистий внесок здобувача. Пошук, аналіз і систематизація літературних даних, проведення експериментів із синтезу вихідних та цільових сполук, визначення фізичних та інтерпретація спектральних характеристик. Формулювання завдань дослідження, планування експериментів та обговорення одержаних результатів проведено спільно з науковим керівником д.х.н., проф. В.О. Ковтуненком та к.х.н., с.н.с. Л.М. Потіхою. Дослідження структур синтезованих сполук методом ЯМР здійснено у співпраці з д.х.н. О.В. Туровим. Рентгеноструктурні дослідження проведені у співпраці з д.х.н. О.В.Шишкіним (Інститут монокристалів НАН України, м. Харків).

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційної роботи були представлені на XXI Українській конференції з органічної хімії (м. Чернігів, 1-5 жовтня 2007 р.), Національній науково-технічній конференції з міжнародною участю «Актуальні проблеми синтезу і створення нових біологічно активних сполук та фармацевтичних препаратів» (Львів, 15-18 жовтня 2008 р.), ПервойМеждународнойнаучнойконференции «Новыенаправления в химиигетероциклическихсоединений» (г. Кисловодск, Россия, 3-9 мая 2009 г.), IV Українській конференції «Домбровські хімічні читання» (Львів, 17-20 травня 2010 р.)

Публікації. За темою дисертаційної роботи опубліковано 6 статей у провідних міжнародних фахових журналах та 5 тез доповідей на конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація викладена на 246 сторінках і складається зі вступу, п'ятих розділів, висновку, списку використаної літератури (217 найменувань), 3 додатків, містить 14 рисунків, 141 схему та 15 таблиць.

РОЗДІЛ.
 γ -ГАЛОГЕН- α,β -НЕНАСИЧЕНІ КЕТОНИ:
МЕТОДИ СИНТЕЗУ ТА ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

(огляд літератури)

γ -Галоген- α,β -ненасичені кетони – клас органічних сполук, яким притаманний значний синтетичний потенціал. Присутність супряженої карбонільної групи, метиленової ланки розміщеної вінілогічно до кето-групи та атома галогену, здатного до нуклеофільного заміщення, пояснює високу реакційну активність речовин. Оскільки даний клас сполук містить декілька реакційних центрів, це робить їх незамінними реагентами тонкого органічного синтезу і, зокрема, синтезу біологічно активних гетероциклічних систем.

1.1. Методи синтезу γ -галоген- α,β -ненасичених кетонів

1.1.1. Одержання представників аліфатичного ряду

Одним із методів одержання α,β -ненасичених кетонів є ацилювання алкенів за реакцією Фріделя-Крафтса. Реакція пропену з ацетилхлоридом дає 3-пентенон-2 (**1.1**) [1], алільним бромованням якого отримують 5-бром-3-пентенон-2 (**1.2**) [2] – найпростіший представник γ -галоген- α,β -ненасичених кетонів (схема 1.1).

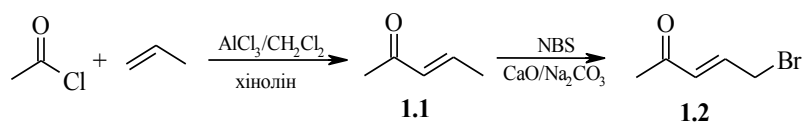


Схема 1.1.

Новою модифікацією є так звана реакція Кондакова-Крапівіна з використанням ненасичених галогенідів алільного типу для синтезу **1.2** [3,4]. Під час перебігу реакції спочатку утворюються β,γ -дихлоркетони **1.3**, при вакуумній перегонці яких отримано крім сполук **1.2** також і 2,4-диалкілфурани. Помічено, що починаючи з $R > C_3H_7$ вихід останніх збільшується [4]. При $R > C_6H_{13}$ основними продуктами реакції вже були відповідні гексилфурани. Таким чином збільшення величини алкільного радикала приводило до підвищення кількості

фурану. Спектральний аналіз показує, що продукти реакції мають *транс*-конфігурацію замісників відносно C=C зв'язку та є рівноважними сумішами **1.2a***s-транс*- та **1.2b***s-цис*-конформерів. Наявність β -метильної групи приводить до основної **1.2c***с-транс-с-цис* конформації (схема 1.2).

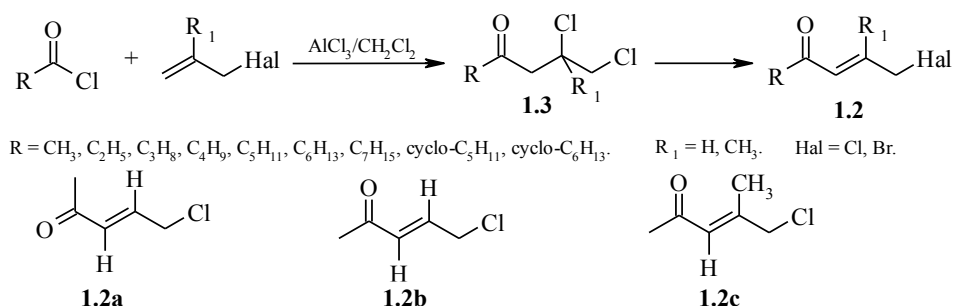


Схема 1.2.

Другим методом побудови α,β -ненасиченої системи є реакція альдольної конденсації, а утворені на першому етапі β -гідроксикетони можна дегідратувати дією кислотного чи основного каталізу [5]. Відомим прикладом є синтез мезитилоксиду **1.4** з ацетону [6,7] та отримання бромованого продукту **1.5** (схема 1.3) [8].

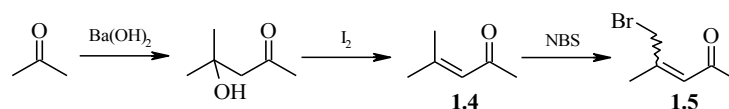


Схема 1.3.

У деяких випадках самоконденсація кетонів відбувається у жорстких умовах. Наприклад, щоб отримати пінакон потрібне тривале нагрівання з *t*-BuOK (схема 1.4) [9]. Подальша взаємодія **1.6** з *N*-бромсукцинімідом дає продукт **1.7** [10].

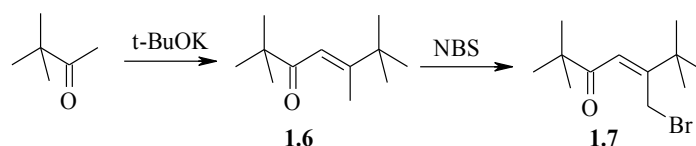


Схема 1.4.

За реакцією Воля-Циглера [11], використовуючи *N*-бромсукцинімід в якості бромуючого агента, з доступних α,β -ненасичених кетонів одержують броміди, у яких атом бромованого локалізований в алільному положенні карбонового ланцюга (схема 1.5) [12].

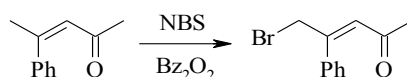


Схема 1.5.

Використовуючи методи регіоселективного *O*-алкілювання, одержують енольні етери аліфатичних β-дикарбонільних сполук, які також дають очікувані продукти алільного бромовання **1.8** (схема 1.6) [13].

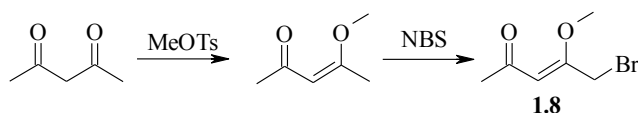


Схема 1.6.

Певне синтетичне значення має метод приєднання-відщеплення для алільних похідних кетонів. Після реакції з бромом до одержаного диброміду додають основу і продукт **1.2** виділяють як *E*-ізомер (схема 1.7) [14].

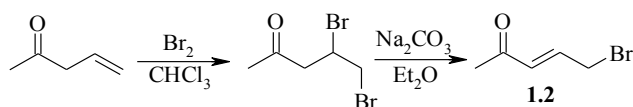


Схема 1.7.

Використання металоорганічних реактивів у синтезах надає нову перспективу для розробки оригінальних методів добування γ-галоген-α,β-ненасичених кетонів. Реакція доступних ацеталів з суперосною Шлосера (1:1 = BuLi:*t*-BuLi) дає алкоксидієн, з подальшим метилюванням α-вінільного положення субстрату, яке легко реагує з електрофілами. Селективна термінальна електрофільна атака приводить до *E*-ізомерних продуктів **1.2** (схема 1.8) [15,16].

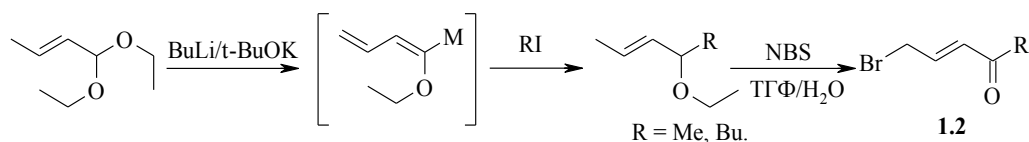


Схема 1.8.

Вінільні реагенти Гріньяра реагують з диетилксалатом лише по одній карбоксилатній групі без будь-яких побічних процесів. Вихід важкодоступного продукту **1.9** є високим. Сполука **1.10** чутлива до основного середовища (схема 1.9) [17,18].

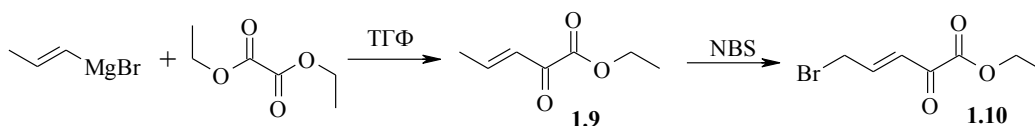


Схема 1.9.

Варто згадати реакцію Віттіга, під час перебігу якої отримано сполуку **1.11** виключно *транс*-будови, що підтверджує стереоселективність процесу. (схема 1.10) [19].

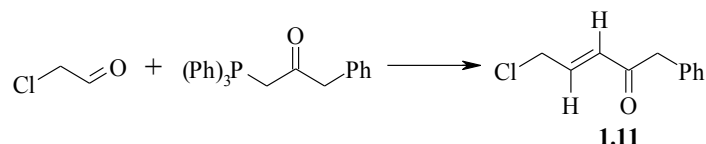


Схема 1.10.

1.1.2. Одержання представників ароматичного ряду

α,β -Ненасичені кетони є важливими реагентами для синтезу органічних сполук, на жаль, методи їх одержання не є простими. У даній частині розглянутий найвідоміший представник ароматичних сполук, похідних β -метилхалконів – дипнон **1.13**. Дипнон та його аналоги переважно одержують альдольною конденсацією кетонів **1.12** з наступною дегідратацією відповідних β -гідроксикетонів. Реакції часто відбуваються за жорстких умов, що збільшує кількість продуктів подальшої конденсації та полімеризації. Саме реакція самоконденсації ароматичних кетонів є основним методом синтезу. Використання ацетофенону та його аналогів для цієї реакції в присутності каталізаторів приводить до відповідних дипнонів. Відомо ряд прикладів таких перетворень, які відрізняються каталізатором та доступністю кетонів.

Реакцію конденсації проводили в присутності HCl [20], AlCl₃ [21], HClO₄/Ac₂O [22], катіонообмінної смоли (Dowex 50) [23] та одержували 30-50% виходи цільових продуктів **1.13**. Використання таких каталізаторів реакції як *t*-BuOMgBr [24], Al₂O₃ [25,26] Al(*t*-BuO)₃ [27,28], (CH₃)₃SiCl/NaI/Et₃N [29], TiCl₄/Et₃N/CH₂Cl₂ [30] та SOCl₂/EtOH [31] зумовлює найкращий перебіг процесу з 50-90% виходами кінцевих продуктів (схема 1.11).

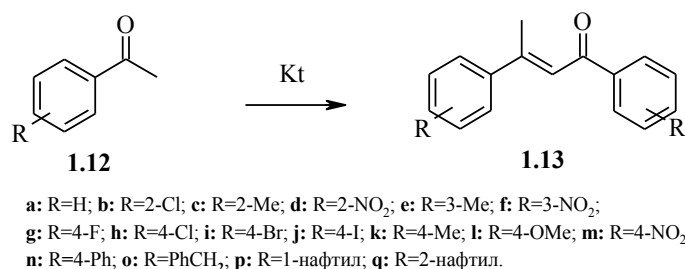


Схема 1.11.

При спробах димеризації арилкетонів зазвичай не вдається уникнути утворення значних кількостей тримерів **1.14**, які є побічними продуктами процесу (схема 1.12). Перебіг реакції самоконденсації ацетофенонів **1.12** при використанні $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ [32] зумовлює утворення суміші сполук **1.13** з відповідними 1,3,5-триарилбензенами **1.14** (Ar =Ph, 4-FC₆H₅, 4-ClC₆H₅, 4-NO₂C₆H₅).

Таким чином, було розроблено метод синтезу 1,3,5-триарилбензенів **1.14** при взаємодії похідних дипнонів **1.13** з арилметилкетонами в присутності $\text{SiCl}_4/\text{EtOH}$ [33] та $\text{SOCl}_2/\text{EtOH}$ [31]. Використання $\text{SiCl}_4/\text{EtOH}$ для отримання **1.13** приводить до помітних кількостей **1.14**, причому електронегативні групи зменшують кількість 1,3,5-триарилбензенів, а у випадку присутності нітрогруп вони взагалі не утворюються [34].

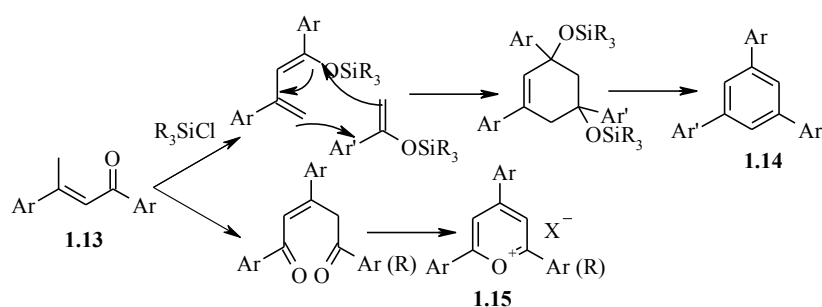


Схема 1.12.

При ацилюванні анізолу $\text{CH}_3\text{COOSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ якості основного продукту утворюється *пара*-метоксиацетофенон. Проте цією реакцією за жорсткіших умов отримують дипнон **1.13**, а без розчинника – сполуку **1.14** (Ar = 4-CH₃OC₆H₄) [35].

Встановлено, що β -метилхалкони **1.13** є проміжними продуктами реакції утворення пірилієвих солей **1.15** при самоконденсації ацетофенону в системах

$\text{HClO}_4/\text{Ac}_2\text{O}$ [36 , 37] та $\text{BF}_3\text{-Et}_2\text{O}/\text{Ac}_2\text{O}$ з утворенням 2,4-дифеніл-6-метилпірилію **1.15** [38]. Натомість у реакції 5-хлор(бром)-2-ацетилтіюфена з $\text{BF}_3\text{-Et}_2\text{O}/\text{Ac}_2\text{O}$ виділено продукти типу **1.13** [39].

Модифікація альдольної конденсації за Мукаямом (схема 1.13) з використанням триметилсільних етерів енолів альдегідів та кетонів може стати стандартним методом одержання продуктів **1.16** перехресної альдольної конденсації [40].

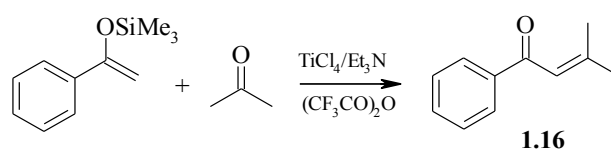


Схема 1.13.

Зазвичай, для одержання різнозаміщених β -метилхалконів **1.13** не використовують методи самоконденсації кетонів. Натомість ацилюванням за реакцією Фріделя-Крафтса хлорангідридом β -метилкоричної кислоти аренив дає змогу одержати бажаний продукт **1.13** (схема 1.14) [41].

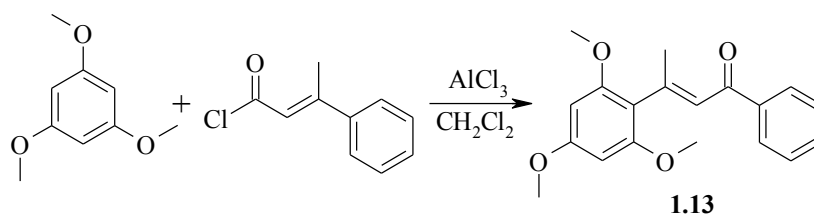


Схема 1.14.

Одним із методів є використання синтетично доступних халконів, регіоселективно реагуючих з діазометаном. Продукти реакції піддаються термальному розкладу до сполук **1.13**, характерні для даної реакції циклопропани не утворюються (схема 1.15) [42].

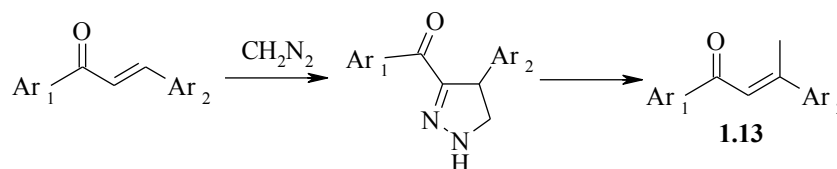


Схема 1.15.

Для синтезу біологічно активних молекул **1.17** інгібіторів кінезинів було запропоновано новий метод одержання дипнонів **1.13** (схема 1.16) [43].

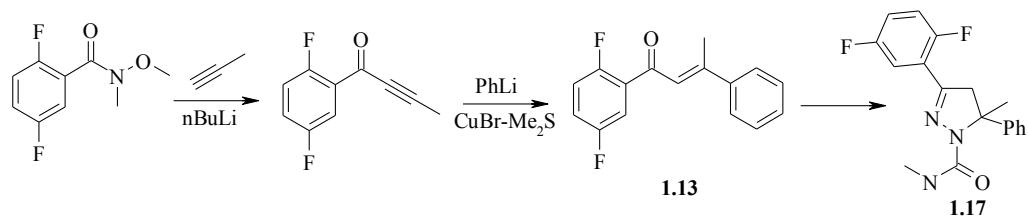


Схема 1.16.

Вивчення антимиотичних властивостей халконів та їх β -метильних аналогів **1.13** сприяло появі нових синтетичних перетворень (схема 1.17) [44].

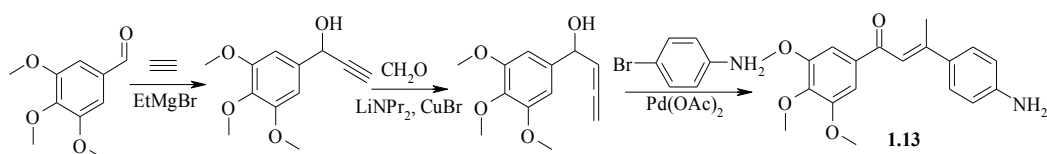


Схема 1.17.

На відміну від аліфатичних представників γ -галоген- α,β -ненасичених кетонів їх ароматичні аналоги одержуються з відповідних β -метилхалконів **1.13** за реакцією Воля-Циглера [11]. Активне вивчення методів синтезу та властивостей **1.18** було розпочато у 50–60 р. ХХ ст. Значну увагу автори приділили встановленню конфігурації сполуки, яка відповідає *E*-ізомеру [45]. γ -Бромдипнон **1.18** одержують за м'яких умов реакцією дипнону **1.13** з *N*-бромсукцинімідом в CCl_4 (схема 1.18) [46].

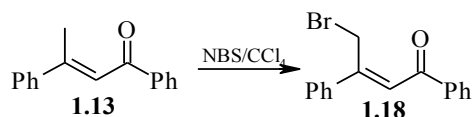


Схема 1.18.

1.1.3. Одержання галогенопохідних

Розглядаючи відомі та доступні γ -галоген- α,β -ненасичені кетони, варто згадати одержані в умовах реакції Кондакова *транс-s-цис* кетони **1.19** та **1.20** (схема 1.19) [47]. Їх утворення відбувається шляхом електрофільної атаки ацильного катіону на ненасичений зв'язок, аналогічно сполукам **1.2**. Особливістю даного перетворення на відміну від **1.2** є високі виходи кінцевих продуктів та перебіг реакції з хлорангідрідами ароматичних кислот. Подальше нагрівання **1.19** у присутності $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ з контролем часу перебігу реакції дає змогу

одержати β -метоксикетони **1.20** та 1.4-кетокарбонові кислоти **1.21** [48]. Для синтезу інгібіторів статевих феромонів був використаний вищезгаданий ланцюг перетворень, слугуючи підходом одержання нового класу інсектицидів [49].

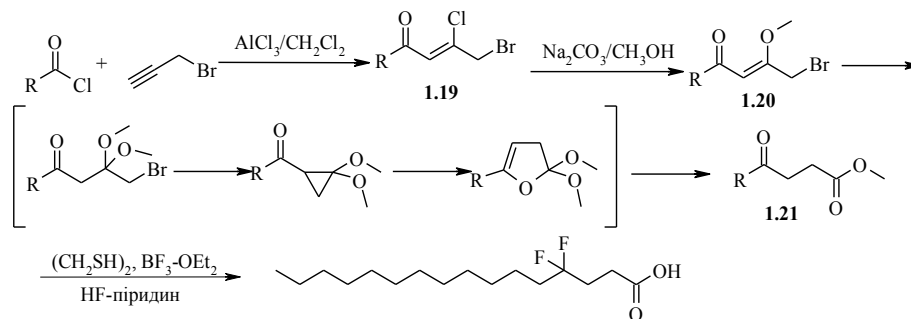


Схема 1.19.

Найбільш досліджуваною та відомою групою γ -галоген- α,β -ненасичених кетонів за останні десятиліття є сполуки **1.22**. Значний внесок у методи одержання та вивчення хімічних властивостей **1.22** зробили вчені з Бразилії. Вихідні β -алкоксивінілкетони отримують ацилюванням енольних етерів, генерованих *in situ* з ацеталів несиметричних кетонів (схема 1.20). Регіоспецифічність реакції на метильну групу досягається за кінетичних умов проведення реакції. Спочатку генерують кінетичний енольний етер, який реагує з сильними ацилюючими агентами [50, 51, 52]. Взаємодія з $\text{Br}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ дає продукт **1.23** як результат алільного бромовання метильної групи [53].

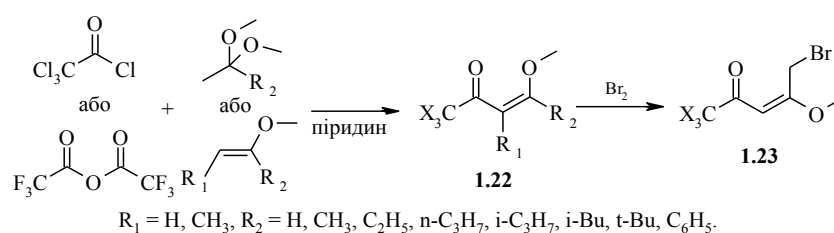


Схема 1.20.

Для синтезу віцинальних дифторованих карбонільних сполук можна використати метод синтезу сполуки **1.24** (схема 1.21), бромованням якої одержано бромпохідне **1.25** [54].

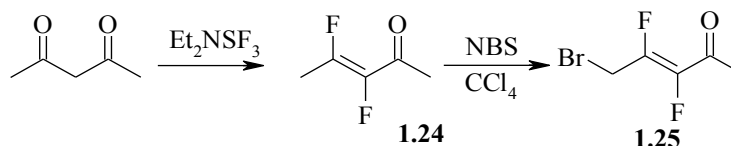


Схема 1.21.

1.2. Хімічні властивості γ -галоген- α,β -ненасичених кетонів

1.2.1. Реакції, що проходять з участю представників аліфатичного ряду

На теперішній час уже відомі реакції кетонів **1.2** з участю всіх наявних в молекулі функціональних груп (схема 1.22). Так, описані реакції селективного відновлення карбонільної групи на прикладі сполук **1.2**, що приводить до алільних спиртів **1.26**, із яких було отримано ненасичені ацетати і аміноспирти при взаємодії із Ac_2O чи амінами [55]. Сполуки **1.2** легко приєднують молекулу бромоводню до подвійного зв'язку, а наступне елімінування бромоводню приводить до суміші продуктів **1.27** [56]. При реакції 3-хлоропропенілкетонів **1.2** з спиртами, MeONa та AcOH утворюються продукти 1,2-приєднання **1.28** [57,58].

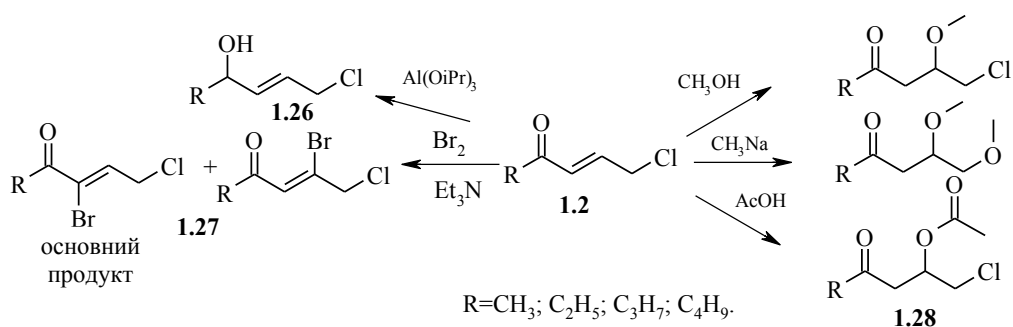


Схема 1.22.

Як було зазначено вище, при вакуумній перегонці продуктів **1.2** та їх попередників β,γ -дигалогенкетонів **1.3** в залежності від будови молекули утворюються диалкілфурани (схема 1.23). Запропоновано методи одержання сполук **1.29**, які виключно утворювались при вакуумній перегонці (80-100 мм рт.ст.) та нагріванні [59, 60]. Використовуючи даний метод, не вдалось одержати фурани з хлорангідридів ароматичних кислот. Також відомо, що бромід **1.7** при нагріванні легко циклізується у 2,4-ди-*трет*-бутилфуран [61].

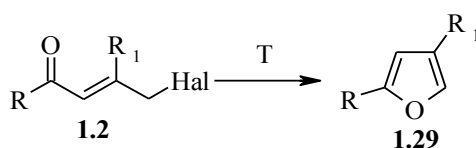


Схема 1.23.

Найбільш вивченою реакцією γ -галоген- α,β -ненасичених кетонів є взаємодія з амінами (схема 1.24). Азербайджанська група дослідників

встановила, що реакції попередників **1.2** вихідних β,γ -дигалогенкетонів **1.3** з аміаком та первинними амінами приводить до утворення піролів [62,63]. Аналогічно, сполуки **1.2** при взаємодії з різноманітними амінами дають 1,2,4-тризаміщені піроли **1.30**. Виявилось, що присутність у молекулі $R > C_3H_7$ ініціює побічне утворення також і відповідних фуранів. Автори пояснюють закономірність подальшої внутрішньомолекулярної циклізації стеричною вигідністю *транс-s-цис* ізомеру (**1.2b**) [64].

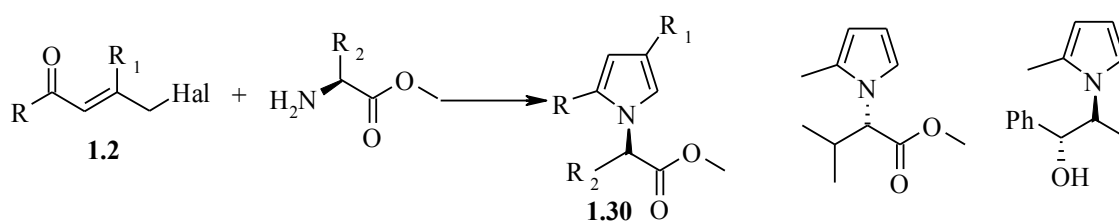


Схема 1.24.

Турецькі хіміки під керівництвом А. Деміра вивчали стереохімію реакції взаємодії **1.2** з хіральними амінами, аміноспиртами та естерами амінокислот і з'ясували, що рацемізація хірального центру не відбувається [65,66,67,68,69,70,71]. Даний висновок важливий для новогостереоселективного підходу до синтезу лактамів та індолізинових алкалоїдів з доступних пірольних похідних амінокислот. Використання класичного методу циклізації Паалє-Кнора з 1,4-дикарбонільних сполук та їх синтетичних еквівалентів тетрагідро-2,5-диметоксифуранів часто приводить до рацемічних продуктів.

Також було встановлено, що взаємодія 3-хлорпропенілкетонів **1.2** з надлишком етилендіаміну дає 2-аміноетилпіроли **1.31**. Аналогічно реагують сполуки **1.8** (схема 1.25) [72].

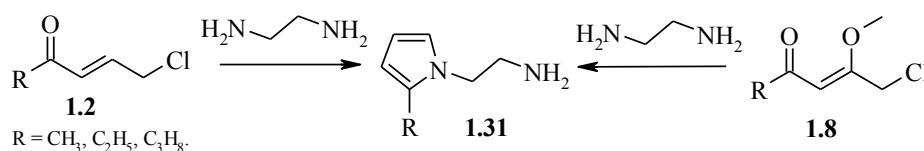


Схема 1.25.

Натомість взаємодія алкілкетонів **1.2** з ароматичними діамінами приводить до більш глибоких структурних змін, з утворенням 2-

алкілпіроліно[1,2-*a*]бензімідазолів **1.32**, які мають антимікробні властивості (схема 1.26) [73].

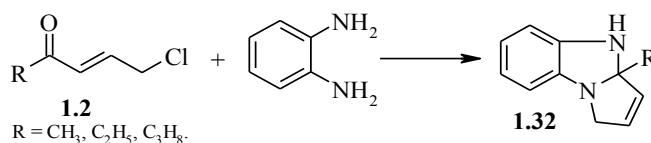


Схема 1.26.

За реакцією з вторинними амінами (HNMe₂, HNEt₂, морфолін та піперидин) відбувається приєднання останніх до кратного C=C зв'язку кетонів та заміщення атома галогену на амінний радикал (схема 1.27) [74]. Подальша вакуумна перегонка продуктів **1.33** дає відповідні α,β -ненасичені амінокетони **1.34**. Аналогічно **1.2**, продукти реакції мали *транс*-конфігурацію з переважаючою кількістю **1.2bs-цис** конформації для сполук із розгалуженими алкільними радикалами [75].

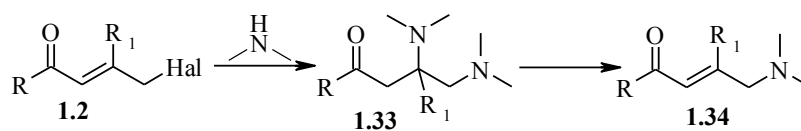


Схема 1.27.

Взаємодія метил- γ -хлорпропілкетону з гідразином дає шестичленний продукт циклізації – піридазин, натомість реакція сполук **1.2** з цим динуклеофілом приводить до утворення 1-амінопіролу **1.35** (схема 1.28) [76].

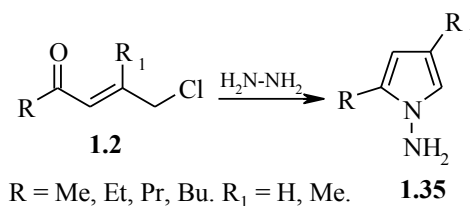


Схема 1.28.

У реакції γ -заміщених- α,β -ненасичених кетонів **1.2** з 2-амінопіридином та тіосечовиною в присутності бромиду відбувається оригінальна циклізація з одержанням продуктів **1.36** та **1.37** відповідно, при чому супряжений ненасичений зв'язок не вступає у взаємодію (схема 1.29) [77].

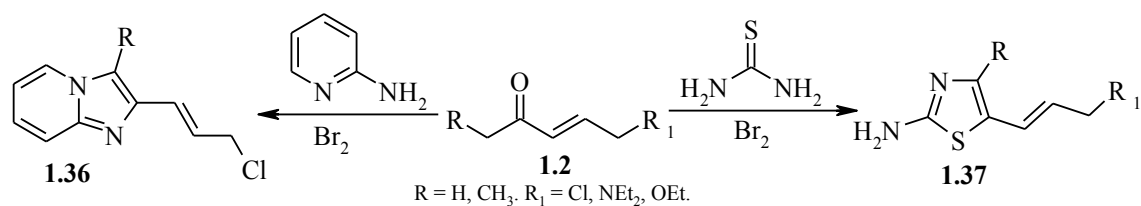


Схема 1.29.

Четвертим типом гетероциклізації (схема 1.30) є одnoreакторний синтез пірилієвих солей **1.38**, ізольованих у формі кристалічних перхлоратів [78]. Автори зазначають, що під час синтезу можна виділити також кетони **1.2**, які є інтермедіатами процесу.

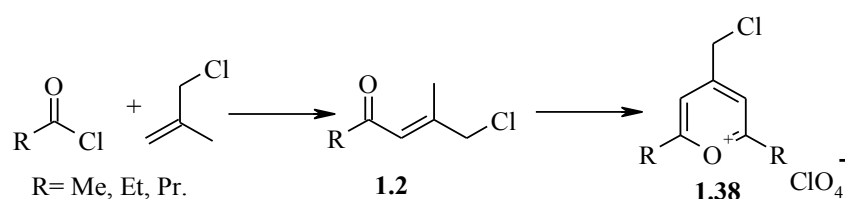


Схема 1.30.

Цікавий метод запропонували білоруські вчені [79], використовуючи який можна збільшити карбоновий ланцюг аліфатичних кислот (схема 1.31). Одержані γ -кетоальдегіди **1.39** є важливими реагентами для синтезу різноманітних 2-циклопентанонів, фуранів та піролів.

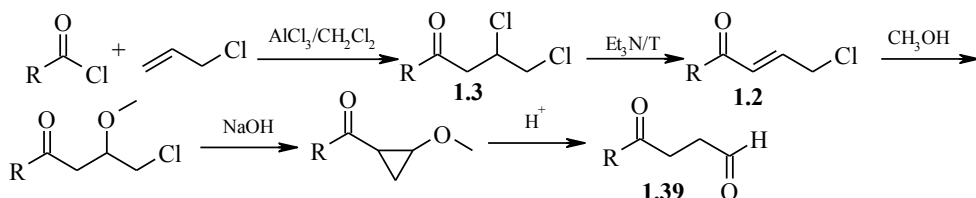


Схема 1.31.

Ілюстрацією синтетичної значимості γ -галоген- α,β -ненасичених кетонів є запропонований метод синтезу дигідрожасмону **1.40** – синтетичного терпеноїду, що застосовується у парфумерії завдяки притаманному йому запаху квітів жасмину (схема 1.32). Особливістю цього синтезу є отримання суміші ацеталів **1.41** та **1.42** з підвищеною стійкістю останнього до кислотного гідролізу, що змушує вибрати жорсткіші умови (HCl конц.) перебігу реакції для одержання дикетону **1.43** [80].

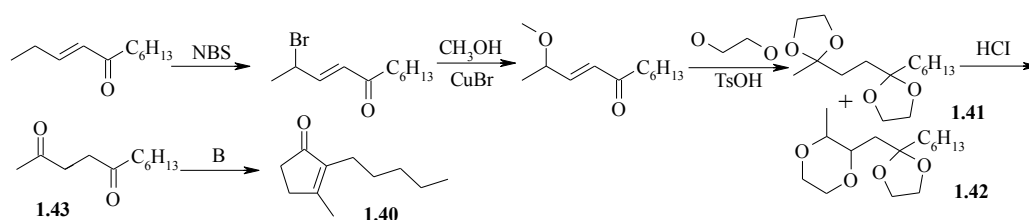


Схема 1.32.

Особливу увагу хіміків привертає синтез природних поліенонів, таких як навенони – феромони слизнякаків. Основним методом синтезу олефінів є реакція Вітгіга, проте сполука **1.2** взаємодіє з Ph_3P із утворенням суміші бромідів **1.44**, які реагуючи з бензальдегідом, дають суміш продуктів **1.45** з низьким виходом (схема 1.33) [2]. Натомість реакція з Ph_3As проходить легко із одержанням супряжених поліенонів з різноманітних альдегідів, прикладом чого може слугувати синтез навенону А. Сполуку **1.46** також було одержано семистадійним синтезом із загальним виходом 1% [81].

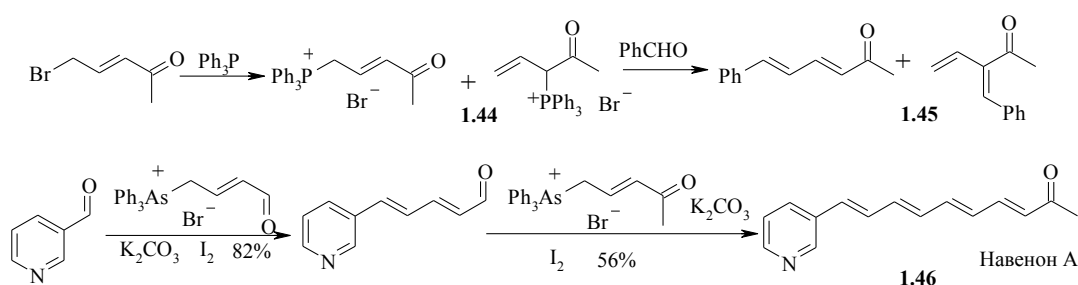


Схема 1.33.

1.2.2. Реакції, що проходять з участю представників ароматичного ряду

До представників γ -галоген- α,β -ненасичених кетонів ароматичного ряду відносять γ -бромдипнон як найбільш відому сполуку, на розгляді хімічних властивостей якої ми і зосередимо свою увагу. Прикладом реакції нуклеофільного заміщення є взаємодія **1.18** з йодидом натрію, одержано **1.47** (схема 1.34) [46].

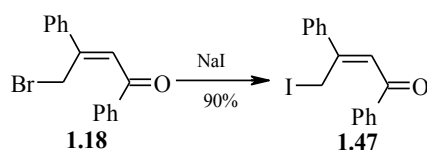


Схема 1.34.

Подвійний зв'язок γ -бромдипнону **1.18** легко окиснюється в основному середовищі дією пероксиду водню (схема 1.35) [82]. Будова та конфігурація продукту **1.48** широко досліджувались внаслідок легкості одержання з фенацилброміду **1.49** [83]. При окисненні γ -бромдипнону KMnO_4 отримано бензойну кислоту **1.50** [84].

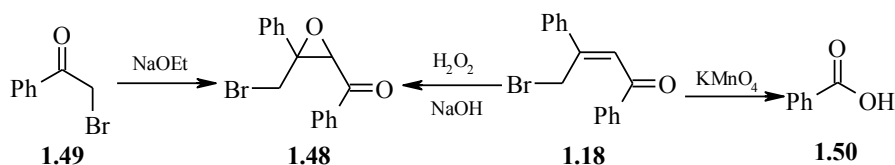


Схема 1.35.

γ -Бромдипнон **1.18** та споріднені сполуки дуже чутливі до умов проведення реакції. Так, при нагріванні γ -бромдипнону в етанолі протягом 3 год. відбувається внутрішньомолекулярна циклізація і утворюється 2,4-дифенілфуран **1.51** (схема 1.36) [85].

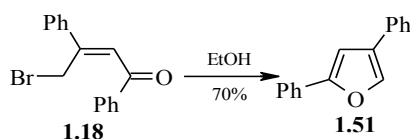


Схема 1.36.

Утворення дифенілфурану з бромдипнону **1.18** зумовлює також нагрівання в присутності сильних основ. Проте проведення реакції в EtOH з невеликою кількістю NaOH при температурі нижчій 5°C приводить до утворення 1,2-дифенілетану **1.52** (схема 1.37) [84]. Одержання продукту перегрупування пояснюють формуванням нестійкого інтермедіату – похідного циклопропану, що було доведено використанням міченого атому ¹⁴C у вихідній сполуці.

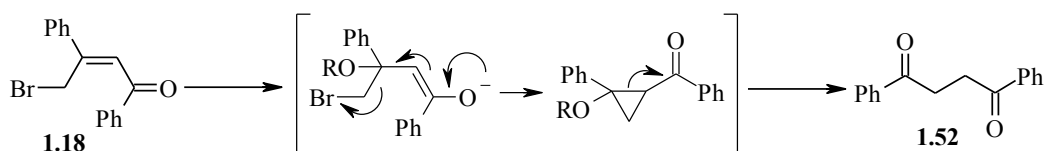
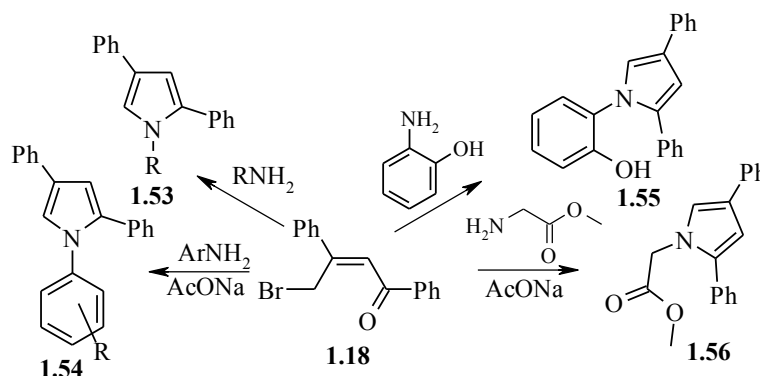


Схема 1.37.

Найбільш вивченою є реакція між γ -бромдипноном **1.18** та амінами з утворенням *N*-заміщених 2,4-дифенілпіролів **1.53** (схема 1.38). Авторами

дослідження були використані різні умови проведення реакції в залежності від природи радикалу аміну. Так, первинні аліфатичні аміни реагують з утворенням відповідних піролів **1.53** з виходами 49-77% [86] вже за кімнатної температури, а використання бензолу, у якості розчинника зменшує тривалість реакції та збільшує вихід продуктів до 80-95% [87].

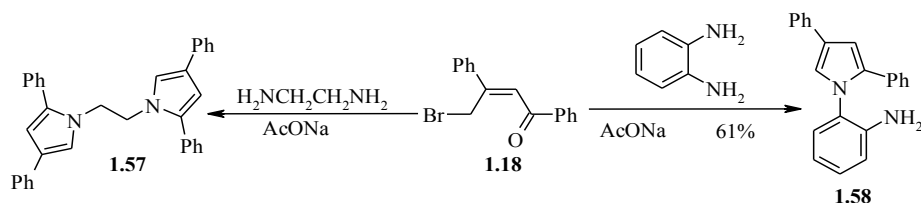


1.53 : a: R=Me; b: R=Bu; c: R=C₆H₁₁; d: R=Ph; e: R=PhCH₂; f: R=PhCH₂CH₂
1.54 : a: R=H; b: R=2-Me; c: R=2-OH; d: R=2-CN; e: R=2-COOMe;
 f: R=3-COOH; g: R=4-Me; h: R=4-OMe; i: R=4-Br; j: R=4-COOMe.

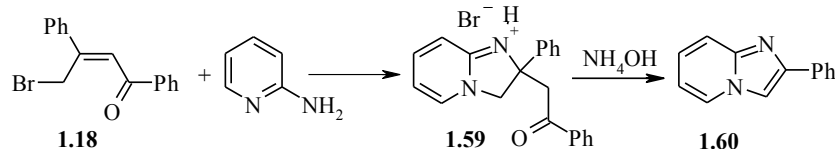
Схема 1.38.

При взаємодії γ-бромдипнону **1.18** з ароматичними амінами [88] утворюються 1,2,4-триарилпіроли **1.54**. Оптимальною методикою в цьому випадку виявилось плавлення еквівалентних кількостей реагентів в присутності AcONa при 120-130°C. Реакція з *орто*-амінофенолом приводить до формування продукту **1.55**. Наявність електроноакцепторних груп в анілінах приводить до зменшення виходу цільових продуктів та збільшення вмісту побічного продукту в реакційній суміші. Аналогічно сполукам **1.2** γ-бромдипнон не тільки реагує з аміногрупою, а побічно піддається внутрішньомолекулярній циклізації, наприклад, реакція з гліцином приводить до утворення 2,4-дифенілфурану **1.51**, а з метиловим естером – до суміші фурану **1.51** та піролу **1.56**.

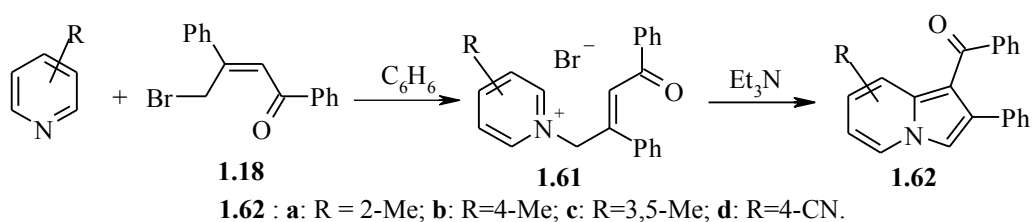
На відміну від аліфатичних представників **1.2** γ-бромдипнон **1.18** швидко взаємодіє з етилендіаміном і утворює пірольні цикли з обома аміногрупами **1.57**, отримати продукт циклізації по одній NH₂-групі не вдалося (схема 1.39) [88]. Тоді як в реакції з *орто*-фенілендіаміном пірольний фрагмент формується тільки по одній аміногрупі і в більш жорстких умовах (плавлення в присутності AcONa), що приводить до утворення продукту **1.58** [88].



При нагріванні γ -бромдипнону **1.18** з 2-амінопіридином, 2-амінопіримідином і 2-амінобензотіазолом у бензені одержано похідні конденсованих імідазолів, солі будови **1.59**(схема 1.40) [89]. Механізм утворення таких продуктів включає алкілування ендоциклічного атому азоту із подальшим алкілуванням аміногрупи по Міхаєлю. Спроби отримання вільних основ були невдалими (крім продукту **1.60**), внаслідок легкого елімінування ацетофенону вже при дії NH_4OH , дія більш сильних основ спричиняє глибокі структурні зміни.



Реакція γ -бромдипнону **1.18** з третинними амінами приводить до утворення четвертинних солей **1.61** (схема 1.41). При витримуванні суміші **1.18** з піридином протягом 30 год. за кімнатної температури утворюються солі піридинію **1.61** з виходами 50-88%. Циклізацію проводили в присутності $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{EtOH}$ або Et_3N із одержанням індолізинів **1.62** з 42-95% виходами. Реакція відбувається ефективніше з Et_3N , проте це зумовлює зменшення виходів цільових продуктів. Аналогічно провели реакцію з ізохіноліном і отримали 1-бензоіл-2-фенілпіроло[2,1-*a*]ізохінолін **1.63** [90].



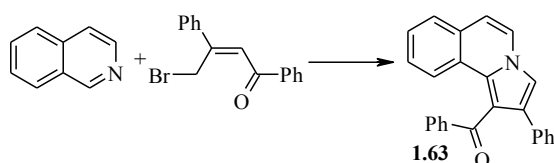


Схема 1.41.

Реакції з 1,2-динуклеофілами – похідними гідразину вивчались для γ -бромдипнону **1.18** (схема 1.42). При нагріванні **1.18** з гідразин гідратом в етанолі утворюються 1-аміно-2,4-дифенілпірол **1.64**. Аналогічно реагують гідразиди карбонових кислот з утворенням продуктів **1.65**. Взаємодія з арилгідразинами проходить складніше, при чому структура продуктів реакції залежить від природи радикалу та умов проведення процесу [91]. Реакція з фенілгідрaziном проходить з утворенням продуктів **1.66-1.69**, проте в реакції з толілгідрaziнами одержано продукти **1.69**. Дигідропіридазин **1.67** здатний перетворюватись в **1.68**, із подальшим окисненням в продукт **1.69**.

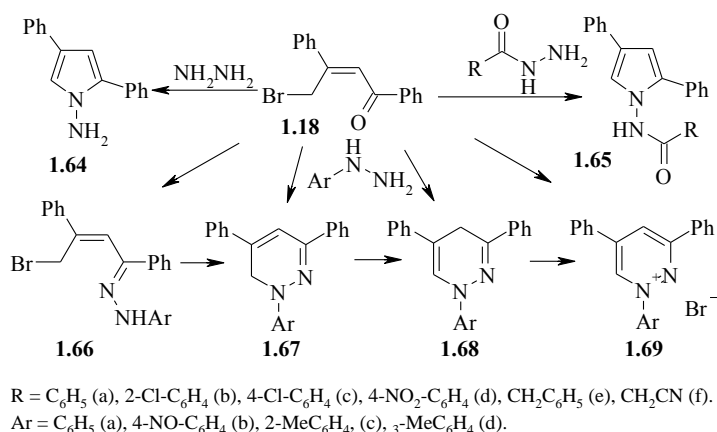


Схема 1.42.

γ -Бромдипнон **1.18** реагує з такими 1,3-динуклеофілами, як тіосечовина утворюючи 1,3-тіазоли за схемою, аналогічною для випадку α -аміноазинів[92]. Проте реакція з тіоацетамідом приводить до формування 2,4-дифенілтіофену **1.70**. Взаємодія з тіосечовиною, залежно від умов проведення реакції та використаного розчинника, дає тіуронієву сіль **1.71** та амінодигідротіазол **1.72** (схема 1.43). У реакції з *N,N*-дифенілтіосечовиною отримано продукт **1.73**. Відмінністю хімічних властивостей α -галогенокарбонільних сполук та γ -галоген- α,β -ненасичених кетонів є взаємодія з тіосемикарбазидами. Перші утворюють 2-гідразино-1,3-тіазоли, тоді як їхні вінілоги, а саме продукти

реакції з γ -бромдипноном, не містять залишку гідразину. Одержано 1,3-тіазолідін-2-они **1.74** та **1.75** [93].

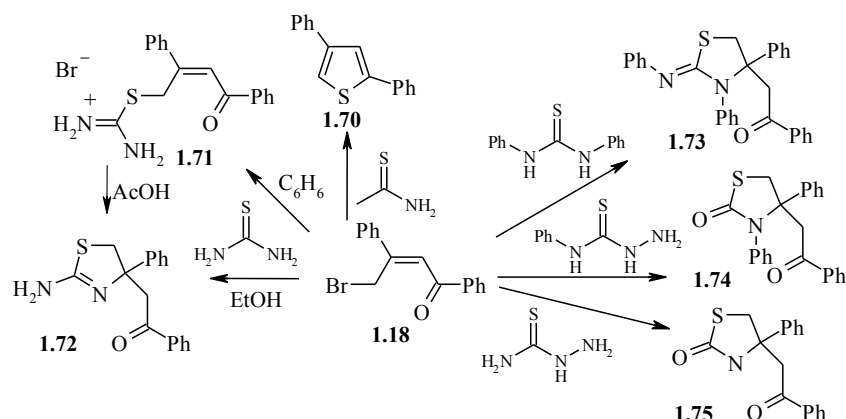


Схема 1.43.

1.2.3 Реакції, що проходять з участю представників галогенопохідних

Характерною відмінністю β , γ -дигалоген- α , β -ненасичених кетонів є взаємодія з динуклеофільними реагентами [94]. У реакції **1.19** з гідроксиламіном одержано основний 3-*R*-5-бромометилізоксазол **1.76** та ізомерний продукт 5-*R*-3-бромометилізоксазол, натомість внаслідок збільшення електрофільності карбонільної групи електронегативними замісниками (арил, фурил) утворюється тільки перший продукт (схема 1.44). Виключно основний продукт утворюється у слабколужному чи нейтральному середовищі, у якому спочатку реагує карбонільна група з гідроксиламіном, а подальша внутрішньомолекулярна циклізація відбувається по атому галогену у 3 положенні [95].

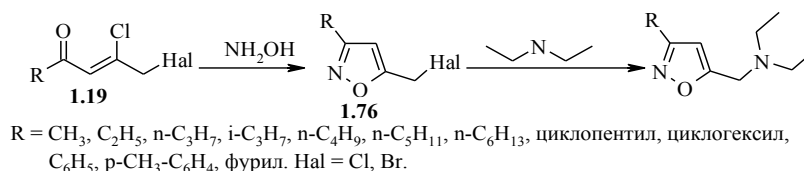


Схема 1.44.

Іншим прикладом гетероциклізації з участю β -галогенового атому є взаємодія з β -амінокротоновим естером (схема 1.45). При вакуумній перегонці піридинів **1.77** отримували певну кількість лактону **1.78**, вихід якого зростає зі збільшенням аліфатичного замісника, але для ароматичних R спостерігалась цілковита лактонізація. Вдалось виділити хлорометильні продукти **1.77** при

формуванні відповідних гідрохлоридів [96]. Проте аналогічна взаємодія з 4-амінопіридином в сильно кислих умовах проходить без гетероциклізації із заміщенням β -хлору у продукті **1.79** [97].

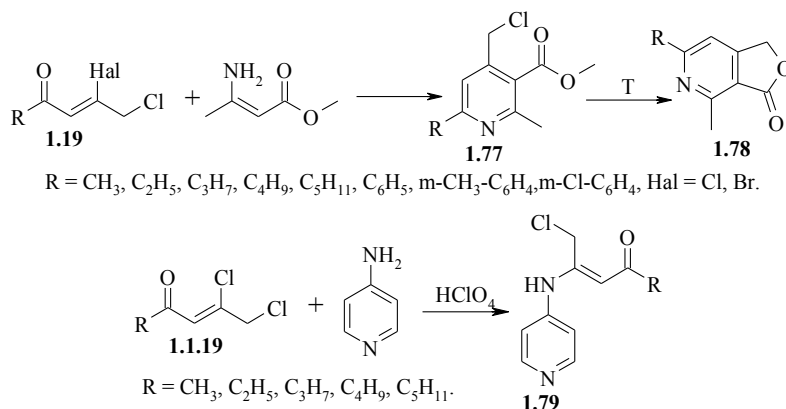


Схема 1.45.

Для сполук **1.19** та **1.23** характерні два шляхи взаємодії: нуклеофільне заміщення γ -брому та приєднання за Міхаєлем у β -положенні. Останній механізм найбільш характерний для β -алкоксивінілтригалогенометилкетонів. Описані реакції алільного нуклеофільного заміщення, що відбуваються в ацетоні при 25°C протягом 2-96 год. із утворенням продуктів **1.80** (схема 1.46) [98]. Реакція з фенолом проходить при нагріванні в K₂CO₃/ацетон протягом 10-16 год., на відміну від γ -бромдипнону, який при нагріванні в основних умовах утворює дифенілфуран.

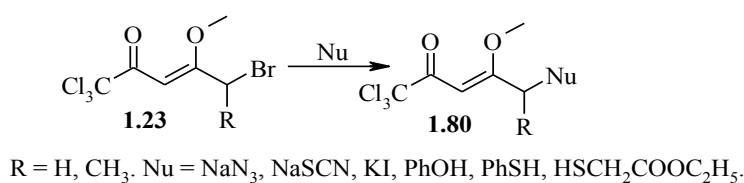


Схема 1.46.

Неочікуваний результат спостерігався для реакції з триетилфосфітом – вінілогічної реакції Перкова (схема 1.47) [99, 100]. Продукти **1.81** та **1.82** утворювались в залежності від будови вихідного броміду **1.23**. Взаємодія з морфоліном приводила до продуктів енаміонів **1.83**, які легко вступають в реакцію Арбузова.

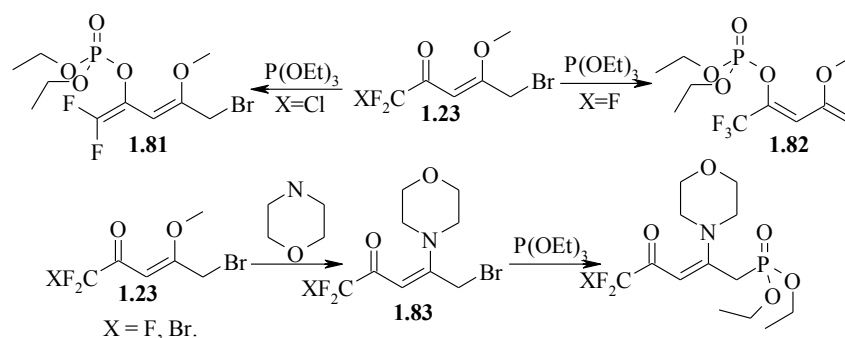


Схема 1.47.

Продуктом алкілування піримідину сполукою **1.23** у K_2CO_3 /ацетон була виключно речовина **1.84**, що підтверджувала можливість перебігу нуклеофільного механізму (схема 1.48) [101].

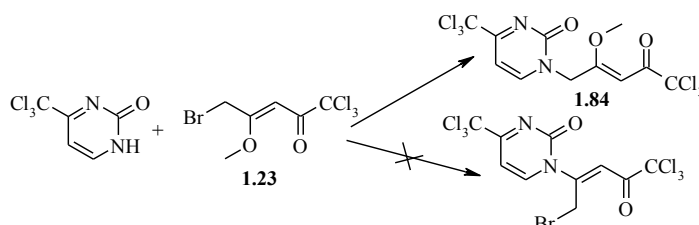


Схема 1.48.

Продукти нуклеофільного заміщення **1.80** використали для одержання 2,4-дизаміщених піролів **1.85** за циклізацією *аза*-Вігтіга амінофосфоранів (схема 1.49) [102].

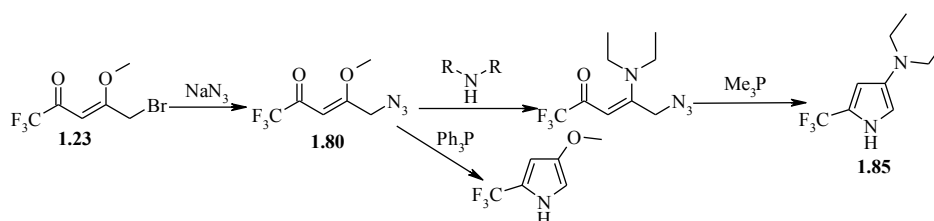


Схема 1.49.

Взаємодія з гідроксиламіном дає діастереомерну суміш дигідроізоксазолів **1.86** [98], при взаємодії яких із кислотою утворюється продукт **1.87** (схема 1.50) [103].

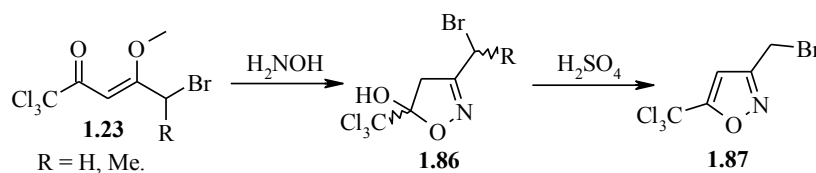


Схема 1.50.

Використання 1,2-диметилгідазину для конденсації з **1.23** дає сіль 1,2-диметилпіразолію **1.88**, одержати одностадійно аналогічний продукт можна тільки з β -дикетонів та дизаміщених гідазинів чи алкілуванням піразолів (схема 1.51) [104].

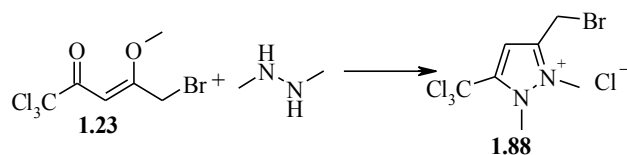


Схема 1.51.

Гідрохлоридбензамідинуреагує лише за жорстких умов з NaH/ТГФ, а використання NaOH або Na/MeOH не приводить до утворення бажаних продуктів **1.89**(схема 1.52) [105,106].

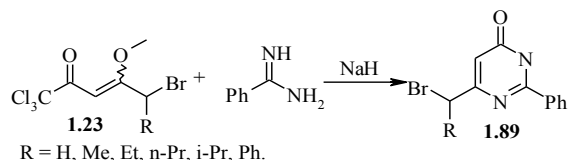


Схема 1.52.

Взаємодія сполук **1.23** з 2-метил-2-псевдосечовиною приводить до піримідинів **1.90**, проте присутність в реакційній суміші піридину дає неочікуваний продукт β -дикарбонільну піридинієву сіль **1.91** (схема 1.53) [107].

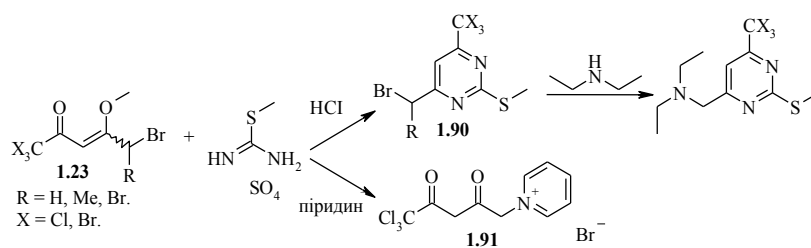


Схема 1.53.

РОЗДІЛ 2

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ γ -БРОМДИПНОНУ ТА ЙОГО АНАЛОГІВ

2.1. Вступ

γ -Галоген- α,β -ненасичені кетони є перспективними реагентами в органічному синтезі. Розглянуті в попередньому розділі їх хімічні властивості демонструють важко передбачувані, проте цікаві з точки зору механізму реакції перетворення та доцільність практичного використання. Висока реакційна здатність та відсутність доступних методів синтезу γ -галоген- α,β -ненасичених кетонів значно ускладнювали детальне їх вивчення. Протягом останніх десятиліть сучасні методи очистки та ідентифікації забезпечили прогрес у дослідженні даних органічних сполук.

Особливістю будови γ -галоген- α,β -ненасичених кетонів є присутність вільної групи між двома важливими функціями: галогенметильною та карбонільною групами. Поєднання цих функцій в межах α -галогенкетонів вже принесло в органічний синтез неабиякі можливості і, зокрема, в розробку методів гетероциклізації. Яскравими ілюстраціями останнього твердження є дві відомі реакції О.Є.Чичибабіназ синтезу індолізинів та імідазо[1,2-*a*]піридинів. Явище передачі взаємного впливу атомів і груп атомів через супряжений з ними подвійний зв'язок називається вінілогією. Вінілогічна гомологізація α -галогенкетонів приводить до одержання класу органічних субстратів γ -галоген- α,β -ненасичених кетонів. Літературний огляд хімічних властивостей останніх, наведений в першому розділі дисертації, демонструє недостатній ступінь їх вивчення. Відомі окремі реакції кожної з трьох присутніх функцій, але бракує робіт, де всі вони виступають сумісно, узгоджено. Саме тому, беручи за прототип набутий попередниками синтетичний потенціал α -галогенкетонів, ми спробували хоча б частково перенести його на γ -галоген- α,β -ненасичені кетони. Виявлення відмінностей та подібності хімічної поведінки між прототипом та вінілогами було метою наших подальших досліджень. Зацікавленість до цього класу сполук підігрівалась ще й тим фактом, що далеко

не всім вінілогам притаманні подібні до прототипу хімічні властивості. Тут з'являються нові відмінні від прототипу перетворення, які визначаються як конституцією γ -галоген- α,β -ненасичених кетонів, так і відмінностями в розподілі електронної густини.

Одержання біологічно активних речовин є першочерговим завданням органічної хімії. Прикладом таких сполук можуть бути деякі аналоги дипнону, зокрема, гуанілгідрозони проявляють антималарійну активність [108, 109]. Розглянуто методи одержання нових перспективних субстратів на основі γ -галоген- α,β -ненасичених кетонів. Серед різноманіття γ -галоген- α,β -ненасичених кетонів ми обрали три типи реагентів для проведення дослідження: аліфатичні, ароматичні та гетерилароматичні сполуки. Особливу увагу присвячено неенолізуючим субстратам, оскільки вибір виключно діелектрофільного реагенту, як ми вважали, був запорукою вдалих експериментів.

2.2. Синтез аналогів γ -бромдипнону

Серед сукупності розглянутих методів синтезу γ -галоген- α,β -ненасичених кетонів ми вибрали реакцію самоконденсації метилкетонів під дією $\text{SOCl}_2/\text{EtOH}$ [31], оскільки регулювання температурного режиму процесу дозволяло одержати бажані продукти з високими виходами. Даний метод ми поширили на *пара*-заміщені ацетофенони та 2-ацетилтіофен. Методом алільного бромовання [45] добуто відповідні бромпохідні. Для одержання аліфатичних γ -галоген- α,β -ненасичених кетонів ми скористалися відомими методами [3,4,8-10].

2.2.1. Синтез (Z)-4-бром-1,3-біс(арил)-2-бутен-1-онів

Як було вже згадано в попередньому розділі, методи одержання β -метилхалконового скелету різноманітні. Відмінності методів криються в доступності для вчених тих чи інших конденсуючих агентів і варіативності зв'язаних з цим виходів бажаних продуктів. Для проведення нашого дослідження потрібно було

вивчити вплив замісників у бензеновому циклі на перебіг реакцій, тому одержання продуктів типу **1.13** стало першочерговим завданням.

Найоптимальнішим методом самоконденсації є використання тіонілхлориду у сухому метанолі внаслідок високих (60-70%) виходівцільових продуктів [31](схема 2.1). Випробуваний метод одержання дипнону конденсацією ацетофенону з AlCl_3 [21] не є виправданим внаслідок низького виходу бажаного продукту та побічних процесів. Подальше бромовання кетонів *N*-бромсукцинімідом у безводному тетрахлорметані приводило з хорошим виходом (55-75%) до утворення продуктів **2.1-2.3** [110]. Присутність електронегативних замісників у дипноні зменшувало кількість побічних продуктів даного перетворення.

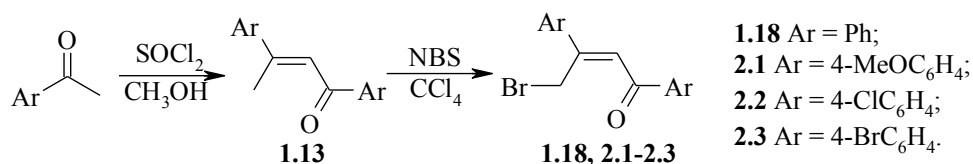


Схема 2.1.

Конфігурація *Z*-ізомерасполуки **1.18** була раніше доведена на основі хімічних та спектральних властивостей. Нами знято УФ спектри сполук **2.1-2.3** у метанольному розчині, які показали присутність характерного для *Z*- γ -бромдипнону максимуму поглинання в області 286–302 нм з $\epsilon = 19500$ –24000. Аналогічносполуці**1.18**,при опроміненні (5–7 хв., ртутна лампа) розчинів сполук **2.1-2.3** виявили гіпсохромний зсув довгохвильової смуги поглинання на 30–50 нм, зумовлений перетворенням *Z*- в *E*-ізомер. Спроба виділити *E*-ізомер була невдалою.

2.2.2. Синтез (*Z*)-4-бром-1,3-ди(тіеніл)-2-бутен-1-ону

Літературні відомості про властивості бромокетону **2.5** вельми обмежені. Його ідентифікували як побічний продукт при проведенні хімічних перетворень [111]. Ми розробили зручний метод синтезу продукту **2.4** конденсацією вихідного метилтіенілкетона під дією тіонілхлориду з виходом 60%. Подальше

алільне бромовання *N*-бромсукцинімідом утворило сполуку **2.5** з 88% виходом (схема 2.2) [112].

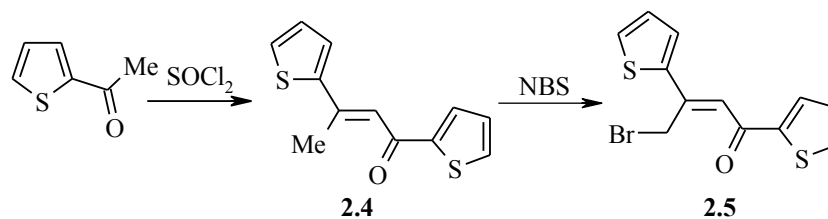


Схема 2.2.

Структура сполуки **2.5** окрім даних ^1H -ЯМР та ІЧ спектрів доведена рентгеноструктурним аналізом (рис. 2.1).

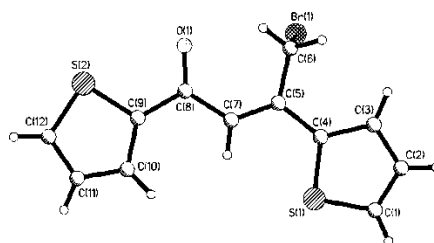


Рис. 2.1. Структура молекул сполуки **2.5**.

Дані РСА (табл. 2.1, 2.2) свідчать про утворення *Z*-ізомерабромокетона **2.5**. Центральний супряжений фрагмент молекули, що з'єднує два тіофенові цикли практично плоский, середньоквадратичне відхилення атомів $\text{O}_{(1)}$, $\text{C}_{(4)}$, $\text{C}_{(5)}$, $\text{C}_{(6)}$, $\text{C}_{(7)}$, $\text{C}_{(8)}$, і $\text{C}_{(9)}$ від їх середньої площини складає 0.04 Å. Тіофенові цикли дещо розвернуті відносно цього фрагмента (торсійні кути $\text{C}_{(7)}\text{-C}_{(8)}\text{-C}_{(9)}\text{-C}_{(10)}$ $-11.0(6)^\circ$ і $\text{C}_{(3)}\text{-C}_{(4)}\text{-C}_{(5)}\text{-C}_{(7)}$ $-174.2(4)^\circ$), а зв'язок C-Br орієнтований практично перпендикулярно (торсійний кут $\text{C}_{(4)}\text{-C}_{(5)}\text{-C}_{(6)}\text{-Br}_{(1)}$ $83.7(4)^\circ$). Плоска конформація супряженого фрагмента молекули додатково стабілізована слабким внутрішньомолекулярним водневим зв'язком $\text{C}_{(6)}\text{-H}_{(6\text{B})}\cdots\text{O}_{(1)}$ ($\text{H}\cdots\text{O}$ 2.22 Å, $\text{C-H}\cdots\text{O}$ 122°).

2.3. Властивості γ -бромдипнону та його аналогів

2.3.1. Вступ

Молекула γ -бромдипнону містить три функціональні групи: бромометильну, карбонільну та етиленовий зв'язок. Тому при виборі субстратів для вивчення його хімічних властивостей ми орієнтувалися на можливість проведення

реакцій по кожній з функцій окремо та імовірність їх сукупної участі в перетвореннях. Саме за таким принципом наведено результати дослідження в розділі 2.3.

Таблиця 2.1

Деякі валентні, двогранні кути і довжини зв'язків молекули 2.5.

Кут	ω , град.	Кут	φ , град.	Зв'язок	l , нм
C ₍₇₎ C ₍₅₎ C ₍₄₎	121.9(3)	C ₍₃₎ -C ₍₄₎ -C ₍₅₎ -C ₍₇₎	-174.2(4)	Br ₍₁₎ -C ₍₆₎	1.964(4)
C ₍₇₎ C ₍₅₎ C ₍₆₎	122.0(4)	S ₍₁₎ -C ₍₄₎ -C ₍₅₎ -C ₍₇₎	7.3(5)	O ₍₁₎ -C ₍₈₎	1.216(5)
C ₍₄₎ C ₍₅₎ C ₍₆₎	116.1(4)	C ₍₃₎ -C ₍₄₎ -C ₍₅₎ -C ₍₆₎	7.7(5)	C ₍₄₎ -C ₍₅₎	1.454(6)
C ₍₅₎ C ₍₆₎ Br ₍₁₎	108.4(3)	S ₍₁₎ -C ₍₄₎ -C ₍₅₎ -C ₍₆₎	-170.9(3)	C ₍₅₎ -C ₍₇₎	1.346(5)
C ₍₅₎ C ₍₇₎ C ₍₈₎	121.1(4)	C ₍₇₎ -C ₍₅₎ -C ₍₆₎ -Br ₍₁₎	-94.4(4)	C ₍₅₎ -C ₍₆₎	1.493(5)
O ₍₁₎ C ₍₈₎ C ₍₉₎	118.8(4)	C ₍₄₎ -C ₍₅₎ -C ₍₆₎ -Br ₍₁₎	83.7(4)	C ₍₇₎ -C ₍₈₎	1.468(6)
O ₍₁₎ C ₍₈₎ C ₍₇₎	123.2(4)	C ₍₄₎ -C ₍₅₎ -C ₍₇₎ -C ₍₈₎	-176.2(4)	C ₍₈₎ -C ₍₉₎	1.464(6)
C ₍₉₎ C ₍₈₎ C ₍₇₎	118.0(3)	C ₍₅₎ -C ₍₇₎ -C ₍₈₎ -C ₍₉₎	-176.8(3)	S ₍₁₎ -C ₍₁₎	1.661(7)
C ₍₅₎ C ₍₄₎ S ₍₁₎	123.0(3)	O ₍₁₎ -C ₍₈₎ -C ₍₉₎ -C ₍₁₀₎	169.3(4)	S ₍₁₎ -C ₍₄₎	1.689(4)
C ₍₃₎ C ₍₄₎ C ₍₅₎	128.2(4)	C ₍₇₎ -C ₍₈₎ -C ₍₉₎ -C ₍₁₀₎	-11.0(6)	S ₍₂₎ -C ₍₁₂₎	1.700(6)
C ₍₁₀₎ C ₍₉₎ C ₍₈₎	131.3(3)	O ₍₁₎ -C ₍₈₎ -C ₍₉₎ -S ₍₂₎	-4.0(5)	S ₍₂₎ -C ₍₉₎	1.710(4)
C ₍₈₎ C ₍₉₎ S ₍₂₎	118.1(3)	C ₍₇₎ -C ₍₈₎ -C ₍₉₎ -S ₍₂₎	175.8(3)		
		C ₍₈₎ -C ₍₉₎ -C ₍₁₀₎ -C ₍₁₁₎	-174.5(4)		

Таблиця 2.2.

Координати ($\times 10^4$) і еквівалентні ізотропні параметри ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) неводневих атомів в структурі 2.5.

Атом	x/a (σ)	y/b (σ)	z/c (σ)	$U_{\text{рівн.}}$	Атом	x/a (σ)	y/b (σ)	z/c (σ)	$U_{\text{рівн.}}$
Br ₍₁₎	1821(1)	3894(1)	4475(1)	117(1)	C ₍₅₎	2293(2)	2809(7)	6548(3)	55(1)
S ₍₁₎	1158(1)	2235(1)	7293(1)	92(1)	C ₍₆₎	2534(3)	2081(9)	5737(3)	73(1)
S ₍₂₎	4490(1)	9990(3)	8208(1)	100(1)	C ₍₇₎	2670(2)	4695(8)	7214(3)	59(1)
O ₍₁₎	3606(2)	6266(7)	6649(3)	97(1)	C ₍₈₎	3331(3)	6356(8)	7264(3)	65(1)
C ₍₁₎	471(3)	-88(13)	6879(5)	99(2)	C ₍₉₎	3675(2)	8199(7)	8100(3)	57(1)
C ₍₂₎	563(4)	-1481(11)	6175(6)	113(2)	C ₍₁₀₎	3410(2)	8989(7)	8816(3)	58(1)
C ₍₃₎	1191(3)	-784(7)	5950(3)	66(1)	C ₍₁₁₎	3878(3)	10939(9)	9412(4)	82(1)
C ₍₄₎	1609(2)	1414(7)	6553(3)	60(1)	C ₍₁₂₎	4485(4)	11668(10)	9195(4)	92(2)

2.3.2. Реакції з участю лише бромометильної функції.

Взаємодія γ -бромдипнону та його аналогів з амінами

2.3.2.1. Реакції з третинними амінами

Бромометильна група в γ -бромдипноні та його аналогах виявляє активні алкілюючі ознаки. Ідентифікацію таких агентів проводять шляхом утворення на

їх основі четвертинних амонієвих солей. До початку наших робіт була описана єдина сіль γ -бромдипнону з представниками піридинового ряду [90]. Такі четвертинні солі, зазвичай, є проміжними продуктами в подальших перетвореннях тому їх легкість утворення має важливе значення. Для вивчення властивостей γ -бромдипнону та його аналогів у реакції з третинними амінами ми також вибрали азоли, які можуть виступати в залежності від умов як C- або N-нуклеофіли для наших синтетичних цілей.

Хімічні властивості 2-тіофенового аналогу γ -бромдипнону відрізняються від γ -бромдипнону та його ароматичних аналогів. Хоча бромокетон **2.5** аналогічно γ -бромдипнону чутливий до дії кислот та основ, проте отримати відповідні 2,4-дизаміщені фурани [а саме вони утворюються з бромдипнону (див. розділ 1)] не вдалось, оскільки утворюються складні суміші продуктів. Взаємодія з амінами (анілін та морфолін) також приводила до неідентифікованих сумішей. Натомість у реакції з третинними амінами (триетиламін та піридин) утворюються відповідні четвертинні солі **2.6-2.7** (схема 2.3).

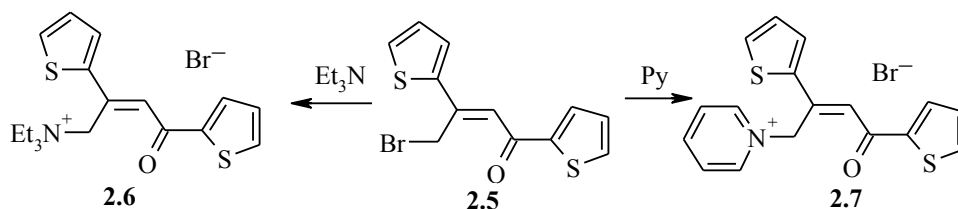


Схема 2.3.

Аналогічно γ -бромдипнону бромокетон **1.7** легко взаємодіє з піридинами, четвертинні піридинієві солі **2.8** та **2.9** виділено з високим виходом (схема 2.4).

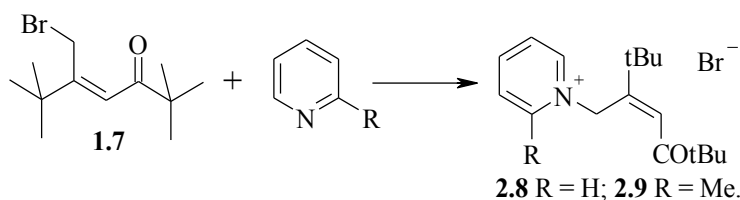
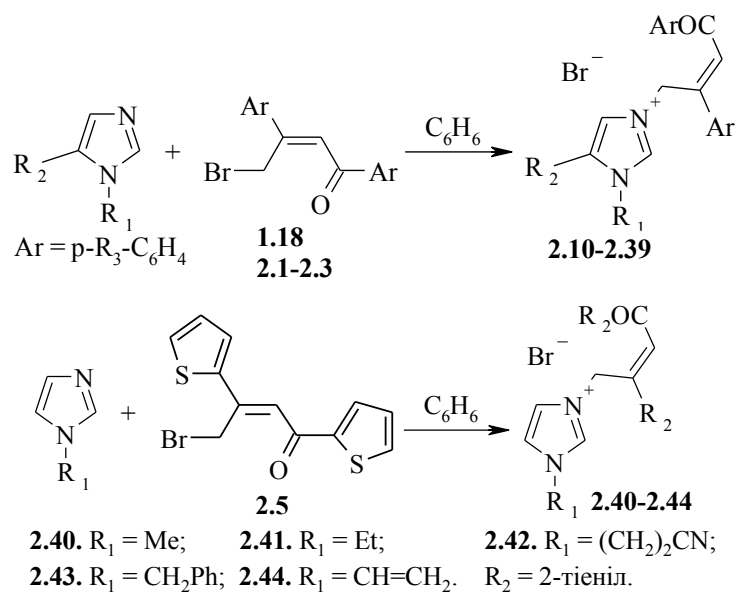


Схема 2.4.

2.3.2.2. Реакція з (бенз)імідазолами

Взаємодія γ -бромдипнону **1.18** [113], його *para*-заміщених (**2.1-2.3**) гетероароматичного (**2.5**) та аліфатичних аналогів (**1.2**, **1.5** та **1.7**) з (бенз)імідазолами приводить до кватернізованих продуктів бромідів імідазолію (**2.10-2.50**) (схема 2.5) та бензімідазолію (**2.51-2.72**) (схема 2.6) (табл. 2.3).

Реагенту **1.18** та подібним структурам характерна внутрішньомолекулярна циклізація при нагріванні та довготривалому зберіганні, тому реакції проводились із нещодавно одержаними продуктами та за кімнатної температури. Дипольярні апротонні розчинники (ацетон, CH_3CN , ДМФА) зазвичай використовують для реакцій алкілування третинного атому азоту. Для нашого випадку оптимальним варіантом виявилось використання бензену, оскільки утворені продукти завжди нерозчинні і по кількості осаду можна візуально контролювати перебіг реакції, проте для реакції з аліфатичними представниками успішно використали CH_3CN як розчинник. Вибір (бенз)імідазолієвої компоненти залежав не тільки від доступності реагенту, а й від потреби виявлення деяких закономірностей перебігу процесу та вивчення механізмів реакції, про що буде детальніше згадано в наступних розділах.



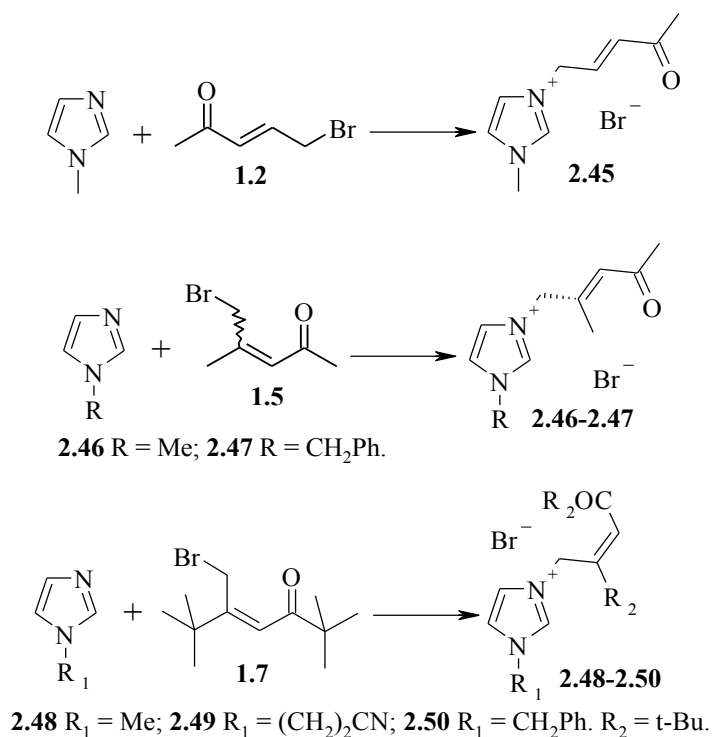
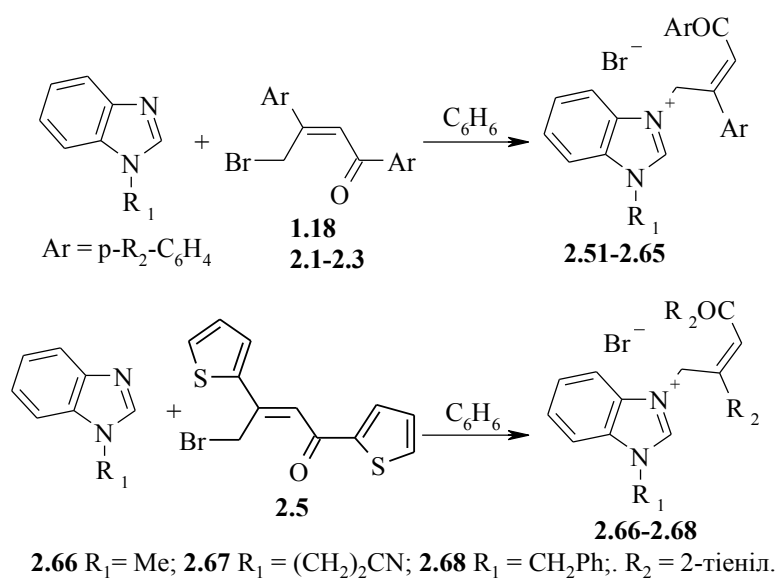


Схема 2.5.

Вплив природи замісників у γ -бромдипноні на час перебігу реакції та виходи цільових продуктів відіграють несуттєву роль. Виключно з стеричних факторів аліфатичні аналоги реагують дещо швидше в порівнянні з аналогічними реакціями для ароматичними бромокетонів. Більш помітні зміни в швидкості утворення четвертинних солей спостерігаються при переході від 1-алкіл-1*H*-імідазолів до 1-алкіл-1*H*-бензімідазолів. Так, час утворення продуктів **2.10-2.50** становить 1-6 год., тоді як **2.51-2.72** – 6-24 год.



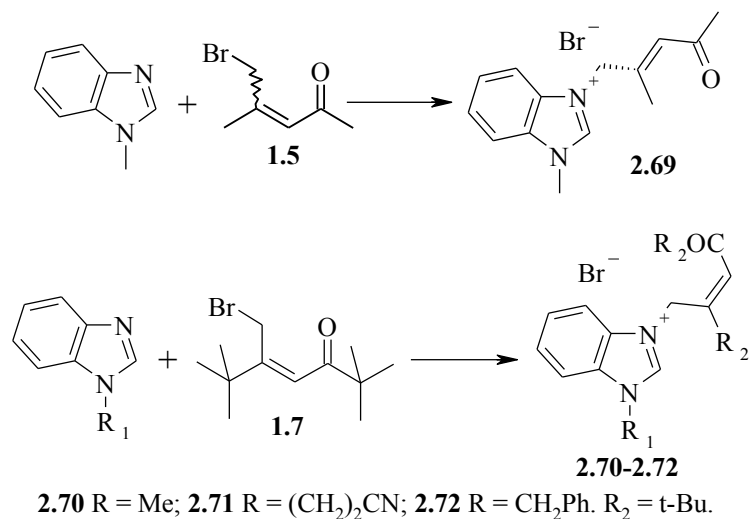


Схема 2.6.

Вплив природи замісників при атомі $N_{(1)}$ корелює з кислотно-основними властивостями самої гетеросистеми. Електродонорні замісники полегшують реакцію, а електроакцепторні її сповільнюють, тому в деяких випадках процес стає не вигідним. Для нашого дослідження зміна алкільних груп суттєво не впливала на загальну швидкість реакції. При введенні електроакцепторних замісників у імідазольний цикл спостерігається ще більше зниження швидкості і виходів продуктів алкілування. Так, для реакції γ -бромдипнонів **1.18** та **2.1-2.3** з 5-хлор-1-метил-1*H*-імідазола в бензені за кімнатної температури продукти 3-[(*Z*)-2,4-*bis*-(арил)-4-оксо-2-бутеніл]-5-хлоро-1-метил-1*H*-імідазол-3-ію (**2.11**, **2.20** та **2.28**) утворюються за 2-3 доби з виходом 40-55%. В цих ж умовах 5-хлор-1-метил-4-нітро-1*H*-імідазол не утворює четвертинні солі, а нагрівання суміші реагентів приводить до продуктів внутрішньомолекулярної циклізації - 2,4-диарилфуранів. Тільки для випадку з 1-феніл-1*H*-бензімідазолом для одержання солей **2.55** та **2.63** було потрібно відповідно 8 та 10 днів.

Будова синтезованих продуктів була доведена фізичними методами (спектрами ІЧ і ¹H-ЯМР) при повній відповідності з даними кількісного елементного аналізу. Характерною ознакою спектрів ¹H-ЯМР сполук є наявність сигналів протонів фрагмента дипнону – двопротонного синглету метиленової групи (5.5-6.5 м.ч.), однопротонного синглету метинового протону (7.6-7.8 м.ч.) та однопротонного синглету гетероциклу *H*-2 (9.2-10.6 м.ч.). Аналіз

спектрів ^1H -ЯМР сполук **2.10-2.51** дає сигнали протонів метиленової групи фрагмента дипнону в області 5.7-5.9 м.ч. і однопротонного синглету в слабкому полі при 9.2-9.5 м.ч., віднесеного до резонансу протону *H*-2 імідазолу. Натомість сигнали солей бензімідазолію (**2.51-2.72**) більш зсунуті в слабке поле і становлять 6.0-6.25 м.ч. для CH_2 -групи та 9.7-10.3 м.ч. для протону *H*-2 бензімідазольного фрагмента. Сигнал метинового протону залишку дипнону зазвичай потрапляє в область ароматичних протонів, що утруднює його точне віднесення, проте для *para*-заміщених азолієвих солей його можна віднести як однопротонний синглет при 7.6-7.8 м.ч. В ІЧ спектрах характерною ознакою сполук є смуги поглинання $\text{C}=\text{O}$ групи при 1660-1640 cm^{-1} .

Слід вказати, що за даними спектрів ^1H -ЯМР некрystalізованих солей, ці продукти реакції практично не містять домішок і можуть бути використані для подальших перетворень без додаткового очищення. Так четвертинні броміди азолію **2.45-2.47**, **2.49-2.50**, **2.57** ($\text{R}_1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, $\text{R}_2 = \text{OCH}_3$), **2.61** ($\text{R}_1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, $\text{R}_2 = \text{Cl}$) та **2.69** не було виділено в індивідуальному виді, проте це не заважало проведенню наступних реакцій, а навпаки дозволило запропонувати варіант однореакторного перетворення. А очікуваний продукт **2.60** ($\text{R}_1 = \text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{R}_2 = \text{Cl}$), отриманий аналогічно бромідам бензімідазолію виявився продуктом подальшої реакції циклізації (див. розділ **3.1.3**).

Реакція γ -бромдипнону з 1-алкіл-2-метил-1*H*-імідазолами в бензені при 25°C приводить до очікуваних продуктів **2.73-2.81** (див. табл. 2.3), а в деяких випадках – до суміші з вмістом солі [$\text{R}_1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{R}_2 = \text{H}$ (**2.74**); $\text{R}_2 = \text{OCH}_3$, $\text{R}_1 = \text{CH}_3$ (**2.77**), CH_2Ph (**2.78**); $\text{R}_2 = \text{Cl}$, $\text{R}_1 = \text{CH}_3$ (**2.79**), CH_2Ph (**2.80**), 4- $\text{BrC}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ (**2.81**)]не менше 70% (згідно даних спектрів ^1H -ЯМР). Натомість в реакції **2.3** було виділено 3-[2,4-*bis*-(4-бромфеніл)-4-оксо-1-бутеніл]-1,2-диметил-1*H*-імідазол-3-ію **2.82**(схема 2.7).

Важливою особливістю реакції γ -бромдипнонів із заміщеним у другому положенні імідазольним фрагментом є об'єм груп у цьому положенні, тобто на швидкість утворення четвертинної солі впливають стеричні фактори. Реакція легко проходить з 1-алкіл-2-метил-1*H*-імідазолами, тоді як в реакції з 1-бензил-

2-ціанометил-1*H*-імідазолом навіть при витримуванні реакційної суміші протягом 10 днів утворюються слідові кількості осаду. Аналогічний вплив притаманний електронегативним замісникам, так 1,2-диметил-5-нітро-1*H*-імідазол утворює відповідну сіль з виходом менше 15% за 8 днів. Спроби одержати четвертинні солі бензімідазолію при витримуванні суміші вихідних реагентів при кімнатній температурі та нагрівання в бензені чи ацетонітрилі приводили до утворення гідроброміду 1,2-диметил-1*H*-бензімідазолу.

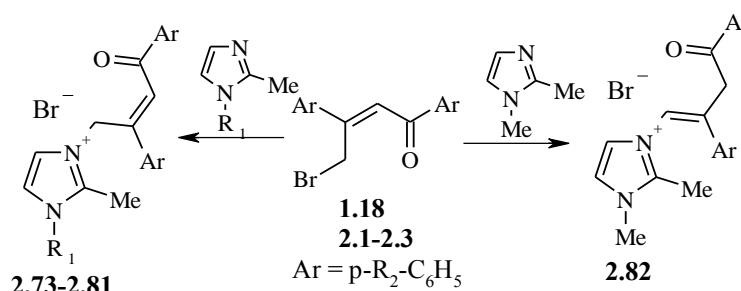


Схема 2.7.

Реакція **1.7** з 1-*R*-2-метилімідазолом проходить легко з утворенням продуктів **2.83-2.84**. (схема 2.8) Цікавою відмінністю реакційної здатності між аналогами γ -бромдипнону ароматичного та аліфатичного ряду є реакція із 1,2-диметилбензімідазолом. Перші не вступають у реакцію алкілування, а останні реагують з субстратом. Сам процес дуже повільний – за 14 днів було виділено суміш вихідного азолу та продукту **2.85** у співвідношенні 1:1 (за даними ^1H -ЯМР). Спроба одержати індивідуальний продукт **2.85** була невдалою.

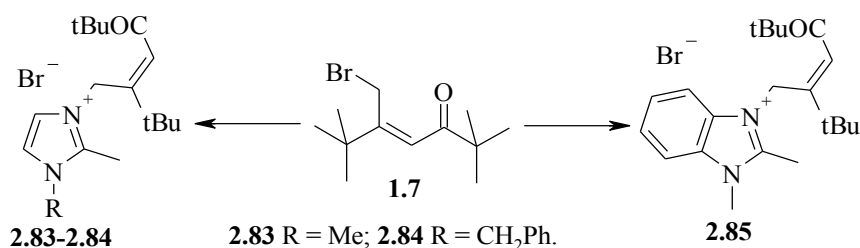


Схема 2.8.

Будову одержаних продуктів було доказано за допомогою кількісного аналізу та спектрів ІЧ і ^1H -ЯМР. Відмінність продукту **2.82** в структурі дипнону від решти продуктів чітко вказують дані ^1H -ЯМР. Так, сигнал протонів метиленової групи знаходиться в більш сильному полі при 4.42 м.ч. на відміну

від солей **2.73-2.81**, у яких $\delta_{\text{CH}_2} = 5.85\text{--}5.87$ м.ч. Дублет *орто*-протонів бензенового циклу при карбонільній групі також зсунутий в сильне поле і знаходиться при 7.87 м.ч., тоді як для всіх солей при 8.10-8.13 м.ч. В ІЧ спектрах сполук **2.73-2.81** характерними є смуги поглинання С=О групи при 1659-1653 cm^{-1} , проте для **2.82** смуга валентних коливань карбонільної групи зсунута в високочастотну область на 25 cm^{-1} (1681 cm^{-1}). Сукупністю цих факторів можна пояснити утворення таутомерної форми, у якій в α -положенні до карбонільної групи знаходиться метиленова. ^1H -ЯМР з використанням ЯЕО для продукту **2.82** підтверджує структуру, оскільки присутні кореляції метиленової групи із *орто*-протонами обох бензенових циклів. Причиною утворення є збільшення рухливості протонів $\text{N}^+\text{-CH}_2$ -групи при збільшенні акцепторної здатності *пара*-замісників в бензенових циклах.

Таблиця 2.3.

Виходи і температури топлення отриманих четвертинних солей **2.10-2.84**

Продукт	R ₁	R ₂	R ₃	Вихід, (%)	Т. пл., °C
2.10	CH ₃	H	H	95	219-220
2.11	CH ₃	Cl	H	48	152-154
2.12	C ₂ H ₅	H	H	87	200-202
2.13	CH=CH ₂	H	H	89	210-212
2.14	CH ₂ CH=CH ₂	H	H	91	186-188
2.15	CH ₂ CH ₂ CN	H	H	94	159-160
2.16	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H	88	176-178
2.17	CH ₂ Ph	H	H	87	167-169
2.18	2-Py	H	H	74	222-224
2.19	CH ₃	H	OCH ₃	93	124-126
2.20	CH ₃	Cl	OCH ₃	52	172-174
2.21	C ₂ H ₅	H	OCH ₃	79	145-146
2.22	CH=CH ₂	H	OCH ₃	74	156-158
2.23	CH ₂ CH=CH ₂	H	OCH ₃	81	159-161
2.24	CH ₂ CH ₂ CN	H	OCH ₃	90	119-120
2.25	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	OCH ₃	85	137-139
2.26	CH ₂ Ph	H	OCH ₃	82	159-161
2.27	CH ₃	H	Cl	90	186-188
2.28	CH ₃	Cl	Cl	47	216-217
2.29	C ₂ H ₅	H	Cl	75	189-191
2.30	CH=CH ₂	H	Cl	79	189-191
2.31	CH ₂ CH=CH ₂	H	Cl	80	206-208
2.32	CH ₂ CH ₂ CN	H	Cl	91	164-165
2.33	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	Cl	89	179-181

2.34	CH ₂ Ph	H	Cl	74	142-145
2.35	COCH ₂ Ph	H	Cl	72	166-168
2.36	CH ₃	H	Br	88	199-201
2.37	C ₂ H ₅	H	Br	76	202-204
2.38	CH=CH ₂	H	Br	68	172-174
2.39	CH ₂ Ph	H	Br	72	157-159
2.40	CH ₃	2-тієніл	–	90	192-195
2.41	C ₂ H ₅	2-тієніл	–	86	173-175
2.42	CH ₂ CH ₂ CN	2-тієніл	–	89	155-156
2.43	CH ₂ Ph	2-тієніл	–	81	158-160
2.44	CH=CH ₂	2-тієніл	–	88	174-176
2.48	CH ₃	t-Bu	–	86	132-134
2.51	CH ₃	H	–	92	182-184
2.52	C ₂ H ₅	H	–	76	180-182
2.53	CH ₂ CH ₂ CN	H	–	56	186-187
2.54	CH ₂ Ph	H	–	76	117-118
2.55	Ph	H	–	48	145-148
2.56	CH ₃	OCH ₃	–	88	200-203
2.58	CH ₂ Ph	OCH ₃	–	74	170-172
2.59	CH ₃	Cl	–	87	173-175
2.62	CH ₂ Ph	Cl	–	72	191-193
2.63	Ph	Cl	–	43	172-173
2.64	CH ₃	Br	–	86	173-175
2.65	CH ₂ Ph	Br	–	73	209-211
2.66	CH ₃	2-тієніл	–	79	203-205
2.67	CH ₂ CH ₂ CN	2-тієніл	–	77	198-200
2.68	CH ₂ Ph	2-тієніл	–	76	191-193
2.70	CH ₃	t-Bu	–	85	188-190
2.71	CH ₂ CH ₂ CN	t-Bu	–	76	196-198
2.72	CH ₂ Ph	t-Bu	–	84	210-212
2.73	CH ₃	H	–	84	204-205
2.75	PhCH ₂	H	–	78	214-215
2.76	4-BrC ₆ H ₅ CH ₂	H	–	80	196-197
2.82	CH ₃	Br	–	76	212-214
2.83	CH ₃	t-Bu	–	80	148-150
2.84	PhCH ₂	t-Bu	–	79	198-200

2.3.2.3. Реакція з (бенз)тіазолом, тріазолом та тіадіазолом

Наступним етапом було вивчення взаємодії γ -бромдипнону та його аналогів з іншими азолами (схема 2.9) [114]. В реакції з 4-метил-1,3-тіазолом та 1,3-бензтіазолом при витримуванні вихідних реагентів в бензеновому розчині при кімнатній температурі протягом 3-4 днів одержували четвертинні солі бромідів

азолію 3-[(Z)-2,4-*bis*-(R)-4-оксо-2-бутеніл]-4-метил-1,3-тіазол-3-ію (**2.86-2.89**) і 3-[(Z)-2,4-*bis*-(R)-4-оксо-2-бутеніл]-1,3-бензтіазол-3-ію (**2.90-2.91**).

Реакція 1-(метил та β -ціаноетил)-1*H*-1,2,4-тріазола в аналогічних умовах з γ -бромдипнонами приводить до бромідів 4-[(Z)-2,4-*bis*-(R)-4-оксо-2-бутеніл]-1-(метил та β -ціаноетил)-1*H*-1,2,4-тріазол-4-ію (**2.92-2.97**), які утворюються з 50-60% виходом (схема 2.9). Речовину **2.92** одержано як суміш із продуктом подальшого перетворення (див. розділ **3.1.6**), при чому остання становила переважаючу кількість (встановлено методом $^1\text{H-NMR}$).

Продукт алкілування *N*-феніл-1,3,4-гіадіазол-2-аміна γ -бромдипноном (**2.98**) виділити в чистому виді не вдалось, оскільки він містив продукт подальшого перетворення солі **2.98** (див. розділ **3.1.7**). Реакцію проводили в аналогічних умовах протягом 4 днів, а спроби очистити четвертинну сіль перекристалізацією з нітрометану та 2-пропанолу лише приводили до збільшення кількості небажаної речовини.

Цілком аналогічно було отримано продукти **2.99-2.105** реакцією гетероароматичних та аліфатичних представників бромокетонів з відповідними азолами (схема 2.10). Проте знову ж таки реакції з аліфатичними аналогами проходять значно швидше ніж з (гетерил)ароматичними. Важливою особливістю фізичних характеристик речовин **2.102**, **2.103** та **2.105** як і у випадку з (бенз)імідазолами не утворюються кристалічні продукти.

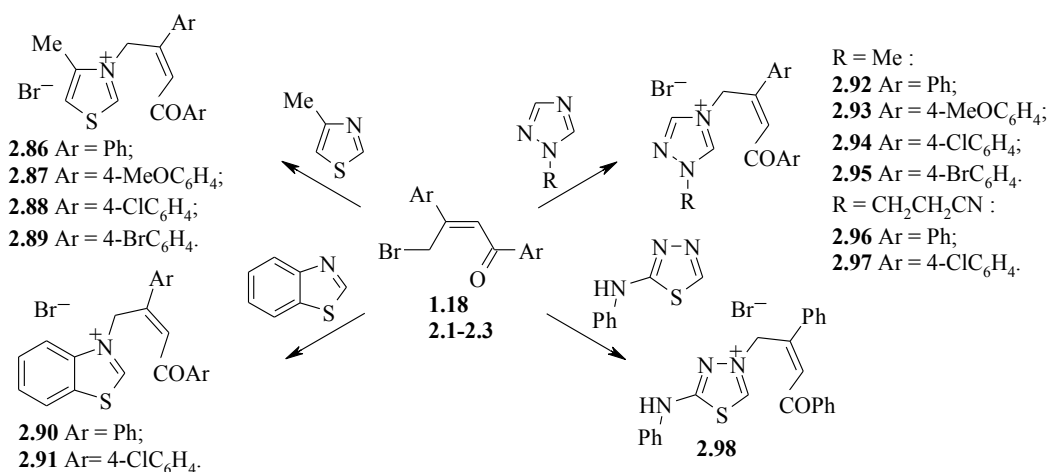


Схема 2.9.

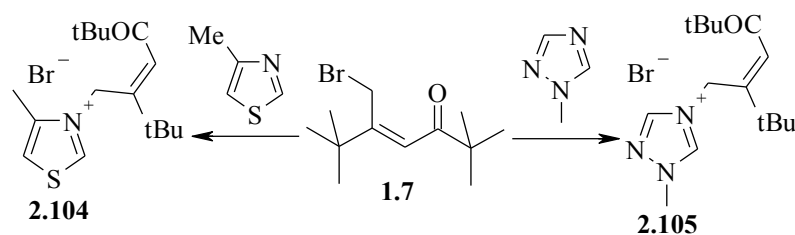


Схема 2.10.

2.3.3. Реакції з участю карбонільної групи та бромометильної функції.

2.3.3.1. Внутрішньомолекулярна циклізація

Доказом *цис*-орієнтації цих двох функцій на основі хімічних перетворень сполук **2.1-2.3** може слугувати легкість утворення циклічних продуктів **2.106-2.108**. Внутрішньомолекулярна циклізація проходить при нагріванні розчинів сполук **2.1-2.3** в нейтральному (етанол), кислому (етанол+HCl) чи основному (етанол+Na₂CO₃) середовищах(схема 2.11). Причому на перебіг процесу суттєво впливають замісники у бензеновій частині молекули.

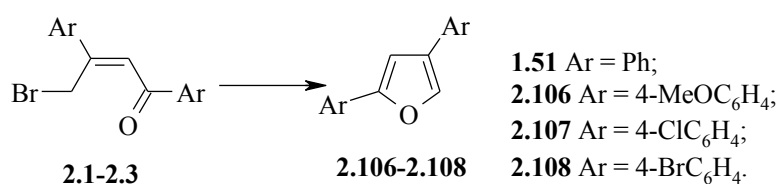


Схема 2.11.

Продукт **2.106** утворюється за 30-40 хв. при проведенні реакції без каталізатора, для одержання **1.51** потрібне більш тривале нагрівання (3 год.), а галогензаміщені броміди виявились стійкими в даних умовах. Аналогічна тенденція спостерігається при використанні кислоти чи основи. У випадку **1.18** та **2.1** утворюються великі кількості побічних продуктів. Фуран **2.107** було одержано з хорошим виходом при нагріванні в присутності кислоти, натомість **2.108** утворюється тільки при тривалому нагріванню в присутності основи.

2.3.3.2. Реакція з первинними амінами (*пара*-толуїдином)

У попередніх роботах було показано, що γ -бромдипнон легко реагує з первинними амінами аліфатичного та ароматичного ряду [86-88]. Для порівняння реакційної здатності та підтвердження впливу природи замісників

було проведено реакцію сполук **2.2-2.3** та **1.7** з *para*-толуїдином, одержано продукти **2.109-2.111**(схема 2.12). Результати доводять нижчу реакційну здатність *para*-галоген γ -бромдипнонів і в той же час більшу стійкість до нагрівання.

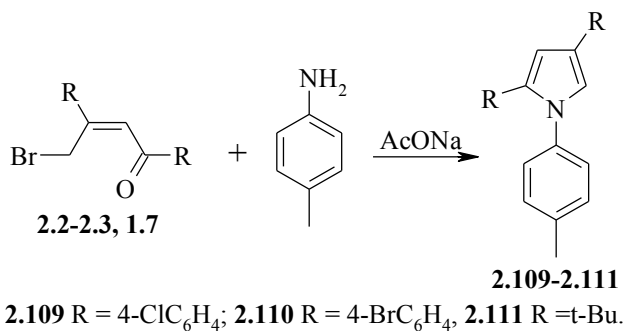


Схема 2.12.

2.3.3.3. Взаємодія з тіоацетамідом

Відомо, що нагрівання γ -бромдипнону з тіоацетамідом в етанолі приводить до 2,4-дифенілтіофену **1.70** [92, 93]. Цим методом ми одержали продукти **2.112-2.114**(схема 2.13). Швидкість процесу знову ж таки залежить від природи *para*-замісників і зменшується у ряду ароматичних аналогів OCH₃>H>Cl>Br, що відповідає збільшенню нагрівання реакційної суміші від 10 хв. для **2.112** до 2 год. для **2.114**.

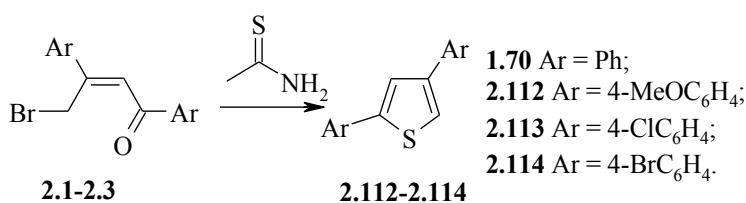


Схема 2.13.

2.3.4. Реакції з участю олефінового зв'язку. Взаємодія з пероксидом водню.

γ -Бромдипнон утворює оксиран**1.48** в присутності H₂O₂/NaOH [82], сполука **2.1** при взаємодії з сильними основами навіть при охолодженні дає складну суміш продуктів. Менш активні **2.2-2.3** утворюють бажані продукти **2.115-2.116**, на відміну від **1.18**, тільки при нагріванні (схема 2.14). Порівняння температур плавлення одержаних продуктів з літературними даними дає *транс*-ізомери.

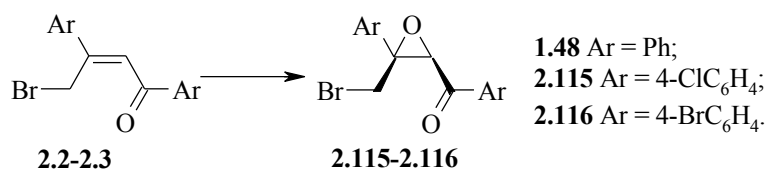


Схема 2.14.

Аналізуючи реакційну здатність одержаних (*Z*)-4-бром-1,3-біс-(арил)-2-бутен-1-онів, можна зробити висновок, що вона визначається природою замісників у бензеновому кільці. Для реакцій в протонному розчиннику зниження донорних властивостей замісників приводить до зменшення реакційної здатності, що корелює з рядом σ -констант Гаммета для *para*-замісників. Введення електронегативних замісників в молекулу γ -бромдипнону збільшує її стійкість та зменшує здатність до внутрішньомолекулярної циклізації при нагріванні. Протилежний ефект спостерігається при введенні донорних замісників, що знижує ймовірність одержання бажаних продуктів при реакції з нуклеофілами.

Підсумовуючи одержані результати реакцій γ -бромдипнону та його аналогів з азолами, можна стверджувати, що швидкість утворення четвертинних азолієвих солей визначається основністю азолу і зменшується в ряду: 1-алкіл-1*H*-імідазоли > 1-алкіл-2-метил-1*H*-імідазоли > 1-алкіл-1*H*-бензімідазоли > 1-алкіл-1*H*-1,2,4-тріазоли > 5-хлор-1-метил-1*H*-імідазол > 4-метил-1,3-тіазол > 1,3-бензтіазол > *N*-феніл-1,3,4-тіадіазол-2-амін. Природа замісників в бензенових циклах дипнонового фрагмента на швидкість реакції не відіграє помітної ролі. Тоді як в реакціях з 1-алкіл-2-метил-1*H*-імідазолом стеричному фактору можна віддати домінуючу роль.

РОЗДІЛ 3

ГЕТЕРОЦИКЛІЗАЦІЇ З ВИКОРИСТАННЯМ АЗОЛІЄВИХ СОЛЕЙ

Четвертинні азолієві солі, розглянуті нами в попередньому розділі та як буде показано, можуть стати вихідними сполуками у подальших дослідженнях. Сенс останніх виправданій, оскільки розвиток нових та оригінальних методів побудови C–C зв'язку завжди буде актуальним, а одержані продукти часом можуть виявити несподівані та цінні фізичні, хімічні чи біологічні властивості. Серед проведених досліджень реакціям гетероциклізації ми надали достатньо часу та зусиль, і саме вони будуть змістом обговорення наступного розділу дисертації.

3.1. Новий метод анелювання піридинового циклу по грані *b* до азолів

3.1.1. Вступ

Стратегію добування різноманітних азолопіридинів умовно можна розділити на дві групи – синтези, які полягають на побудові фрагментаазолу до вихідного піридину (метод А) та анелювання піридинового циклу до вихідного азолу (метод В). Метод А є найпоширенішим та найуживанішим для синтезу азолопіридинів, але його недоліком є певна обмеженість асортименту функціоналізованих піридинів. (схема 3.1).

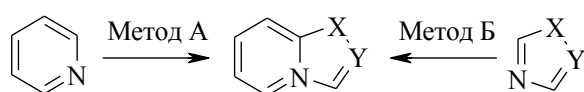


Схема 3.1.

Друга група синтезів маловідома, і в силу цього поширена значно менше, оскільки коло описаних побудов системи звужене, а методи доволі складні. Можливо це твердження меншою мірою стосується похідних придобензімідазолу, які виявляють значні рівні біологічної активності та для синтезу яких проведено вельми інтенсивні дослідження. Оскільки останніми роками в зв'язку з виявленням цінних типів біологічної активності азолопіридинів широко вивчаються їхні хімічні властивості, саме метод В ми

вибрали як напрям власних досліджень для впровадження у практичне використання. Для з'ясування місця наших досліджень серед масиву відомих даних ми наводимо огляд описаних прийомів отримання азолопіридинів.

Похідні імідазо[1,2-а]піридину. Імідазо[1,2-а]піридинієві солі та сполуки типу **3.1**, що містять даний фрагмент, привертають увагу вчених як потенційні біологічно активні речовини, оскільки проявляють антимікробну (новий тип антибіотиків) [115, 116], антагоністів фібриногену (антитромбозні засоби) [117], антипаразитну (від сонної хвороби та захворювання Чагаса) [118], антимускаринову активність (дисфункції сечового міхура) [119], нейромускаринові блокуючі засоби (для анестезія) [120] тощо.

Відомі три основних методи синтезу імідазо[1,2-а]піридинієвих солей (**3.1**), які полягають на добудові імідазолowego циклу до піридину, піридинового до імідазолу та алкілування одержаних імідазо[1,2-а]піридинів [121]. Найбільш вивченим є використання 2-амінопіридинів у реакціях з α -галогенкетонами (схема 3.2). Механізм реакції включає алкілування по атому азоту піридинового циклу з подальшою циклізацією у гідроксопохідні, останні продукти легко дегідратують у ароматичну систему [122]. Використання 2-алкілзаміщених амінопіридинів у реакції з α -галогенкетонами приводить до утворення імідазо[1,2-а]піридинієвих солей **3.1** [123, 124]. Аналогічно реакція проходить для симетричних та несиметричних 2,2-дипіридиламінів з 1,2-диброметаном з утворенням 2,3-дигідро-1*H*-імідазо[1,2-а]піридинієвих солей [125].

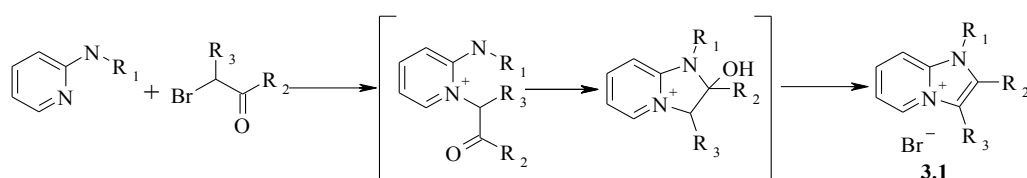


Схема 3.2.

Вивчення циклізації броміду 2-бром-1-фенацилпіридинію з первинними амінами демонструвало неочікувані результати (схема 3.3). Варіюючи умови проведення реакції з BuNH_2 було виділено гідроксопродукт **3.2** та **3.3** з 11% виходом. Проте реакція з аніліном приводила виключно до броміду 1,2-

дифенілімідазо[1,2-*a*]піридинію (**3.1**). Використання триетиламіну збільшувало кількість броміду 2-фенілоксазоло[3,2-*a*]піридинію **3.3** [126], при взаємодії якого з амінами відбувався процес розкриття-закриття циклу з утворенням імідазолового фрагмента [127].

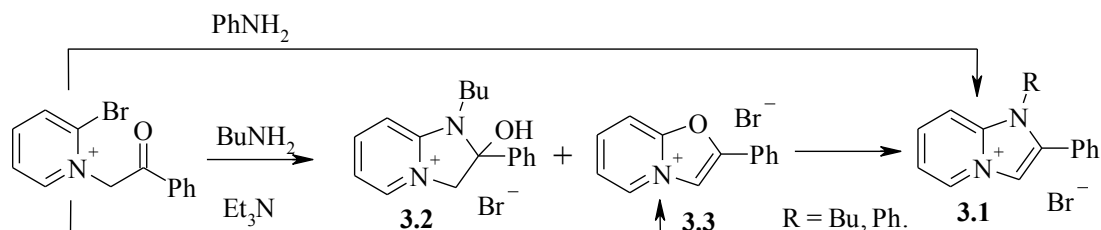


Схема 3.3.

Реакція кватернізації 2-піридилацетилгідрозинів з α -бромокарбонільними сполуками приводить до четвертинних бромідів піридинію, які циклізуються в *N*-аміни типу **3.1** при кип'ятінні в 24% HBr [128] (схема 3.4).

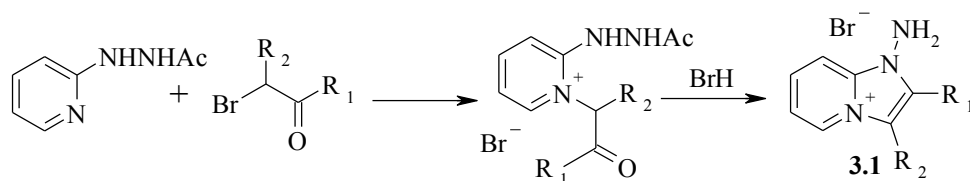


Схема 3.4.

Другим методом побудови є використання похідних імідазолу **3.4** для анелювання піридину, аналогічний процес було здійснено і для оксазолів та тiazолів [129] (схема 3.5).

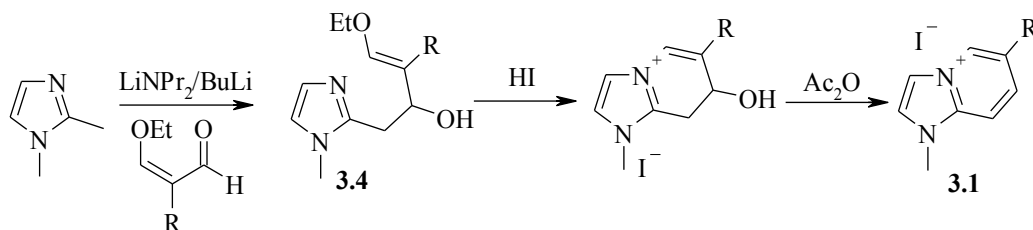


Схема 3.5.

Одним з найпростіших методів синтезу імідазо[1,2-*a*]піридинієвих солей **3.1** є реакція кватернізації доступних імідазо[1,2-*a*]піридинів **3.5** за допомогою різноманітних алкілюючих засобів [130, 131] (схема 3.6).

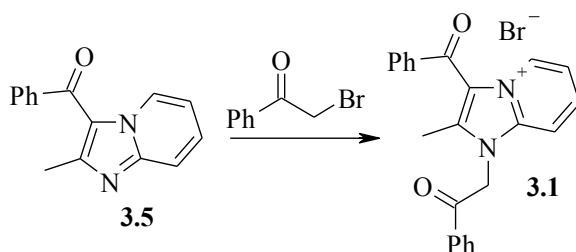


Схема 3.6.

Похідні піридо[1,2-*a*]бензімідазолу. Методи побудови піридо[1,2-*a*]бензімідазолієвих солей типу **3.6** також можна аналогічно розділити на три типи, виходячи із вихідних сполук: з бензімідазольної чи піридинової складової та алкілуванням раніше одержаних гетеросистем. Найбільш поширеним є використання для циклізації різноманітних бензімідазолів. Новим методом синтезу є конденсація Вестфалія, яку у 1961 р. запропонували для конденсації циклоімінієвих солей (1,4-динуклеофілів) з 1,2-дикетонами в присутності основ. Використовуючи цей метод було одержано піридо[1,2-*a*]бензімідазолієві солі **3.6** конденсацією 1,3-дизаміщених 2-алкілбензімідазолієвих солей **3.7** з 1,2-дикетонами [132, 133, 134, 135]. Синтез продуктів **3.6** було здійснено для отримання сполук, що селективно включаються в молекулу ДНК (схема 3.7).

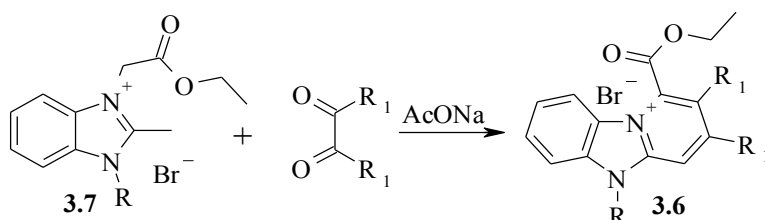


Схема 3.7.

Взаємодія солей бензімідазолію **3.7** з метилвінілкетоном приводить до Міхаелівського продукту **3.8**, який ароматизується в **3.6** при нагріванні в диметилацетаміді з Pd/C. Для сполуки **3.8** при R=Me можна провести не тільки реакцію ароматизацій, а й селективного декарбосиловання [136] (схема 3.8).

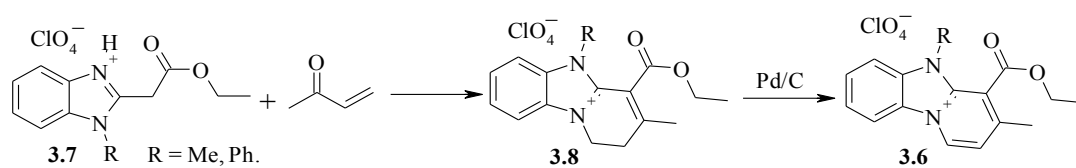


Схема 3.8.

Також було встановлено, що перхлорати 2-ціанометил-1-метилбензімідазолу реагують з β -дикетонами з утворенням 4-ціанопіридо[1,2-*a*]бензімідазолієвих солей **3.6** [137] (схема 3.9).

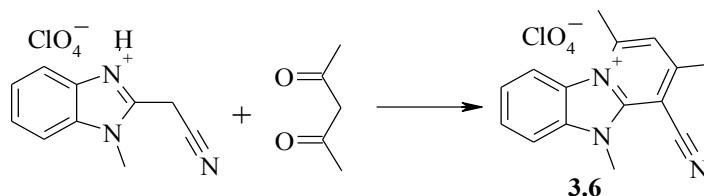


Схема 3.9.

Другим типом методів одержання солей піридо[1,2-*a*]бензімідазолію **3.6** є використання піридинів як вихідних сполук. Так було встановлено, що проведення фенантренового синтезу Пшорра для сполуки **3.9** приводить до суміші продуктів, де основним є **3.6**, тоді як із **3.10** одержано виключно *N*-метил- α -карболін **3.11** [138] (схема 3.10).

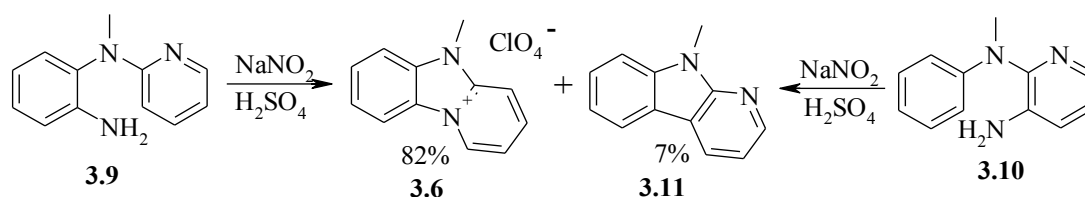


Схема 3.10.

Запропоновано метод одержання **3.6** фотоциклізацією третинного аміну **3.12** [139] (схема 3.11).

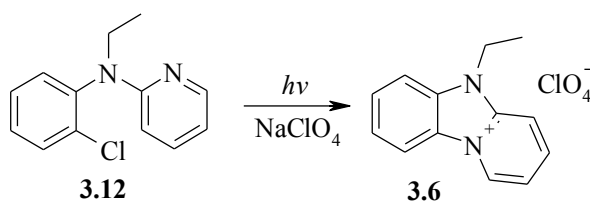


Схема 3.11.

Система піридо[1,2-*a*]бензімідазолу **3.13** здатна алкілуватись в положення $N_{(5)}$ алкілгалогенідами та фенацил бромідом [140] (схема 3.12).

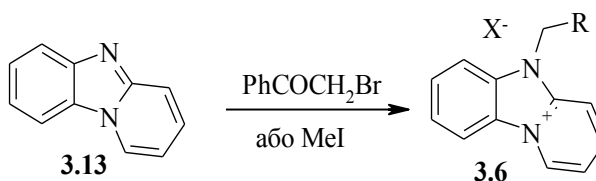


Схема 3.12.

Похідні [1,3]тіазоло[3,2-а]піридину. Четвертинні амонієві солі тіазолу – відомі біологічно активні сполуки, до яких можна віднести вітамін В₁**3.14** (тіамін) та пептидні антибіотики Берніаміцин А [141] і Сульфоміцин І [142], до складу яких входить піридотіазолопіридинієвий хромофор (берніаміцинова кислота **3.15** та сульфоміцин**3.16**). Синтетичним аналогом притаманна гіпоглікемічна активність [143]. Важливе місце займають мезойонні сполуки, які демонструють антитрихомональну активність (схема 3.13) [144].

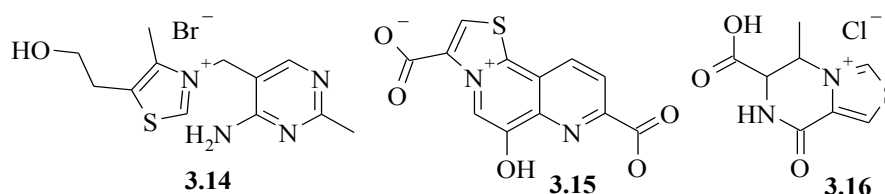


Схема 3.13.

Аналогічно (бенз)імідазопіридиновій гетеросистемі синтез [1,3]тіазоло[3,2-а]піридинів поділяють на методи циклізації виходячи з аналогів піридину чи [1,3]тіазолу. Оскільки за конституцією всі сполуки цього ряду містять четвертинний атом Нітрогену, можливе існування бетаїнів – внутрішньомолекулярних цвіттер-йонів. Розглянемо найпоширеніший метод одержання солей [1,3]тіазоло[3,2-а]піридинію, виходячи з піридинової складової. Синтез починають із доступних 2-галогенпіридинів, які взаємодіючи з α -галогенкетонами приводять до кватернізованих солей піридинію (схема 3.14). Реакція останніх із гідросульфідом натрію утворює піридин-2-тіони, які легко циклізуються в кислому середовищі до продуктів типу **3.17** [29,145].

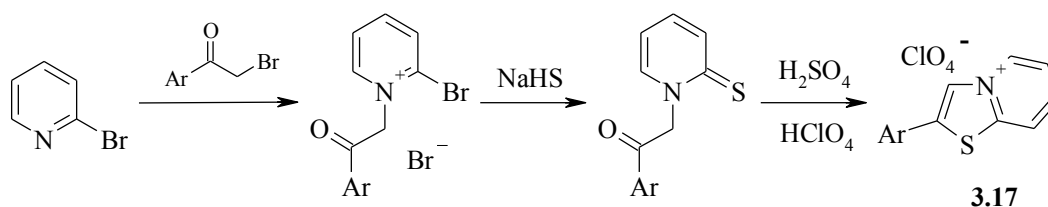


Схема 3.14.

Більш простим методом отримання солей [1,3]тіазоло[3,2-а]піридинію**3.17** є використання доступних тіопіридонів у реакції з α -

галогенкетонами. Утворені сульфіді піридину циклізуються у кислому середовищі (схема 3.15) [146, 147].

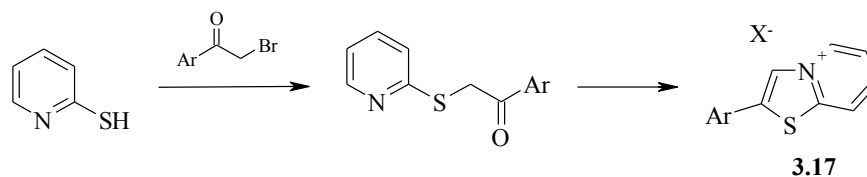


Схема 3.15.

Синтез гетеросистеми можна також провести виходячи з доступного 2-ціанотіазолу (схема 3.16). Реакція останнього з 3-етоксипропілмагній бромідом дає 2-тіазолілкетон, який при нагріванні з 50% HBr утворює циклічний продукт **3.18**. Перетворення на ароматичну солеву структуру **3.17** відбувається при кип'ятінні з оцтовим ангідридом [148].

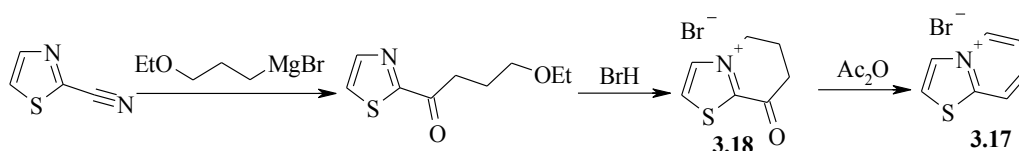


Схема 3.16.

Одним з найвідоміших методів побудови кватернізованих ароматичних азотовмісних гетеросистем є конденсація Вестфалія, яка вперше була запропонована для одержання солей [1,3]тіазоло[3,2-*a*]піридинію [149,150,151]. Подальше вивчення даного методу показало його загальний характер щодо синтезу інших класів азолієвих гетеросистем. Синтез полягає в одержанні кватернізованих 2-метилтіазолієвих солей, які реагують із симетричними 1,2-дикетонами з утворенням продуктів **3.17** (схема 3.17). Механізм реакції полягає в депротонуванні з використанням в якості основ Et_3N та AcONa , проміжним утворенням *N*-ілідних тіазольних інтермедіатів, які легко атакують нуклеофільні центри 1,2-дикетонів.

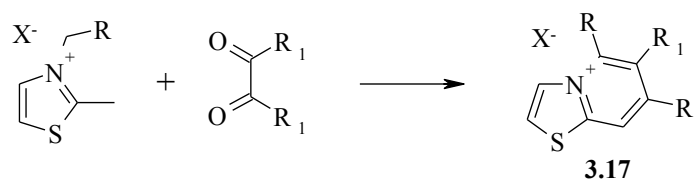


Схема 3.17.

Похідні [1,2,4]тріазоло[4,3-а]піридину. Деякі представники солей тріазолопіридинію типу **3.18** виявляють властивості інгібіторів простагландинівE₂, тобто їх можна використовувати як нестероїдні протизапальні лікарські препарати. Протиракова активність цих сполук була зафіксована при лікуванні деяких форм лейкемії [152]. Відомі методи одержання тріазоло[4,3-а]піридинієвих солей базуються на методі А – використанні піридинових компонент для проведення циклізації. Було розроблено метод анелювання тріазолового циклу до піридину, використовуючи електрохімічний метод. Анодне окиснення в електролітичному розчині, що містить MeCN–Et₄NClO₄, різноманітних гідразонів в присутності 2,4-дизаміщених піридинів приводило до високих виходів продуктів **3.18** (схема 3.18) [153, 154].

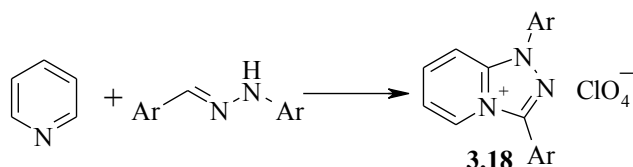


Схема 3.18.

Подібним є використання в присутності Et₃N генерованих *in situ* нітрилімінів, які вступають в регіоселективну реакцію циклоприєднання з гетеродипольофілом – подвійним C=N зв'язком піридину. Утворенні продукти **3.19** легко можна перетворити на відповідні перхлорати **3.18** за допомогою анодного (MeCN–Et₄NClO₄) та хімічного (CH₂Cl₂/Pb(OAc)₄/HClO₄ чи CCl₄/HClO₄) окиснення (схема 3.19) [155].

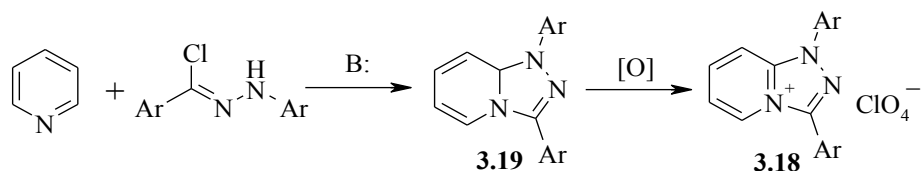


Схема 3.19.

Відомою є модифікація методу з використання нітрилімінів з утворенням виключно солей тріазоло[4,3-а]піридинію, так було одержано 1-феніл-3-трифторметильний аналог **3.18** [156] (схема 3.20). Також в роботі [157] було

одностадійно одержано продукти **3.18** при проведенні реакції в CCl_4 з виділенням кінцевих солей у вигляді тетрафторборатів.

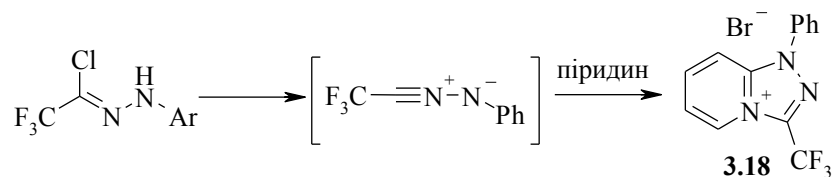


Схема 3.20.

Одним із методів є використання дизаміщених гідразинів, які ацилюють за допомогою хлорангідридів арилкарбонових кислот. Сполуки **3.20** утворюють циклічні продукти **3.18** при нагріванні з $\text{POCl}_3/\text{HBF}_4$ (схема 3.21) [158].

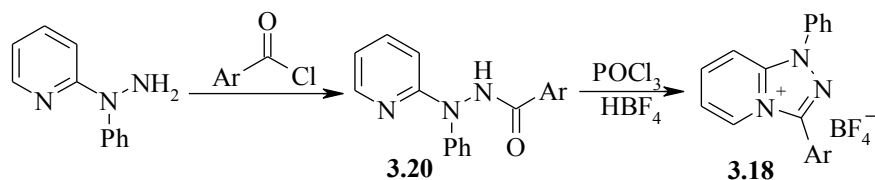


Схема 3.21.

Комплексний підхід для вивчення агентів блокування транспорту йонів Ca^{2+} через *N*-метил-*D*-аспартатні канали, які виявляють протишемічну активність, було проведено на серії нових катіонів гетероізохінолінію. Анелювання шестичленного циклу було здійснено і для 1,2,4-тріазолу у кислому середовищі з утворенням продукту **3.21** (схема 3.22) [159].

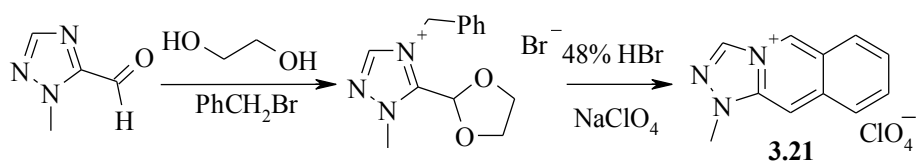


Схема 3.22.

Реакція алкілування тріазолопіридинів **3.22** зазвичай приводить до суміші продуктів **3.18** та **3.23**, тому даний метод на відміну від імідазо[1,2-*a*]піридинів рідко використовують у препаративних цілях (схема 3.23) [160].

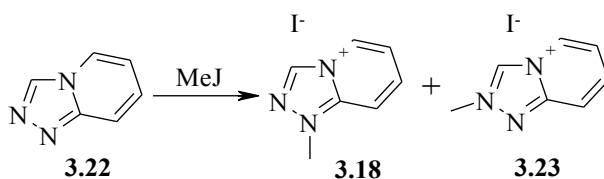


Схема 3.23.

3.1.2. Імідазо[1,2-*a*]піридини

Підсумовуючи розглянуту інформацію можна стверджувати, що основні методи синтезу солей імідазо[1,2-*a*]піридинію полягають у реакціях циклізації, виходячи з аналогів піридинів. Розвиваючи дану тематику, ми розробили доволі загальний альтернативний метод циклізації виходячи з азольного фрагмента.

Так, при нагріванні етанольного розчину солей **2.10-2.39** (схема 3.24) та каталітичних кількостей морфоліна, в якості основи, (Метод А) відбувається їх внутрішньомолекулярна циклізація в броміди 1-*R*-6,8-діарил-1*H*-імідазо[1,2-*a*]піридин-4-ію (**3.24-3.51**) (див. табл. 3.1) [161].

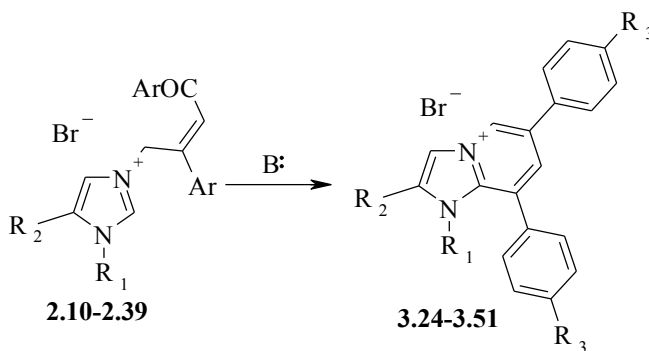


Схема 3.24.

Незалежно від чистоти та будови вихідної четвертинної солі циклічні продукти утворюються з майже кількісними виходами. Вибір системи морфолін-етанол виявився одним з найкращих для проведення циклізації, проте не універсальним, оскільки для солей, що містили β -ціаноетильну групу (**2.15**, **2.24**, **2.32**) при *N*-1, відбувалось легке елімінування і спроби виділити продукти реакції в індивідуальному вигляді виявилися невдалими. Кип'ятіння бромідів імідазолію в оцтовому ангідриді із кількісними виходами приводило до бажаних продуктів (**3.29**, **3.37**, **3.44**).

Для підтвердження будови циклічних продуктів ми провели ряд спектральних експериментів. Зняті ІЧ спектри не містили смуги в області валентних коливань карбонільної групи ($1660-1640\text{ см}^{-1}$), які характерні для вихідних сполук. Дані хроматомас-спектрометрії підтвердили індивідуальність продуктів та надали точні значення маси бруто-формули.

Таблиця 3.1.

Виходи і температури топлення бромідів імідазо[1,2-а]піридинію 3.24-3.63.

Продукт	R ₁	R ₂	R ₃	Вихід, (%)	Т. пл., °С
3.24	CH ₃	H	H	89	352-354
3.25	CH ₃	Cl	H	77	248-250
3.26	C ₂ H ₅	H	H	87	262-264
3.27	CH=CH ₂	H	H	81	269-271
3.28	CH ₂ CH=CH ₂	H	H	84	232-234
3.29	CH ₂ CH ₂ CN	H	H	81	262-263
3.30	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H	82	220-222
3.31	CH ₂ Ph	H	H	86	273-275
3.32	2-Py	H	H	65	295-296
3.33	CH ₃	H	OCH ₃	89	227-229
3.34	CH ₃	Cl	OCH ₃	82	229-231
3.35	CH=CH ₂	H	OCH ₃	81	254-256
3.36	CH ₂ CH=CH ₂	H	OCH ₃	85	214-216
3.37	CH ₂ CH ₂ CN	H	OCH ₃	71	242-244
3.38	CH ₂ Ph	H	OCH ₃	80	242-245
3.39	CH ₃	H	Cl	86	299-301
3.40	CH ₃	Cl	Cl	75	262-263
3.41	C ₂ H ₅	H	Cl	89	264-266
3.42	CH=CH ₂	H	Cl	83	299-301
3.43	CH ₂ CH=CH ₂	H	Cl	80	219-221
3.44	CH ₂ CH ₂ CN	H	Cl	79	303-304
3.45	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	Cl	82	214-216
3.46	CH ₂ Ph	H	Cl	77	239-241
3.47	COCH ₂ Ph	H	Cl	82	170-172
3.48	CH ₃	H	Br	85	317-319
3.49	C ₂ H ₅	H	Br	78	268-270
3.50	CH=CH ₂	H	Br	83	326-328
3.51	CH ₂ Ph	H	Br	82	257-258
3.54	CH ₃	2-тієніл	–	92	344-347
3.55	C ₂ H ₅	2-тієніл	–	88	238-241
3.56	CH ₂ CH ₂ CN	2-тієніл	–	63	239-241
3.57	CH ₂ Ph	2-тієніл	–	85	233-235
3.58	CH=CH ₂	2-тієніл	–	90	288-291
3.59	CH ₃	CH ₃	–	55	218-220
3.60	CH ₃	CH ₃	–	63	216-218
3.61	CH ₂ Ph	CH ₃	–	57	204-206
3.62	CH ₃	t-Bu	–	90	250-252
3.63	CH ₂ Ph	t-Bu	–	85	210-212

Для віднесення сигналів спектрів ¹H-ЯМР були застосовані методи гомоядерної (COSY) і гетероядерної (HMQC і HMBC) двовимірної кореляційної спектроскопії на прикладі сполуки **3.24** (рис. 3.1) (див. табл. 3.2).

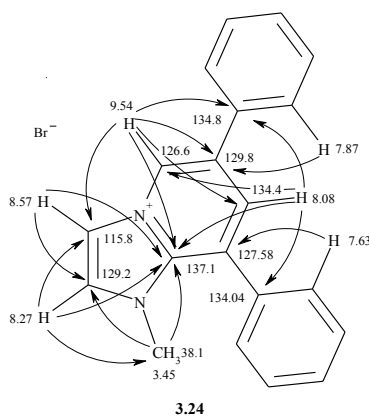


Рис.3.1. Кореляції ЯМР¹H-¹³C для сполуки **3.24**.

Таблиця 3.2.

Результати експериментів з гетероядерної кореляції **3.24** (HMBC та HMQC).

¹ H-ЯМР	HMQC	HMBC
9.54	–	137.12, 134.78, 134.36, 129.84, 115.84
8.57	–	137.12, 129.25
8.27	–	137.12, 115.84, 38.10
8.08	–	137.12, 134.78, 134.04, 126.62
7.87	127.80	129.84, 129.77, 127.79
7.65	130.79	130.18, 127.58
7.59	130.18, 130.07	134.04, 130.79
7.54	–	134.78
7.48	–	127.79
3.45	38.10	137.12, 129.25

Характерною ознакою спектрів ¹H-ЯМР сполук **3.24-3.51** є наявність чотирьох однопротонних сигналів протонів імідазо[1,2-*a*]піридину, розташованих у слабкому полі. Аналіз спектрів дає сигнали *H*-5 в області 9.33-9.78 м.ч., *H*-3 при 8.40-8.80 м.ч., *H*-2 при 8.20-8.63 м.ч. та *H*-7 при 8.04-8.29 м.ч (рис. 3.2).

Залежність результатів реакції циклізації бромідів імідазолію **2.10-2.39** від природи замісників при варіюванні умов проведення реакції полягає в утворенні відповідних проміжних третинних спиртів типу **3.52** чи **3.53**, які легко дегідратуються при нагріванні. Так у випадку циклізації бромідів імідазолію (Ar = 4-ClC₆H₄, 4-BrC₆H₄, R = Me, Bn) у ацетоні з морфоліном (метод Б) спостерігається утворення бромідів 1-*R*-6,8-діарил-8-гідрокси-7,8-дигідро-1*H*-імідазо[1,2-*a*]піридин-4-ію **3.52** в сумішах з відповідними ароматичними продуктами (схема 3.25). За даними ¹H-ЯМР сигнал протонів групи

$C_{(7)}H_2$ спостерігається при 3.44 м.ч. у вигляді мультиплету чи двох дублетів АВ-спінової системи з $^2J = 17.0$ Гц. При цьому утворення очікуваних спиртів типу **3.53** 5*H*-похідних не відбувається. Вміст продуктів типу **3.52** в сумішах знижується із збільшенням електронегативності замісників у вихідних солях (від 60% для R = Me до 30% для R = Bn). При використанні Et₃N в ацетоні (метод В) вміст гідроксипохідних становить не більше 10-15%. Зміна ж розчинників реакції із ацетону на більш висококиплячий етанол приводить до утворення ароматичних продуктів, а кількість ОН-продуктів різко зменшується.

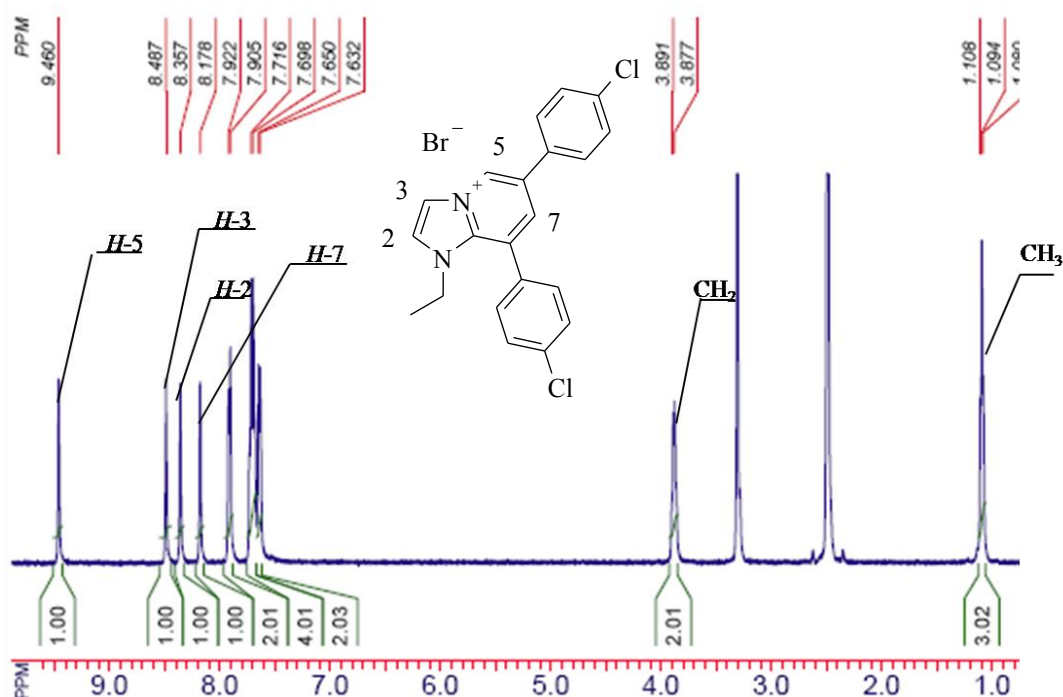


Рис. 3.2. Спектр 1H -ЯМР для сполуки **3.41**.

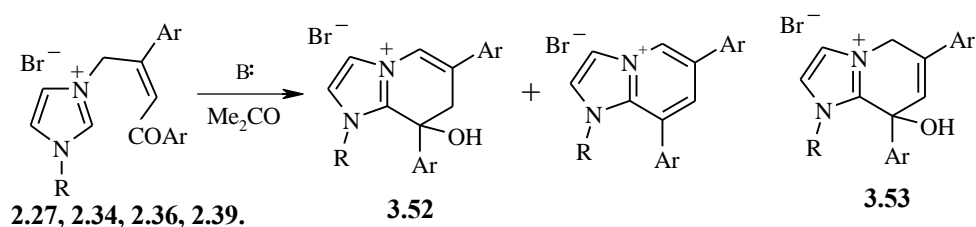


Схема 3.25.

Продуктами реакції циклізації солей **2.40-2.44** з морфоліном в етанолі є броміди 1-*R*-6,8-ди(2-тієніл)-1*H*-імідазо[1,2-*a*]піридин-4-ію (**3.54-3.58**) (схема 3.26). Тоді як речовина **2.42**, що містить β -ціаноетильну групу, легко циклізується тільки при нагріванні в As₂O у продукт **3.56**. Зміна умов циклізації

– розчинника (етанол на ацетон) або основи (морфолін на триетиламін) – також приводить до утворення сумішей продуктів внутрішньомолекулярної конденсації: кротонового типу (**3.54-3.58**) й альдольного типу (**3.52**). Присутність гідроксипохідних **3.52** у суміші продуктів зареєстровано методом ^1H -ЯМР – за наявністю характерних для таких структур сигналів метиленової групи в області 3.61-3.76 м.ч. у вигляді двох дублетів АВ-спінової системи з $^2J = 17.0$ Гц. Аналогічно вищеописаним гідроксипохідних, вони нестійкі й легко втрачають молекулу води.

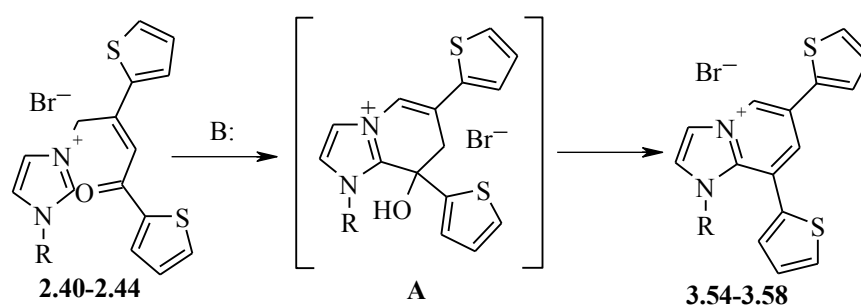


Схема 3.26.

Структуру одержаних сполук **3.54-3.58** визначали за даними їхніх спектрів ІЧ й ^1H -ЯМР, у яких знайдено ряд аналогій зі спектрами відповідних діарилпохідних. Зазвичай це положення найхарактерніших сигналів ароматичних і аліфатичних протонів азолопіридинієвого фрагмента в спектрах ^1H -ЯМР. Остаточним підтвердженням структури циклічних продуктів є дані РСА броміду 1-(2-ціаноетил)-6,8-ди(2-тієніл)-1*H*-імідазо[1,2-*a*]піридин-4-ію **3.56** (рис. 3.3).

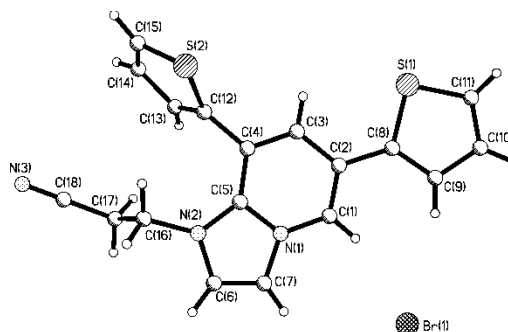


Рис. 3.3. Будова молекули **3.56**.

Кристали сполуки **3.56** – сіль органічного катіона з аніоном броміду (див. табл. 3.3-3.4). Виходячи з аналізу довжин зв'язків біциклічного фрагмента,

можна стверджувати, що позитивний заряд локалізований переважно на атомі N₍₂₎. Про це свідчить альтернування зв'язків С-С у піридиновому циклі (зв'язки C₍₁₎-C₍₂₎ 1.355(3) Å і C₍₃₎-C₍₄₎ 1.369(3) Å значно коротші ніж зв'язки C₍₂₎-C₍₃₎ 1.423(3) Å і C₍₄₎-C₍₅₎ 1.406(3) Å), а також деяке вкорочення зв'язку N₍₂₎-C₍₅₎ до 1.354(2) Å у порівнянні з N₍₂₎-C₍₆₎ 1.376(3) Å. Тіофеновий цикл S₍₁₎..C₍₁₁₎ лежить практично в площині біциклічного фрагмента (торсійний кут C₍₁₎-C₍₂₎-C₍₈₎-C₍₉₎ - 7.4 (3)°). Ціаноетильний замісник має *ap*-конформацію (торсійний кут N₍₂₎-C₍₁₆₎-C₍₁₇₎-C₍₁₈₎ -173.56(19)°), що приводить до сильного обернення тіофенового кільця S₍₂₎..C₍₁₂₎ відносно біциклу (торсійний кут C₍₅₎-C₍₄₎-C₍₁₂₎-C₍₁₃₎ -68.4(3)°) внаслідок стеричних утруднень (вкорочені внутрішньомолекулярні контакти C_(16A)...C₍₁₂₎ 2.57 Å й H_(17A)...C₍₁₃₎ 2.78 Å при сумі вандерваальсових радіусів 2.87 Å [162]). Наслідком значної стеричної напруженості є також помітне відхилення зв'язків C₍₄₎-C₍₁₂₎ і N₍₂₎-C₍₁₆₎ від площини біциклу (торсійні кути N₍₁₎-C₍₅₎-C₍₄₎-C₍₁₂₎ 168.59(18)°, N₍₁₎-C₍₅₎-N₍₂₎-C₍₁₆₎ 174.04(16)°). У кристалі аніон бромиду зв'язаний з катіонами серією аттрактивних вкорочених міжмолекулярних контактів Br₍₁₎...H₍₁₎ 2.66 Å, Br₍₁₎...H₍₉₎ 3.04 Å, Br₍₁₎...H₍₆₎ [1-x, 0.5+y, 1.5-z] 2.92 Å, Br₍₁₎...H₍₁₃₎ [x, 0.5-y, 0.5+z] 2.90 Å й Br₍₁₎...H_(17B) [1-x, 0.5+y, 1.5-z] 2.74 Å (сума вандерваальсових радіусів 3.13 Å).

Таблиця 3.3.

Координати ($\times 10^4$) і еквівалентні ізотропні параметри ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) неводневих атомів в структурі 3.56

Атом	<i>x/a</i> (σ)	<i>y/b</i> (σ)	<i>z/c</i> (σ)	<i>U</i> _{рівн.}	Атом	<i>x/a</i> (σ)	<i>y/b</i> (σ)	<i>z/c</i> (σ)	<i>U</i> _{рівн.}
Br ₍₁₎	3931(1)	4303(1)	6998(1)	50(1)	C ₍₇₎	1766(1)	1314(1)	4686(3)	38(1)
S ₍₁₎	1188(1)	-887(1)	5627(1)	65(1)	C ₍₈₎	2037(1)	2215(1)	4960(2)	34(1)
S ₍₂₎	569(1)	2903(1)	3472(1)	56(1)	C ₍₉₎	2805(1)	2355(1)	5665(2)	36(1)
N ₍₁₎	3271(1)	1636(1)	6205(2)	33(1)	C ₍₁₀₎	1523(1)	3006(1)	4523(3)	41(1)
N ₍₂₎	3607(1)	250(1)	6811(2)	38(1)	C ₍₁₁₎	1698(1)	3890(1)	4921(3)	48(1)
N ₍₃₎	3942(2)	-2929(2)	6110(4)	95(1)	C ₍₁₂₎	1042(2)	4462(2)	4370(4)	67(1)
C ₍₁₎	1303(2)	-1804(2)	4271(4)	67(1)	C ₍₁₃₎	405(2)	4027(2)	3587(4)	67(1)
C ₍₂₎	1902(2)	-1692(2)	3138(4)	63(1)	C ₍₁₄₎	4049(1)	1642(1)	7010(3)	41(1)
C ₍₃₎	2295(1)	-852(1)	3311(3)	50(1)	C ₍₁₅₎	4245(1)	797(1)	7389(3)	42(1)
C ₍₄₎	1978(1)	-332(1)	4643(3)	42(1)	C ₍₁₆₎	3596(1)	-724(1)	7135(3)	45(1)
C ₍₅₎	2240(1)	587(1)	5169(3)	36(1)	C ₍₁₇₎	4096(1)	-1212(1)	5751(3)	49(1)
C ₍₆₎	3005(1)	767(1)	6038(2)	33(1)	C ₍₁₈₎	4012(2)	-2175(1)	5937(4)	61(1)

Таблиця 3.4.

Деякі валентні, двогранні кути і довжини зв'язків молекули **3.56**.

Кут	ω , град.	Кут	ϕ , град.	Зв'язок	l , нм
C ₍₁₎ N ₍₁₎ C ₍₅₎	122.82(16)	C ₍₁₎ -C ₍₂₎ -C ₍₈₎ -C ₍₉₎	-7.4(3)	N ₍₁₎ -C ₍₁₎	1.363(2)
C ₍₁₎ N ₍₁₎ C ₍₇₎	127.85(16)	C ₍₁₎ -C ₍₂₎ -C ₍₈₎ -S ₍₁₎	175.2(2)	N ₍₁₎ -C ₍₅₎	1.367(2)
C ₍₅₎ N ₍₁₎ C ₍₇₎	109.32(16)	C ₍₃₎ -C ₍₄₎ -C ₍₁₂₎ -C ₍₁₃₎	106.2(2)	N ₍₁₎ -C ₍₇₎	1.380(2)
C ₍₅₎ N ₍₂₎ C ₍₆₎	108.83(16)	C ₍₃₎ -C ₍₄₎ -C ₍₁₂₎ -S ₍₂₎	-71.9(2)	N ₍₂₎ -C ₍₅₎	1.354(2)
C ₍₃₎ C ₍₄₎ C ₍₅₎	116.83(17)	C ₍₅₎ -N ₍₂₎ -C ₍₁₆₎ -C ₍₁₇₎	104.5(2)	N ₍₂₎ -C ₍₆₎	1.376(3)
N ₍₂₎ C ₍₅₎ N ₍₁₎	105.93(16)	C ₍₆₎ -N ₍₂₎ -C ₍₁₆₎ -C ₍₁₇₎	-80.1(2)	C ₍₁₎ -C ₍₂₎	1.355(3)
N ₍₂₎ C ₍₅₎ C ₍₄₎	134.36(18)	N ₍₂₎ -C ₍₁₆₎ -C ₍₁₇₎ -C ₍₁₈₎	-173.6(2)	C ₍₂₎ -C ₍₃₎	1.423(3)
N ₍₁₎ C ₍₅₎ C ₍₄₎	119.71(16)			C ₍₂₎ -C ₍₈₎	1.474(3)
C ₍₅₎ C ₍₄₎ C ₍₁₂₎	122.42(17)			C ₍₃₎ -C ₍₄₎	1.369(3)
C ₍₁₎ C ₍₂₎ C ₍₃₎	118.50(17)			C ₍₄₎ -C ₍₅₎	1.406(3)
C ₍₂₎ C ₍₁₎ N ₍₁₎	119.35(17)			C ₍₄₎ -C ₍₁₂₎	1.478(3)
C ₍₇₎ C ₍₆₎ N ₍₂₎	108.84(18)			C ₍₆₎ -C ₍₇₎	1.324(3)
C ₍₆₎ C ₍₇₎ N ₍₁₎	107.02(17)				

При нагріванні солей **2.45-2.50** в етанолі в присутності K₂CO₃ відбувається внутрішньомолекулярна циклізація з утворенням бромідів 1,6,8-триметил-1*H*-імідазо[1,2-*a*]піридин-4-ію (**3.59**), 1-*R*-8-метил-1*H*-імідазо[1,2-*a*]піридин-4-ію (**3.60-3.61**) та 6,8-дипрет-бутил-1-*R*-1*H*-імідазо[1,2-*a*]піридин-4-ію (**3.62-3.63**) (схема 3.27) [163]. Для аліфатичних четвертинних солей ця методика виявилася найбільш оптимальною, тому що використання інших основ (Et₃N, морфолін, MeONa) приводить до цільових продуктів з меншим виходом або до утворення сумішей, що складаються з вихідного, ароматичного та гідроксипохідного імідазо[1,2-*a*]піридину. На відміну від ароматичних солей імідазолію сполуку **2.50**, що містить β -ціаноетильну групу не вдалось циклізувати за жодних умов (Ac₂O, Et₃N, морфолін, піридин) у продукт **3.64**. Вихідні сполуки **2.45-2.47** не було виділено в чистому виді, оскільки реакційна суміш містить, крім четвертинних солей, також і продукти їх подальшої циклізації. На відміну від **2.48-2.45**, які є безбарвними кристалічними солями, речовини **2.45-2.47** є рідинами. Для даного випадку реакції циклізації аліфатичних представників аналогу γ -бромдипнона будова та склад вихідних бромідів імідазолію (**2.45-2.47**) не є визначальним фактором, оскільки кінцеві циклічні продукти утворюються з високими виходами, що дало можливість провести однореакторний синтез цільових продуктів.

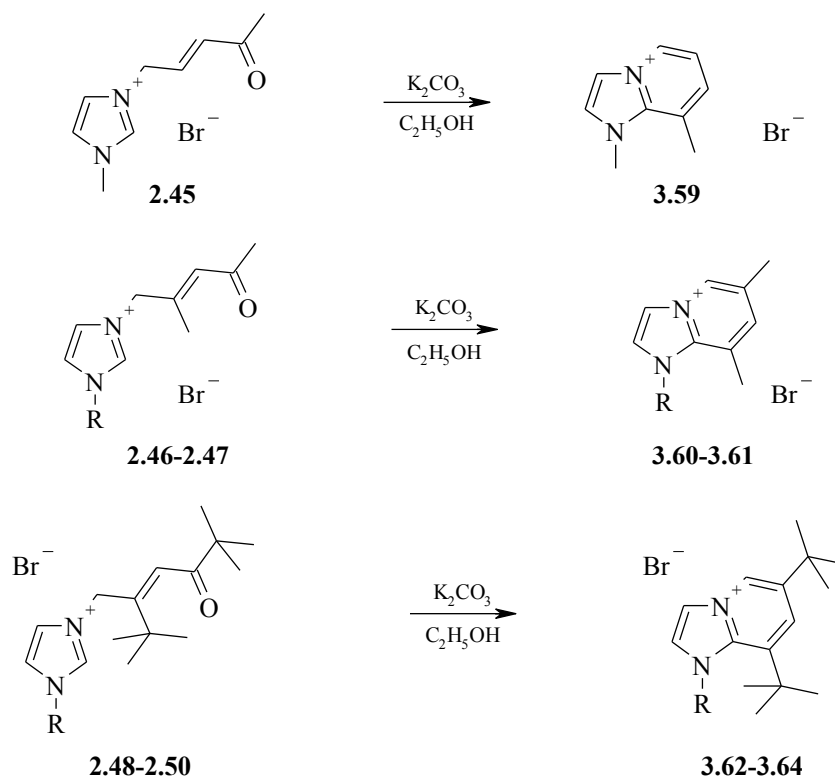
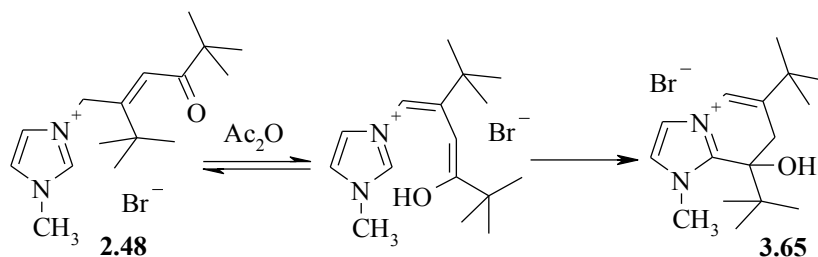


Схема 3.27.

Будова продуктів циклізації **3.59-3.63** встановлена за даними спектрів ІЧ й ^1H -ЯМР, у яких спостерігається ряд аналогій зі спектрами відповідних бромідів діарилазоло[а]піридинію. Характерною ознакою спектрів ^1H -ЯМР є сигнали протонів імідазо[1,2-*a*]піридину, розташованих у слабкому полі, але більш зсунутих (близько 1 м.ч.) у сильне поле в порівнянні з ароматичними аналогами. Аналіз спектрів дає сигнали *H*-5 в області 8.63-8.92 м.ч., *H*-3 при 8.31-8.51 м.ч., *H*-2 при 8.03-8.29 м.ч. та *H*-7 при 7.64-7.95 м.ч.

Згідноотриманимранішеданих, меншастійкістьдо нагрівання в присутностіосновхарактернасолямм8-гідрокси-1-алкіл-7,8-дигідро-1*H*-імідазо[1,2-*a*]піридин-4-ію. Тому була випробувана нова методика циклізації солей азолію при нагріванні в As_2O_3 . І, дійсно, у цих умовах сіль **2.48** циклізується в бромід 6,8-дипрет-бутил-8-гідрокси-1-метил-7,8-дигідро-1*H*-імідазо[1,2-*a*]піридин-4-ію (**3.65**) (схема 3.28). Проте, виділити в чистому вигляді сполуку **3.65** не вдалося в силу її термічної нестабільності: залежно від тривалості нагрівання в реакційній суміші також присутні вихідна четвертинна сіль й/або продукт дегідратації, вміст якого збільшується при спробі перекристалізації.

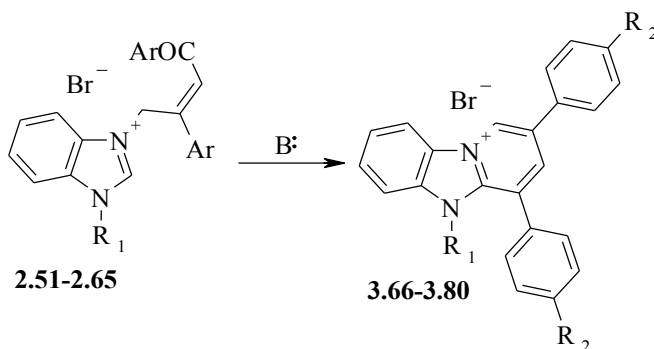
Механізмциклізації в цихумовах, мабуть, включає стадію утворення дієнолу, щой визначає структуру продукту реакції як 7,8-дигідропохідного.



Підтвердження структури гідроксипродукту **3.65** зроблено згідно даних спектра ^1H -ЯМР, за характерними для конденсованих солей сигналами: метиленового протона в області резонансу ароматичних протонів (с, 6.70 м.ч., Н-5) і метиленової групи в сильному полі $\delta < 4.0$ м.ч. (д.д., 2.90 м.ч., $^2J = 15.0$ Гц, $\text{C}_{(7)}\text{H}_2$). Подібні соля типу **3.52** сполука **3.65** при нагріванні ($\text{K}_2\text{CO}_3/\text{EtOH}$) легко перетворюється у відповідний бромід **3.62**.

3.1.3. Піридо[1,2-*a*]бензімідазоли

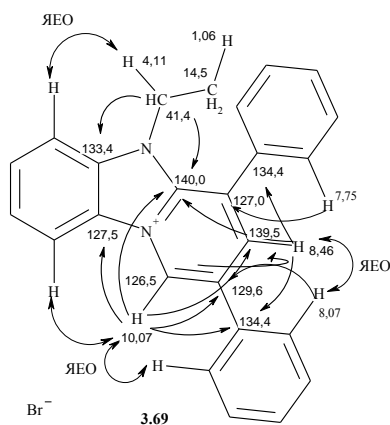
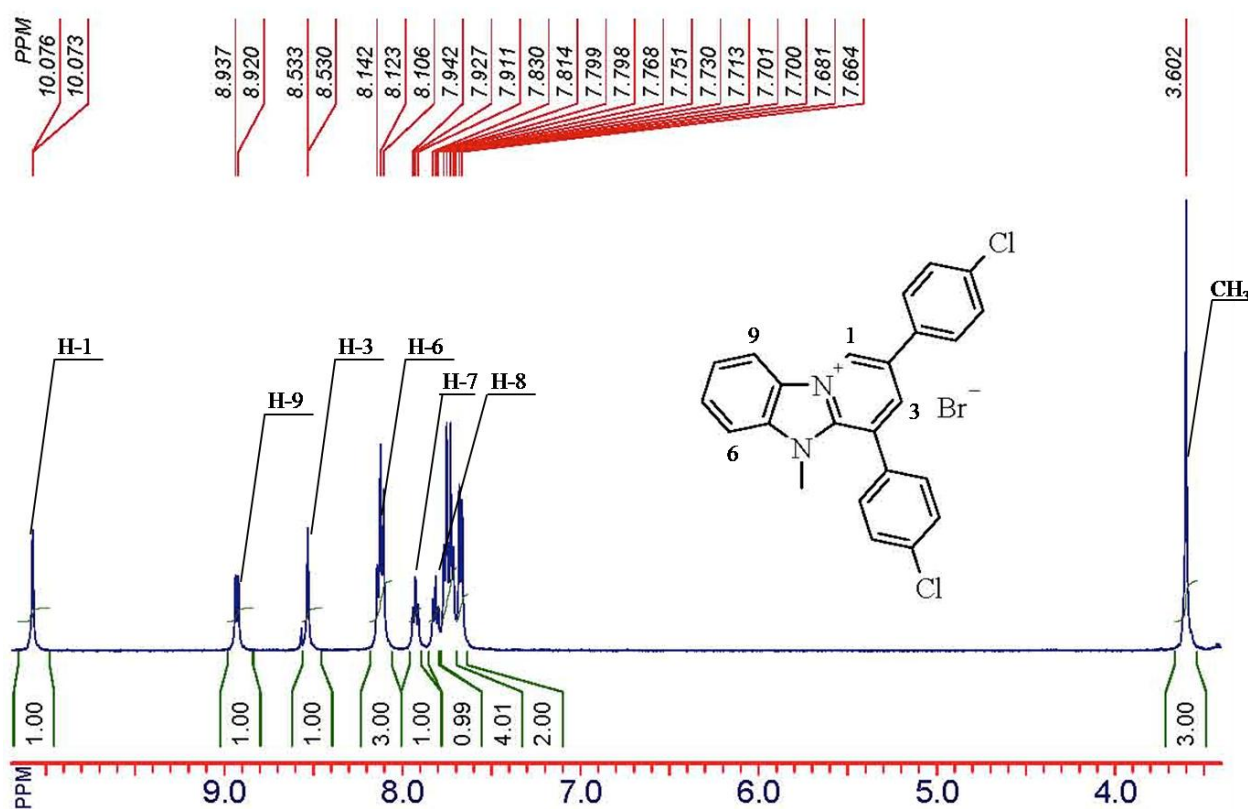
Аналогічно синтезу солей імідазо[1,2-*a*]піридинію при нагріванні етанольного розчину бромідів бензімідазолію **2.51-2.65** з морфоліном було отримано броміди 5-*R*-2,4-діарил-5*H*-піридо[1,2-*a*]бензімідазол-10-ію (**3.66-3.80**) з високими виходами (див. табл. 3.5) (схема 3.29) [164].



Виходи і температури топлення бромідів піридо[1,2-*a*]бензімідазолію **3.66-3.110**.

Продукт	R ₁	R ₂	Вихід, (%)	Т. пл., °С
3.66	CH ₃	H	79	292-294
3.67	C ₂ H ₅	H	72	310-311
3.68	CH ₂ CH ₂ CN	H	84	274-276
3.69	CH ₂ Ph	H	89	235-237
3.70	Ph	H	83	361-362
3.71	CH ₃	OCH ₃	91	268-271
3.72	CH ₂ CH ₂ CN	OCH ₃	87	210-212
3.73	CH ₂ Ph	OCH ₃	82	251-253
3.74	CH ₃	Cl	88	305-307
3.75	C ₂ H ₅	Cl	81	299-301
3.76	CH ₂ CH ₂ CN	Cl	83	360-362
3.77	CH ₂ Ph	Cl	87	264-266
3.78	Ph	Cl	79	352-354
3.79	CH ₃	Br	91	289-291
3.80	CH ₂ Ph	Br	86	252-254
3.105	CH ₃	2-тієніл	87	269-271
3.106	CH ₂ CH ₂ CN	2-тієніл	79	306-308
3.107	CH ₂ Ph	2-тієніл	80	243-245
3.108	CH ₃	CH ₃	51	310-312
3.109	CH ₃	t-Bu	87	315-317
3.110	CH ₂ Ph	t-Bu	84	294-296

Будову циклічних продуктів було підтверджено спектрами ІЧ, що не містили смуги в області валентних коливань карбонільної групи та ¹Н-ЯМР. Для віднесення сигналів спектрів ¹Н-ЯМР були застосовані методи гомоядерної (COSY) і гетероядерної (HMQC і HMBC) двовимірної кореляційної спектроскопії на прикладі сполуки **3.67** (рис. 3.4) (див. табл. 3.6). Особливістю спектрів ¹Н-ЯМР сполук **3.66-3.80** є однопротонні синглети зсунуті в слабке поле при 9.98-10.19 м.ч. віднесені до протону *H*-1 та при 8.37-8.58 м.ч. до протону *H*-3 піридинового циклу. Однопротонні дублети протонів бензімідазольного фрагмента знаходяться в області 8.90-9.13 м.ч. віднесені до *H*-9 та при 7.96-8.18 м.ч. до *H*-6. Однопротонні триплети протонів *H*-7 та *H*-8 часто попадають у область інших ароматичних протонів, що ускладнює точне віднесення, проте у деяких випадках було встановлено сигнали *H*-7 при 7.87-7.95 м.ч. та *H*-8 при 7.79-7.87 м.ч (рис. 3.5).

Рис.3.4. Кореляції ЯМР¹H-¹³C для сполуки **3.67**.Рис. 3.5. Спектр ¹H-ЯМР для сполуки **3.74**.

При проведенні реакції циклізації солей бензімідазолію **2.51-2.65** в ацетоні можна одержати недегідратовані продукти або їх суміші з кінцевими продуктами. Так нагрівання **2.51** з Et₃N в ацетоні приводить до 4-гідрокси-5-метил-2,4-дифеніл-4,5-дигідро-1*H*-піrido[1,2-*a*]бензімідазол-10-ію **3.81**(схема3.30). Аналогічний продукт **3.82** було отримано при циклізації солі **2.53**.

Проте солі 1-етил- (**2.52**)та 1-фенілбензімідазолію (**2.55**) утворюють ароматичні солі **3.67** та **3.70** відповідно. Решта солей бензімідазолію при

циклізації приводили до суміші продуктів реакції (згідно даних ^1H -ЯМР), склад якої залежав від природи замісників в бензенових циклах залишку дипнонового фрагмента та замісників при $\text{N}_{(1)}$ в бензімідазолі. Так, броміди 1-метилбензімідазолію (**2.56**, **2.59** та **2.64**) утворювали суміші, які на 50% містили ОН-продукту (**3.84**, **3.86** та **3.88**), а в продукті циклізації броміду 1-бензилбензімідазолію **2.54** вміст продукту **3.83** складав 70% (схема 3.31).

Таблиця 3.6.

Результати експериментів з гетероядерної кореляції (HMBC та HMQC).

^1H -ЯМР	HMQC	HMBC
10.07	126.53	140.0, 139.5, 134.42, 129.57, 127.46
9.01	115.6	133.39, 130.33
8.46	139.5	140.0, 134.42, 126.53
8.15	113.4	127.46, 125.67
8.07	128.15	129.96, 129.57, 128.15
7.91	130.52	133.39, 115.6
7.80	125.67	127.46, 113.4
7.75	130.33	130.48, 130.34, 127.06
7.66	129.45, 130.52	134.42, 130.33, 129.57
7.57	129.96	134.42, 129.96, 128.15
7.50	129.57	128.15
4.11	41.42	140.0, 133.39, 14.51
1.06	14.51	41.42

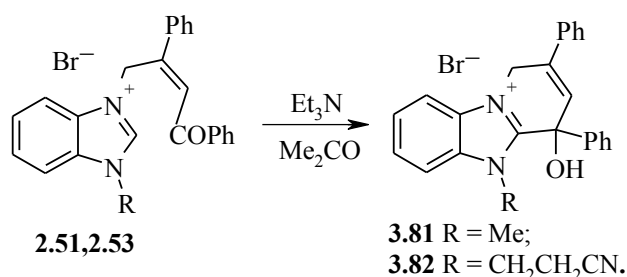


Схема 3.30.

Ідентифікація одержаних сумішей продуктів була актуальним, тому що це дозволило б краще зрозуміти механізм перебігу реакції. Одним з найперших гідроксипродуктів, який вдалось нам виділити в індивідуальному виді був вищезгаданий **3.81**. В ІЧ спектрі в області валентних коливань груп типу NH, OH спостерігається смуга при 3400 cm^{-1} , тоді як характерна смуга для солі **2.51** C=O групи при 1670 cm^{-1} відсутня. З даних хроматомас-спектрометрії ($[\lambda_{353.0}$

[M-Br]⁺(60)) одержали молекулярну масу продукту. У спектрі ¹H-ЯМР (ДМСО-*d*₆) в області 5.81 м. ч. спостерігаються два дублети з КССВ 18.5 Гц – характерною для спін-спінової взаємодії гемінальних протонів та однопротонний синглет при 6.45 м.ч. В спектрі зареєстрованому у суміші ДМСО-*d*₆-CCl₄ в області поглинання ароматичних протонів (7.76 м.ч.), спостерігається уширений синглет, який зникає при додаванні D₂O. Остаточне підтвердження будови сполуки **3.81** було одержано на основі даних спектру ¹³C-ЯМР. Для віднесення сигналів у складній системі ароматичних протонів та сигналів карбону були застосовані методи гомоядерної (COSY) і гетероядерної (HMQC і HMBC) двовимірної кореляційної спектроскопії (рис.3.6), а для з'ясування просторової близькості окремих протонів виміряний спектр NOESY (див. табл. 3.8). Так, за даними спектру NOESY було підтверджено наявність гідрокси групи в молекулі: від'ємна величина ЯЕО для сигналів протонів води та ОН-групи, що вказує на обмінний процес.

У суміші продуктів циклізації (згідно даним ¹H-ЯМР) було знайдено сполуку невідомої будови, яка була присутня в сумішах продуктах циклізації бромідів 1-бензилбензімідазолію (**2.62** та **2.65**). Основним компонентом суміші у цьому випадку є броміди піридо[1,2-*a*]бензімідазолію **3.77** та **3.80** відповідно, а вміст побічних продуктів складав близько 30%. Присутність невідомої сполуки визначили за характерними сигналами в спектрі ¹H-ЯМР: в області 3.50-3.54 м.ч. присутній двопротонний уширений мультиплет чи два дублета АВ-спінової системи, який є сигналом метиленової групи з ²J = 17.0 Гц. Присутність такого сигналу в більш сильному полі ніж для сполуки **3.81** (C₍₁₎H₂ 5.67-5.83 м.ч.), а сигнал метиногого протона в області 8.32-8.54 м.ч. – в слабкому полі в порівнянні з **3.81** (H-7 6.33–6.52 м. ч.) дало змогу ідентифікувати продукти та встановити будову як броміди 4-гідрокси-5-*R*-2,4-діарил-4,5-дигідро-3*H*-піридо[1,2-*a*]бензімідазол-10-ію (**3.90-3.96**).

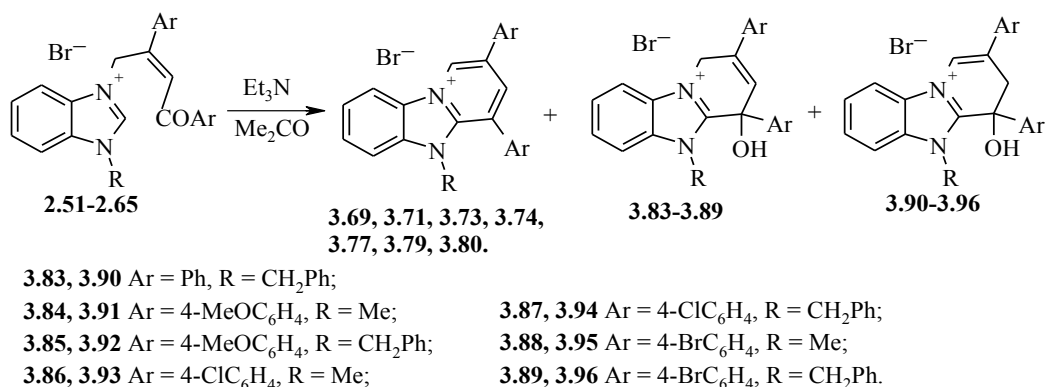


Схема 3.31.

Проведення реакції циклізації з морфоліном в ацетоні (метод Б) солей 1-метилбензімідазолію (**2.51** та **2.56**) і 1-бензилбензімідазолію (**2.54**, **2.58**, **2.62** та **2.65**) приводить до відповідних ароматичних продуктів (див. табл. 3.7). При чому циклізація броміду 1-метилбензімідазолію **2.59** утворює суміш, яка складається з продукту **3.74** 30% та сполуки **3.93**, останній гідрокси продукт для випадку реакції броміду 1-метилбензімідазолію **2.64** виявився основним продуктом (**3.95**) (схема 3.32).

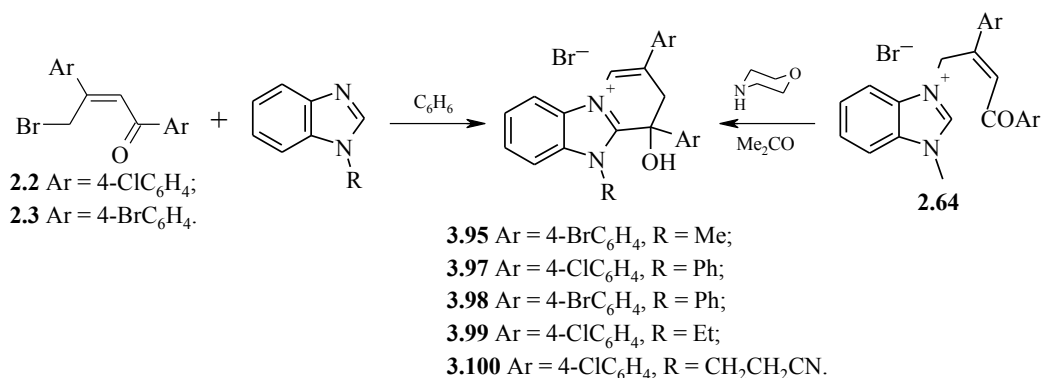


Схема 3.32.

При алкілуванні γ -бромдипнонів **2.2-2.3** 1-фенілбензімідазолом взятим в надлишку в бензені при нагріванні 50-60°C отримали циклічні продукти **3.97-3.98** (схема 3.32). Слід відзначити, що утворення циклічного продукту відбувається вже на стадії виділення четвертинної солі (до 8-10% в сирому продукті, згідно даним ¹H-ЯМР). Раніше згаданий продукт **2.60** одержаний за реакцією **2.2** з 2-етилбензімідазолом при довготривалому витримуванні реагентів за кімнатної температури в розчині бензену насправді виявився ОН-похідною **3.99**. Аналогічно продукт **2.61** одержаний з 1-(2-

ціаноетил)бензімідазолу виявився результатом циклізації, виділено ОН-похідною **3.100**. Подальше нагрівання гідроксисполук**3.97-3.100** в присутності основи приводить до відповідних очікуваних дегідратованих продуктів.

Таблиця 3.7

Результати реакцій циклізації солей**2.51-2.65**.

Речовина		Основа	Умови реакції (метод)	Результат реакції	
R = Me	2.51 Ar = Ph	Et ₃ N	В	3.81	
		Морфолін	Б	3.66	
	2.56 Ar=4-MeOC ₆ H ₄	Et ₃ N	В	3.84 + 3.91 (1.5 : 1)	
		Морфолін	Б	3.71	
	2.59 Ar = 4-ClC ₆ H ₄	Et ₃ N	В	3.86 + 3.93 (1 : 1.3)	
		Морфолін	Б	3.93 + 3.74 (2 : 1)	
		Морфолін	А	3.74	
	2.64 Ar = 4-BrC ₆ H ₄	Et ₃ N	В	3.88 + 3.95 (1 : 1)	
		Морфолін	Б	3.95	
		Морфолін	А	3.79	
	R = CH ₂ Ph	2.54 Ar = Ph	Et ₃ N	В	3.83 + 3.90 (2 : 1)
			Et ₃ N	Ацетон, 3.5 год.	3.83 + 3.69 (1 : 1.4)
Морфолін			Б	3.69	
2.58 Ar=4-MeOC ₆ H ₄		Et ₃ N	В	3.85 + 3.92 + 3.73 (1:1:1)	
		Морфолін	Б	3.73	
2.62 Ar = 4-ClC ₆ H ₄		Et ₃ N	В	3.87 + 3.94 + 3.77 (1.3:1:4)	
		Морфолін	Б	3.77	
2.65 Ar = 4-BrC ₆ H ₄		Et ₃ N	В	3.89 + 3.96 + 3.80 (1.8:1:6)	
	Морфолін	Б	3.80		
R = Ph	2.55 Ar = Ph	Et ₃ N	В	3.70	
	2.63 Ar = 4-ClC ₆ H ₄	Et ₃ N	В	3.78	

Тобто можна стверджувати, що природа замісників в бензенових циклах і при атомі N₍₁₎ в солях бензімідазолію впливає на швидкість їх циклізації. Із зростанням електронегативності замісників швидкість перебігу реакції зростає. Для доведення будови сполуки **3.95** були вивчені спектри ІЧ, ¹H-ЯМР, ¹³C-ЯМР та його двовимірні спектри НМРС, НМВС і NOESY(рис.3.6). Знайдені в спектрах НМВС і NOESY кореляції (див. табл. 3.8) свідчать про присутність сигналів метиленової групи при 3.54 м.ч. і метинового протону при 8.53 м.ч. піридинового фрагмента циклічної системи. На присутність в структурі ОН-групи вказує наявність сигналу при 7.73 м.ч., який обмінюється в присутності

D_2O і смуги в області 3166 см^{-1} в ІЧ спектрі. Крім того, наявність групи OH в молекулі підтверджують і дані спектру 2D NOESY, оскільки спостерігається негативне значення ЯЕО для сигналів води і протона при 7.73 м.ч. , що вказує на протікання процесу обміну (аналогічно речовині **3.81**). Основна відмінність кореляційної картини для ізомерних структур **3.81** і **3.95** знаходиться в кореляціях протонів метиленової групи. У випадку $1H$ -ізомера в (**3.81**) спектрах НМВСприсутній крос-пік з координатою 130.7 м.ч. , який відповідає четвертинному атому $C_{(9a)}$ бензімідазольного фрагмента. А в спектрі $3H$ -ізомера (**3.95**) крос-пік з координатою 71.8 м.ч. четвертинного атома $C_{(4)}$ піридинового фрагмента зв'язаний з групою OH .

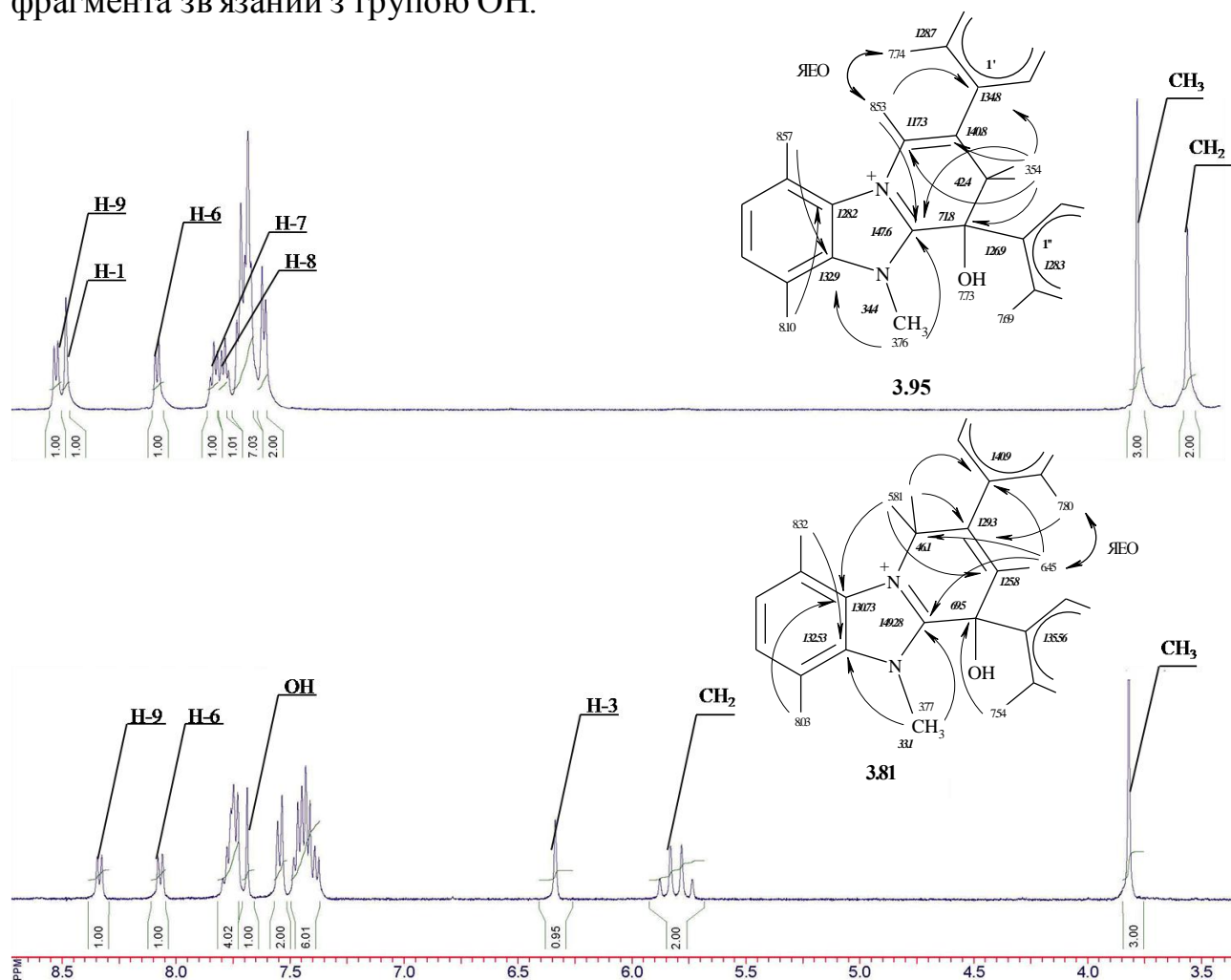


Рис.3.6.Спектр 1H -ЯМР та кореляції ЯМР 1H - ^{13}C для сполук**3.81** та **3.95**.

Розглянуті закономірності реакцій циклізації можна пояснити здатністю четвертинних солей азолію утворювати ілідні структури в присутності основ з участю як циклічного (структура **3.101**) так і ациклічного (структура **3.102**)

аніонного фрагмента молекули (схема 3.33) [165,166]. Участь проміжної структури **3.103** реалізується в реакціях утворення індолізинів при взаємодії солей 1-(4-оксо-2,4-дифеніл-2-бутеніл)піридинію з основами [90,167], а також в синтезі піроло[1,2-*a*]бензімідазолу [168, 169, 170].

Таблиця 3.8

Результати експериментів ЯМР.

3.81			3.95		
¹ H-ЯМР	HMQC	HMBC	¹ H-ЯМР	NOESY	HMBC
8.32	–	132.53, 128.09	8.57	7.80	132.9, 128.2
8.03	114.0	130.72, 127.45	8.53	7.73	147.6, 134.9, 129.0 126.9, 42.4
7.08	–	130.72, 115.0, 114.0	8.10	7.84	129.0, 128.1
7.54	129.73	129.6, 126.2, 69.51	7.84	8.10, 7.80	132.9, 123.0
7.49	–	149.28, 132.53, 129.73, 126.28, 115.0	7.80	8.57, 7.84	129.0, 123.1
7.45	–	149.28, 140.9, 129.73, 126.48	7.73	3.54	128.7, 126.9, 123.0
7.39	–	149.28, 140.9, 135.56, 46.11	7.69	7.62	140.8
6.45	125.84	–	7.68	–	134.9, 132.4
5.81	46.11	149.28, 140.9, 130.73, 129.3, 125.84	7.62	7.69, 3.54	128.3, 123.1, 71.8
3.77	33.06	149.28, 132.53	3.76	–	147.6, 132.9
			3.54	7.73, 7.62	147.6, 140.8, 134.9, 126.9, 117.3, 71.8

В нашому випадку, очевидно, перетворення солей **2.51-2.65** в броміди **3.81-3.89** включає стадію утворення структури **3.101** (шлях А). Сполуки **3.81-3.89** можуть перетворюватись в ізомерні продукти **3.90-3.100** в результаті таутомерного переносу атому водню. Проте такий шлях виглядає малоімовірним, тому що нагрівання ОН-продуктів в ацетоні з морфоліном (в умовах, коли спостерігалось утворення ізомерних **3.90-3.100**) приводить до ароматичних продуктів **3.66-3.80**. Крім того, броміди **3.90-3.100** менш стійкі до нагрівання ніж аналогічні солі **3.81-3.89**: довготривале нагрівання (2-2.5 год.) сумішеш сполук **3.83 + 3.90** (2:1, одержаного із солі **2.54**, метод В) в ацетоні з Et₃N приводить до утворення суміші продуктів **3.83 + 3.69** (1:1.4). Очевидно механізм перетворення солей **2.51-2.65** в **3.90-3.100** включає стадію утворення проміжної структури **3.103** (шлях Б). При використанні більш сильної основи

(морфолін) зростає доля структур типу **3.102** і **3.103** в продуктах взаємодії солей з основою. Наступна атака аніонного центру $C_{(3)}^-$ по метиленовій групі $C_{(2)}H$ завершається при нагріванні відщепленням протону і утворенням продукту **3.104**.

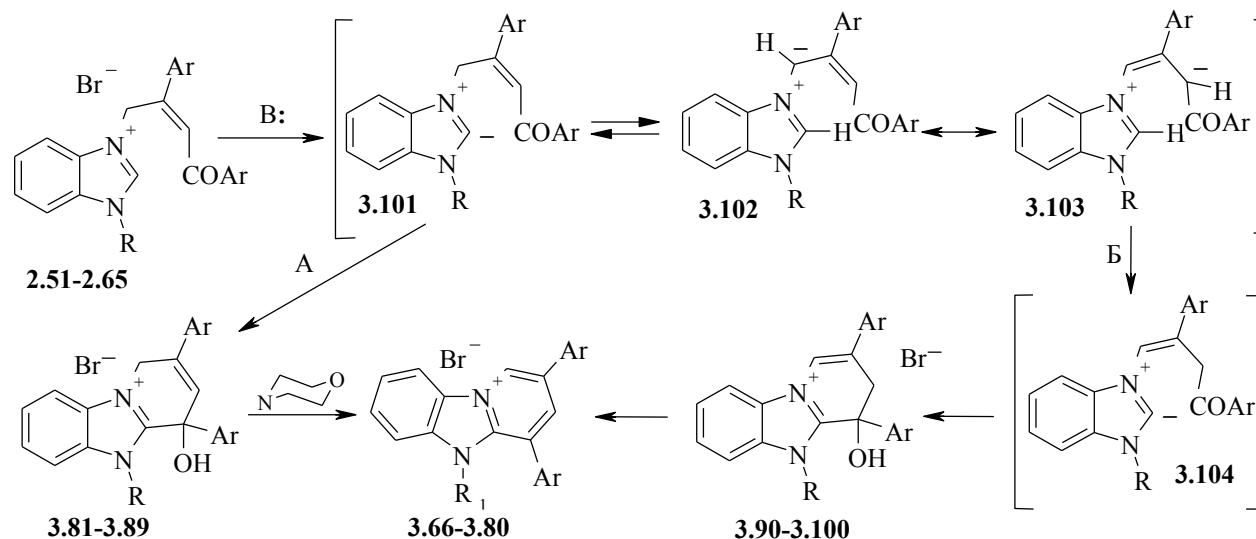


Схема 3.33.

Залежність вмісту ОН-сполук **3.90-3.100**, що спостерігались у продуктах реакції від природи замісників в четвертинних солях азолію, підтверджує правильність запропонованої схеми утворення таутомерних гідроксисполук. Збільшення електронегативності замісників в бензенових циклах дипнонового фрагмента сприяє утворенню структур типу **3.102** і реалізації шляху Б, як для солей бензімідазолію, так і для солей імідазолію. Можливість протікання реакції шляхом А визначається властивостями азольного фрагмента: при збільшенні електронегативності замісників при атомі $N_{(1)}$ збільшується кислотність протону Н-2 і відповідно збільшується ймовірність утворення структури **3.101**. Через це кількість сполук типу **3.90-3.100** та **3.52** в сумішах продуктів перетворення бромідів бензімідазолію і імідазолію знижується.

Варто зазначити загальну тенденцію для гідроксипохідних імідазо[1,2-а]піридинію і піридо[1,2-а]бензімідазолію, виражену в пониженні їх стійкості із збільшенням акцепторних властивостей замісників незалежно від їх розташування. При цьому більша стійкість похідних 4-гідроксипіридо[1,2-а]бензімідазолію в порівнянні з похідними імідазо[1,2-а]піридинію зумовлена

ймовірно відомим ефектом [171] зменшення різниці в енергії утворення дигідропохідних при переході від біциклічних до трициклічних ароматичних систем. У випадку 8-гідроксипохідних імідазо[1,2-а]піридинію відносна стійкість гідроксисполук збільшується за рахунок ефекту збільшення ланцюга супряження в молекулі, що дозволяє зареєструвати їх утворення та виділити в чистому виді.

Аналогічно ароматичним похідним циклізація солей **2.66-2.68** при нагріванні їх з морфоліном в етанолі приводить до бромідів 5-*R*-2,4-ди(2-тієніл)-5*H*-піридо[1,2-*a*]бензімідазол-10-ію (**3.105-3.107**) з високими виходами (схема 3.34).

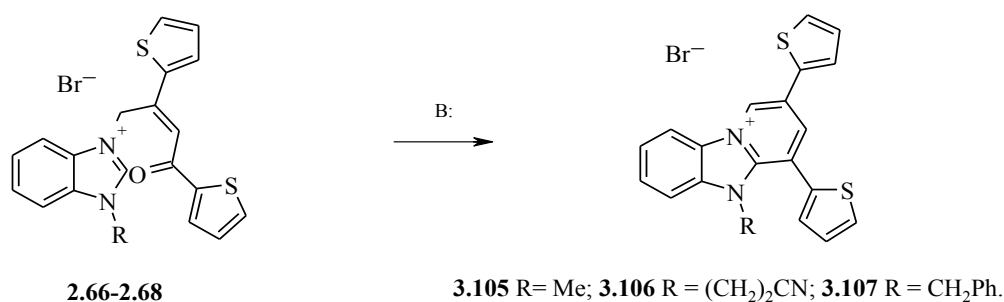


Схема 3.34.

Циклізація **2.69** в системі EtOH/K₂CO₃ приводить до продукту 2,4,5-триметил-5*H*-піридо[1,2-*a*]бензімідазол-10-ію **3.108** (схема 3.35). Як і для імідазопіридинових продуктів (**3.59-3.61**) мизапропонували одностадійний синтез циклічного продукту із вихідного бромкетону та 1-метилбензімідазолу.

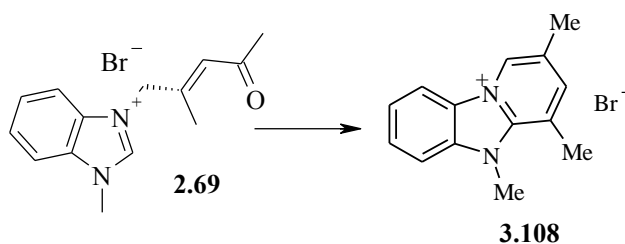


Схема 3.35.

При нагріванні етанольних розчинів солей **2.70-2.71** в присутності K₂CO₃ відбувається внутрішньомолекулярна циклізація з утворенням бромідів 2,4-дипрет-бутил-5-метил-5*H*-піридо[1,2-*a*]бензімідазол-10-ію (**3.109-3.110**) (схема 3.36). Натомість з речовини **2.72** через присутність у молекулі β-ціаноетильної

групи не вдалось отримати очікуваний **3.111**, тому що одержували складні суміші продуктів. Будова продуктів циклізації – сполук **3.105-3.110** встановлено заданими спектрами $^1\text{H-NMR}$, яким притаманні аналогічні характерні смуги поглинання із спектрами відповідних бромідів діарилазола[а]піридинів.

Раніше, наприклад чотвертинних азолієвих солей γ -бромдипнону, було показано, що будова недегідратованих продуктів їхньої циклізації визначається механізмом реакції, а саме – будовою ілїду, генерованого під дією основ. Одним з вирішальних факторів при цьому виявилася природа основи: у присутності відносно слабкої основи (Et_3N) переважно утворюється ілід **3.101**, а в присутності більш сильних основ (морфолін, MeONa) – ілїди **3.103** та **3.104**. Ті ж закономірності спостерігаються і для чотвертинних солей **2.70-2.71**.

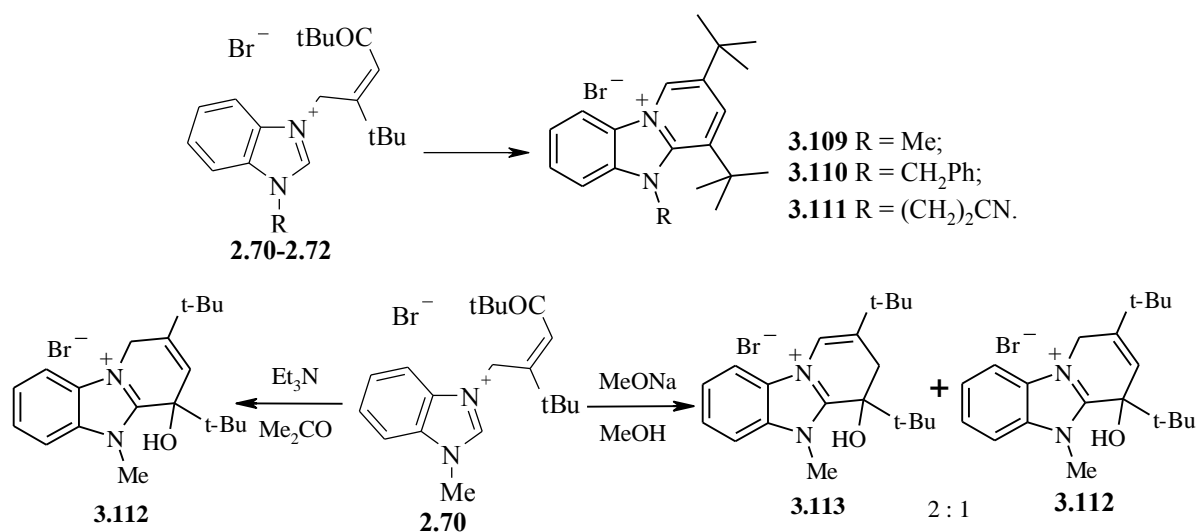


Схема 3.36.

Так, при нагріванні солі **2.70** із Et_3N в ацетоні отримано бромід 2,4-дипрет-бутил-4-гідрокси-5-метил-4,5-дигідро-1*H*-піридо[1,2-*a*]бензімідазол-10-ію (**3.112**) у чистому вигляді. А в присутності MeONa (MeOH , 0-5°C) утворюється суміш (**3.112** + **3.113**, 1:2), основний компонент якої – бромід 2,4-дипрет-бутил-4-гідрокси-5-метил-4,5-дигідро-3*H*-піридо[1,2-*a*]бензімідазол-10-ію (**3.113**) – продукт циклізації ілїду типу **3.104**.

Ізомери **3.112** й **3.113** легко ідентифікуються заданими спектрами $^1\text{H-NMR}$.

У спектрі сполуки **3.112** сигнали метиленової групи $C_{(1)}H_2$ спостерігаються у вигляді АВ-спінової системи (д, 5.30 м.ч. і д, 4.89 м.ч.) $z^2J = 18.0$ Гц, і Н-3 при 5.83 м.ч. А для сполуки **3.113** сигнал групи $C_{(3)}H_2$ присутній в області 3.07 м.ч. у вигляді синглету і Н-1 при 7.35 м.ч. Броміди 4-гідрокси-3Н-піридобензімідазолію як його 2,4-діарилзаміщені аналоги, нестійкі і втрачають молекулу води при нагріванні або в процесі поділу суміші методом хроматографії.

3.1.3.1. Піроли

Вивчення процесу циклізації бромідів (бенз)імідазолію привело нас до вибору оптимальних умов проведення реакції, в якості основ було використано аміни (морфолін, Et_3N та піридин), K_2CO_3 та As_2O_3 . Зміна ж розчинників реакції із ацетону на більш висококиплячий етанол приводить до утворення ароматичних продуктів, а кількість ОН-продуктів різко зменшується. Було також вивчено вплив реагенту $MeONa$, і в залежності від температурного режиму і природи замісників циклізація солей **2.51-2.64** відбувалась двома шляхами (схема 3.37).

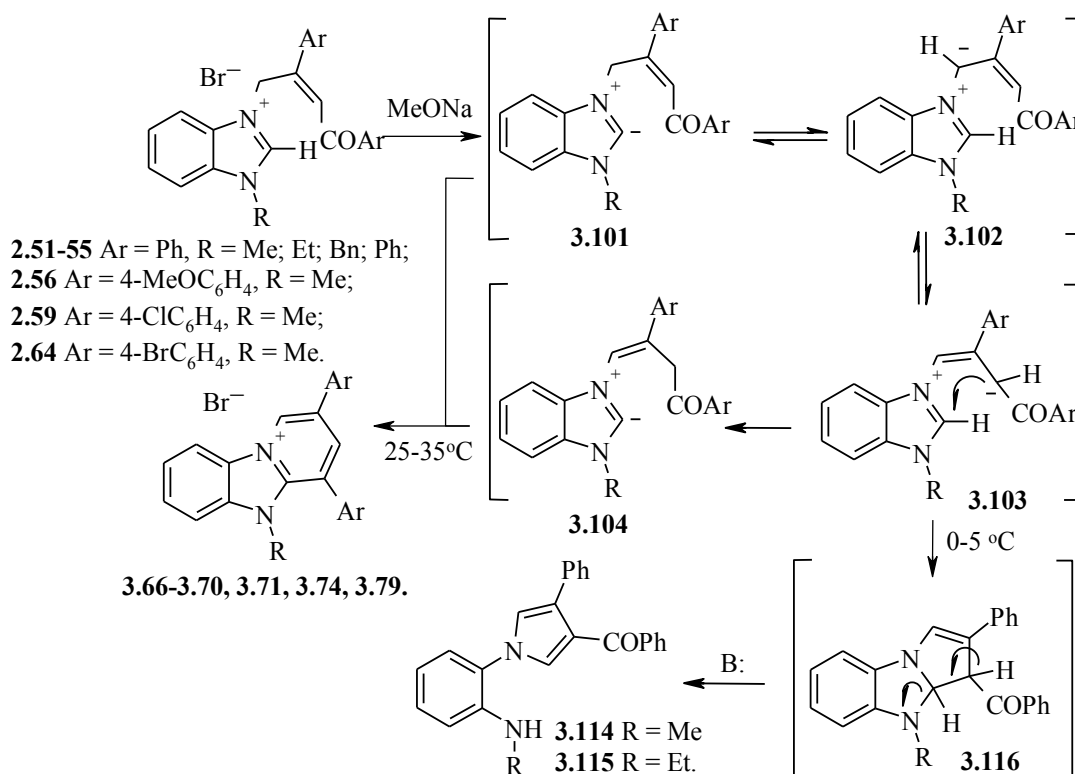


Схема 3.37.

Так, при кімнатній температурі чи при слабкому нагріванні (до 35°C) їх розчинів в MeOH/MeONa отримано піридобензімідазоли **3.66-3.79** як основні продукти реакції. В препаративному плані цей метод можна використати тільки для випадку циклізації 1-бензил- (**2.54**) та 1-фенілзаміщених (**2.55**) солей бензімідазолію, оскільки для решти солей вихід знижується до 25%, а сполуки **2.51-2.52** перетворюються в складні суміші продуктів, розділити які не вдалось. При проведенні циклізації солей **2.51-2.52** і охолодження метанольного розчину до 5-10°C кількість побічних продуктів значно менша, а основними речовинами перетворення є {1-[2-(алкіламіно)феніл]-4-феніл-1*H*-пірол-3-іл}(феніл)метанони **3.114-3.115**. В цих ж умовах решта солей утворюють піридобензімідазоли, які забруднені вихідними речовинами навіть після тривалого часу проведення реакції.

Будова продуктів **3.114-3.115** була доведена за допомогою спектрів ІЧ та ЯМР спектроскопії. В ІЧ спектрі в області 1640 см⁻¹ присутня смуга сильної інтенсивності, що свідчить про присутність в молекулі карбонільної групи, а уширена смуга при 3380-3430 см⁻¹ – про наявність групи типу NH, OH. В спектрі ¹H-ЯМР найбільше привертає увагу присутність сигналів характерних для структурного фрагмента -NHAlk: кватрет чи триплет (³J = 5.0-5.5 Гц), що обмінюється з D₂O, сигналу при 5.08 чи 4.80 м.ч. (NH), та мультиплетність сигналів *N*-метильної (дублет) чи *N*-етильної груп (мультиплет для CH₂). Основні докази будови *N*-арилпіролів одержано із гомоядерної (COSY) та гетероядерної (HMBC) кореляції спектрів ЯМР (рис. 3.7) (див. табл. 3.9). Так, на присутність в досліджуваній молекулі бензенового фрагмента вказує наявність кореляцій *орто*-протонів однієї із бензенових груп (7.87 м.ч.) з атомом вуглецю карбонільної групи (190.6 м.ч.). В спектрі HMBC присутні інтенсивні крос-піки з координатами третинних атомів вуглецю пірольного циклу (123.9 та 131.6 м.ч.) і зв'язаних із ним протонів (7.09 та 7.23 м.ч.), що можливо тільки у випадку, коли вони знаходяться на відстані трьох зв'язків. Ці протони також корелюють із обома четвертинними атомами вуглецю циклу (127.2 та 127.5 м.ч.), що доводить структуру 3,4-дизаміщеного піролу. Присутність *орто*-

бензенового фрагмента підтверджується гомоядерними кореляціями в спектрах COSYiNOESY для групи протонів (7.21–6.66 м.ч.), що утворюють єдину спінову систему AA'BB'.

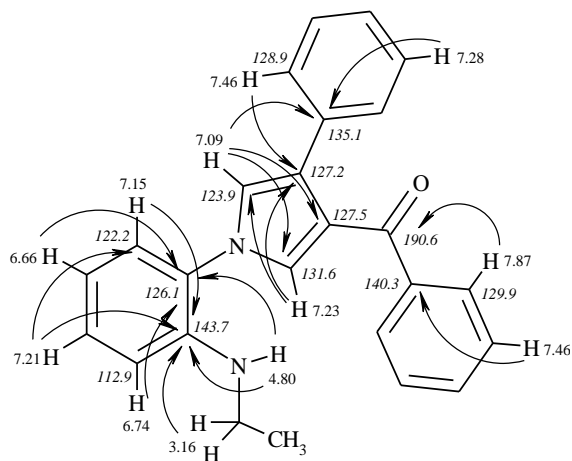


Рис. 3.7. Кореляції ЯМР¹H-¹³C для сполуки **3.115**.

Утворення похідних *N*-арилпіролу **3.114-3.115** при циклізації солей бензімідазолію можна також пояснити механізмом 1,5-електроциклізації через проміжні ілідні інтермедіати, що утворюються під дією основи на *N*-арилзаміщені четвертинні солі. Утворюються два типи ілідів із локалізацією негативного заряду на *ендо*- ($C_{(2)}$) чи *екзо*-циклічному атомі вуглецю. В нашому випадку утворюються вищезгадані чотири ілідні структури – дві з локалізацією заряду на *ендо*-карбоні (**3.101**, **3.104**) і дві з локалізацією на *екзо*-карбоні бутенільного фрагмента (**3.102**, **3.103**). Перетворення іліду **3.103** може відбуватися шляхом відщеплення протону при $C_{(2)}$ з утворенням **3.104** та подальшою циклізацією в піридо[1,2-*a*]бензімідазол або приєднанням аніонного центру до електродефіцитного атому $C_{(2)}$ з утворенням піроло[1,2-*a*]бензімідазолу **3.116**. Відомо, що похідним 3а,4-дигідро-1*H*(3*H*)-піроло[1,2-*a*]бензімідазолу з акцепторними замісниками в пірольній частині в присутності основ характерна низька стійкість [170]. У випадку проміжної сполуки **3.116** основа ініціює розрив $N_{(4)}-C_{(3a)}$, що і приводить до *N*-арилпіролів **3.114-3.115**.

Відмінністю у поведінці розглянутих солей **2.51-2.64** є вплив природи замісників при атомі азоту солі бензімідазолію на рухливість протону в другому положенні гетеросистеми. Більш акцепторні замісники при $N_{(1)}$ (**2.54**,

2.55 R = Bn, Ph) чи донорні замісники в бензенових циклах бутенільного фрагмента (**2.56**) сприяють відщеплення $H_{(2)}$ і перехід до іліду **3.101** з наступним утворенням піридо[1,2-*a*]бензімідазолу. При наявності акцепторних замісників в бензенових циклах (**2.59**, **2.64**) полегшується перехід від **3.102** до **3.103**, але також збільшується акцепторний ефект замісника при $N_{(3)}$ в **3.103**, що приводить до іліду **3.104** та піридо[1,2-*a*]бензімідазолу. Отже, найбільш оптимальні структурні фактори для реалізації **3.103** та **3.116** можливі тільки для солей **2.51-2.52**. Структура типу **3.103** термодинамічно менш стійка ніж **3.104**, тому що відбувається менше розподілення заряду, а ймовірність переходу від **3.103** до **3.116** збільшується при пониженні температури.

Таблиця 3.9.

Результати експериментів з гетероядерних кореляцій (НМВС та НМҚС).

3.114			3.115		
1H -ЯМР	НМҚС	НМВС	1H -ЯМР	НМҚС	НМВС
7.86	129.8	132.1, 129.8	7.87	129.9	190.6
7.52	132.1	129.8	7.53	132.6	129.9
7.44	129.0	140.3, 129.0, 126.5	7.46	128.9	140.3, 126.7, 123.8, 127.6
7.42	–	140.3, 129.0, 126.5	7.28	129.1	135.1, 128.5, 127.2, 123.9, 122.2
7.27	130.1, 128.6	144.3, 135.0, 128.3	7.23	131.6	127.2, 123.9
7.19	131.3	126.2, 123.7, 122.4	7.21	128.9	143.7, 122.2
7.14	126.2	144.3, 130.1, 129.0	7.15	126.7	143.7, 129.9, 128.9
7.07	123.7	131.3, 127.5, 126.2	7.09	123.9	135.1, 131.6, 127.5
6.75	112.2	126.2, 116.9	6.74	112.4	126.1, 116.6
6.71	116.9	112.2, 126.2	6.66	116.6	112.4
2.75	30.9	–	4.80	–	126.1, 112.9
			3.16	38.0	14.9, 143.7
			1.21	14.9	38.0

3.1.3.2. Індолізини

Доказом на користь запропонованого механізму перебігу реакції є здійснений раніше синтез індолізинів **1.62** із солей 1-(4-оксо-2,4-дифеніл-2-бутеніл)піридинію **1.61** під дією основ [90], ключовою стадією якого є утворення іліду типу **3.103**. За такою ж схемою нами одержано 1-(2-*tert*-бутиліндолізин-1-іл)-2,2-диметилпропан-1-они (**3.117-3.118**) із солей піридинію **2.8** та **2.9** при нагріванні їх у присутності Et₃N (схема 3.38).

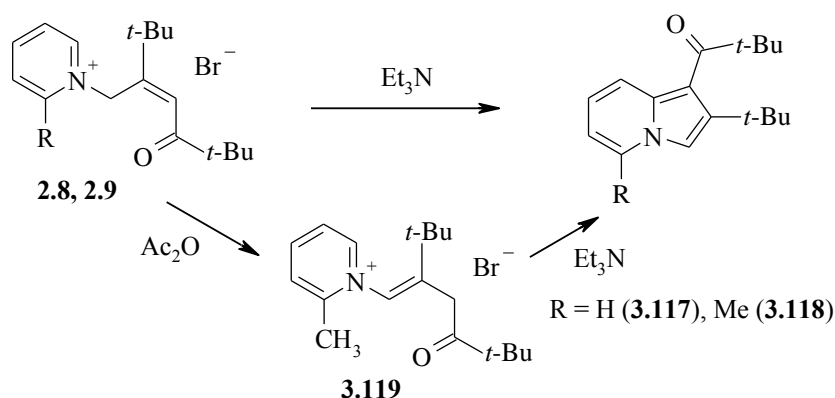


Схема 3.38

Провідною умовою для реалізації даного перетворення є енолізація. Виходячи з даних (див. Розділ **3.2.2** та **4.1**) процесів, які протікають при нагріванні четвертинних азолієвих солей **2.73-2.81** в Ac₂O, можна чекати прояв подібних ефектів і для піридинових солей. І, дійсно, при тривалому кип'ятінні (8 год.) броміду **1.61** (R=H) у Ac₂O відбувається циклізація в індолізин **1.62**, але ступінь перетворення солі в циклічний продукт в цих умовах дуже низька (<15%). Утворення продукту типу **1.62** було встановлено методами ЯМР і хроматомас-спектрометрії. У випадку реакції броміду **2.9** з Ac₂O (при цьому час реакції складав 30 хвилин, а вихід 89%) було одержано ізомерний продукт **3.119**, який під дією Et₃N також легко перетворюється на індолізин **3.118**.

Поведінка солей піридинію підтверджує знайдені для солей імідазолію закономірності – присутність акцепторних замісників знижує, а донорних збільшує ймовірність утворення дієнолу **3.174**. Подальша рекетонізація в солях піридинію може здійснюватися двома шляхами: приєднання до

електрофільного атому вуглецю піридинового циклу(3.103), яке веде до утворення циклічного продукту 3.117-3.118, або α -протонування за рахунок розчинника (3.119). Можливість перебігу алільного перегрупування обумовлена утворенням більш термодинамічно стабільної четвертинної солі 3.119 та супряженим з піридином етиленовим зв'язком, що веде до значнішого розподілу заряду.

Встановлення ізомерної будови бромідів піридину 2.9 та 3.119 здійснено заданими спектрами ^1H -ЯМР.

У спектрі сполуки 2.9 сигнал метиленової групи CH_2 знаходиться при 5.25 м.ч., тоді як для продукту 3.119 – при 3.54 м.ч. Другою характерною відмінністю є положення протону алкена при 7.05 та 7.23 м.ч. відповідно.

3.1.4. Тіазоло[3,2-*a*]піридини

Броміди 6,8-*bis*(арил)-3-метил[1,3]тіазоло[3,2-*a*]піридин-4-ію (3.120-3.123) утворюються при циклізації солей 2.86-2.89 в системі ацетон-триетиламін (схема 3.39) [172]. Для сполук 3.120-3.123 аналогічно вище згаданих продуктів (бенз)імідазолу характерні три однопротонні синглети, розташовані в слабкому полі і віднесені до сигналів протонів тіазоло[3,2-*a*]піридинію при 9.26-9.40 м.ч. до Н-5, при 8.59-8.70 м.ч. до Н-2, при 8.32-8.88 м.ч. до Н-3, а сигнал 3-Ме-групи знаходиться при 2.90 м.ч.

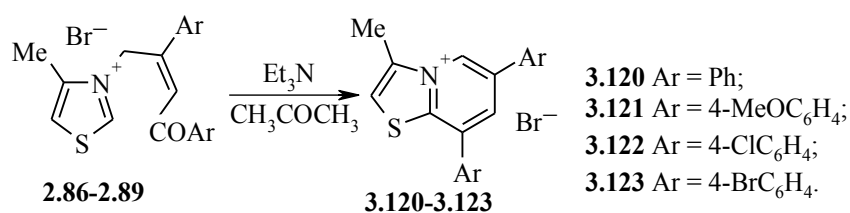


Схема 3.39.

Менш основний гетероцикл 2-метил-1,3-тіазол повільніше реагує із дитієніл-бромкетонем 2.5 – реакція протікає 4 доби. Четвертинна соль тіазолію 2.99 легше перетворюється в циклічний продукт, вже на стадії алкілування в спектрах ^1H -ЯМР продуктів зареєстрована присутність броміду 3-метил-6,8-

ди(2-тієніл)[1,3]тіазоло[3,2-*a*]піридин-4-ію **3.124**. Нагрівання одержаної суміші з морфоліном приводить до індивідуального продукту **3.124** (схема 3.40).

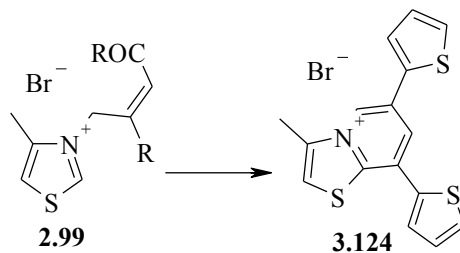


Схема 3.40.

Продукт **3.125** – бромід 6,8-дитрет-бутил-3-метил[1,3]тіазоло[3,2-*a*]піридин-4-ію було отримано при циклізації **2.104** з K_2CO_3 (схема 3.41).

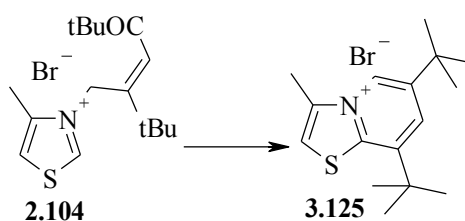


Схема 3.41.

3.1.5. Піридо[2,1-*b*][1,3]бензтіазоли

В нашому випадку броміди 2,4-*bis*(арил)піридо[2,1-*b*][1,3]бензтіазол-10-ію (**3.126-3.127**) утворюються з високими виходами при нагріванні відповідних четвертинних солей **2.90-2.91** в ацетоні з триетиламіном (схема 3.42) [172]. Будову продуктів реакції довели за допомогою ІЧ та ЯМР спектроскопії. Цілком очікуваною картиною 1H -ЯМР спектрів речовин **3.126-3.127** був зсув сигналів протонів у більш слабке поле у порівнянні із сполуками **3.120-3.123**, так синглети Н-1 знаходиться при 10.33-10.35 м.ч., Н-3 при 8.88-8.91 м.ч. Сигнали Н-6 та Н-9 як однопротонні дублети резонують при 8.50-8.51 м.ч. та 9.19-9.24 м.ч. відповідно.

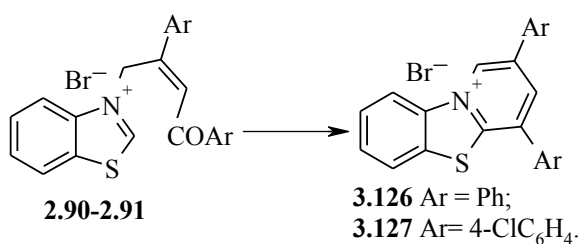


Схема 3.42.

На відміну від випадку із тіазолом, нам вдалось виділити індивідуальну вихідну сіль 1,3-бензтіазолію **2.100**, яка в реакції циклізації приводить до продукту **3.128** – броміду 2,4-ди(2-тіеніл)піридо[2,1-*b*][1,3]бензотіазол-10-ію (схема 3.43).

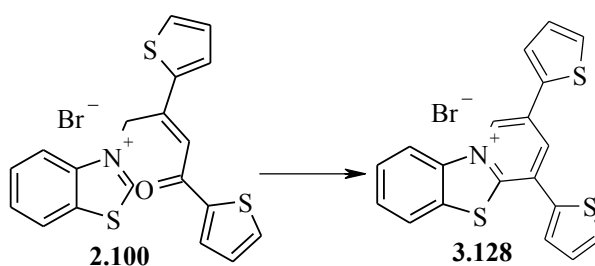


Схема 3.43.

3.1.6. [1,2,4]Тріазоло[4,3-*a*]піридини

При взаємодії 1-метил-1*H*-1,2,4-тріазолу з γ -бромдипноном отримали суміш продуктів алкілування **2.92** та подальшого перетворення – броміду 8-гідрокси-1-метил-6,8-дифеніл-5,8-дигідро-1*H*-[1,2,4]тріазоло[4,3-*a*]піридин-4-ію типу **3.129** із співвідношенням 1 : 4 (**2.92**+**3.129**). Склад отриманої суміші визначали методом спектроскопії ^1H -ЯМР. Про присутність в суміші продукту типу **3.129** свідчать сигнали протонів дигідропіридинового фрагмента: $\text{C}_{(5)}\text{H}_2$ – в області 5.64 м.ч. у вигляді АВ-спінової системи з КССВ 18.5 Гц, Н-7 (с, 6.40 м.ч.) і ОН (с, 7.79 м.ч.). Подібна картина резонансу спостерігається при циклізації солей бензімідазолію, що дозволило ідентифікувати будову продукту. Наступне нагрівання солей **2.93-2.97** чи вищезгаданої суміші (**2.92**+**3.129**) в ацетоні з триетиламіном приводить до бромідів 6,8-*bis*(арил)-1-*R*-1*H*-[1,2,4]тріазоло[4,3-*a*]піридин-4-ію **3.130-3.135** (схема 3.44) [172].

При взаємодії солей тріазолію **2.92-2.97** з основою (Et_3N чи 1-алкіл-1*H*-1,2,4-тріазолом) теоретично можуть утворюватись два типи ілідів **3.136** та **3.137**, циклізація яких веде до двох ізомерних продуктів тріазолопіридинів. За даними ЯМР та хроматомас-спектрометрії виділених продуктів в реакції утворився тільки один продукт. Вибір остаточної структури було зроблено на

основі результатів експериментів кореляційної спектроскопії HMQC, HMBC і NOESY на прикладі **3.130** (рис. 3.8)(див. табл. 3.10).

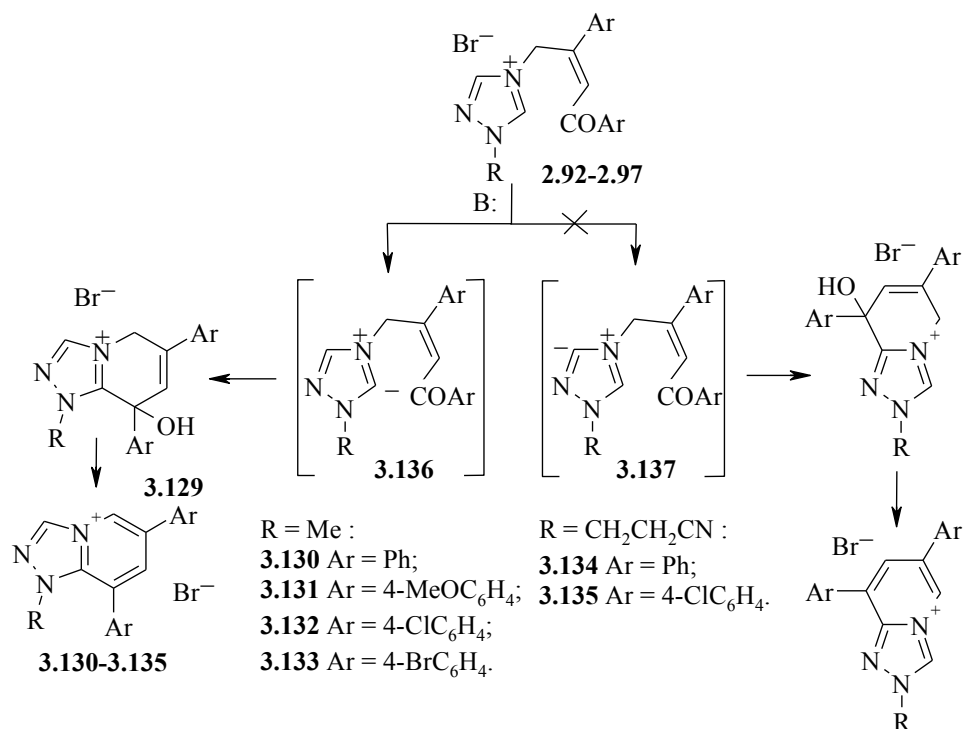


Схема 3.44.

У спектрі сполуки **3.130** ядрах ^1H є три синглети ароматичних протонів, пов'язаних з гетероциклічним ядром молекули. Наявність ЯЕО-кореляції сигналу при 8.40 м.ч. із сигналом *орто*-протонів обох бензенових замісників молекули свідчить про те, що даний протон перебуває між бензеновими ядрами. Єдиний синглет, що не має кореляції із протонами бензенів, розташований при 9.92 м.ч. Це вказує на його віддаленість від бензенів, що надає правдивістю його до протона триазольного циклу. Таким чином, сигнал при 9.53 м.ч. відповідає протону піридинового кільця, розташованому в α -положенні щодо атома азоту. Наявність HMBC-кореляції сигналу протонів метильної групи (3.68 м.ч.) із сигналом четвертинного вуглецю $\text{C}_{(8a)}$ при 141.4 м.ч. й ЯЕО-кореляції з *орто*-протонами бензенового замісника однозначно вказують на локалізацію метильної групи при атомі азоту $\text{N}_{(1)}$. Отже, характерними ознаками ^1H -ЯМР спектра одержаних триазоло[4,3-*a*]піридинів є три однопротонні синглети

віднесені при 9.80-10.01 м.ч. до Н-3, при 9.35-9.57 м.ч. до Н-5 та 8.33-8.51 м.ч. до Н-7 протонів гетероциклічної системи.

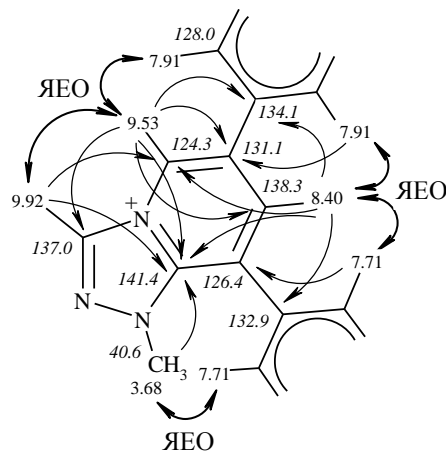


Рис.3.8. Кореляції ЯМР¹H-¹³C для сполуки **3.130**.

Таблиця 3.10.

Результати експериментів з гетероядерних кореляцій (HMBC та HMQC).

¹ H-ЯМР	HMQC	HMBC	NOESY
9.92	137.0	141.4, 124.3	9.53
9.53	124.3	141.4, 138.8, 137.0, 134.1, 131.1, 126.4	9.92, 7.91
8.40	138.3	141.4, 134.1, 132.9, 124.3	7.91, 7.71
7.91	128.0	130.7, 130.2, 128.0	9.53, 8.40, 7.58
7.71	130.7	132.9, 130.7, 129.4, 128.0, 126.4	8.40, 7.63, 3.68
7.63	129.4	132.9, 130.7, 129.4	7.71
7.58	130.2	134.1, 130.2, 128.0	7.92, 7.53
7.53	130.7	130.2, 128.0	7.58
3.68	40.6	141.4	7.71

Циклізація солі **2.101** при нагріванні з морфоліном в етанолі приводить до продукту реакції **3.138** – броміду 1-метил-6,8-ди(2-тієніл)-1*H*-[1,2,4]тріазоло[4,3-*a*]піридин-4-ію (схема 3.45).

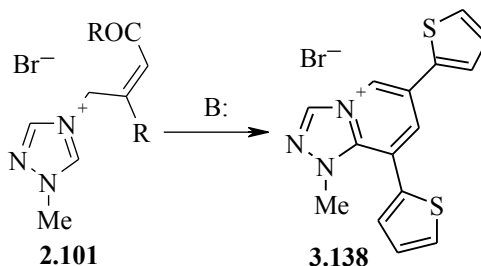


Схема 3.45.

Броміди 1,8-диметил-1*H*-[1,2,4]тріазоло[4,3-*a*]піридин-4-ію (**3.139**), 1,6,8-триметил-1*H*-[1,2,4]тріазоло[4,3-*a*]піридин-4-ію (**3.140**) та 6,8-дипрет-бутил-1-

метил-1*H*-[1,2,4]тріазоло[4,3-*a*]піридин-4-ію (**3.141**) одержали циклізацією відповідних солей **2.102-2.105** з K_2CO_3 (схема 3.46).

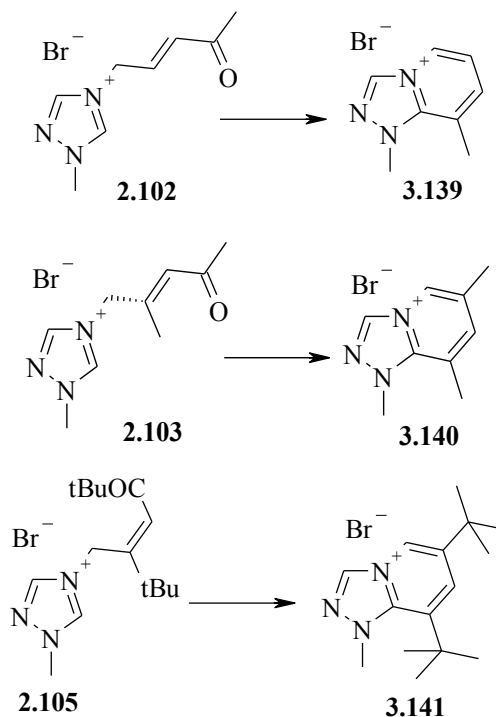


Схема 3.46.

3.1.7. [1,3,4]Тіадіазоло[3,2-*a*]піридини

Виділити індивідуальну вихідну четвертинну сіль **2.98** не вдалось, оскільки продукт алкілування *N*-феніл-1,3,4-тіадіазол-2-аміну γ -бромдипноном утворює суміш продуктів **2.98** та **3.142**. Циклізація в $Et_3N/(CH_3)_2CO$ виділеної суміші приводить до броміду 2-аніліно-6,8-дифеніл[1,3,4]тіадіазоло[3,2-*a*]піридин-4-ію **3.142** (схема 3.47) [172]. Характерними ознаками в 1H -ЯМР спектрі є три однопротонні синглети віднесені при 11.72 м.ч. до NH-групи, при 9.94 м.ч. до Н-5 та 8.68 м.ч. до Н-7 протонів гетероциклічної системи.

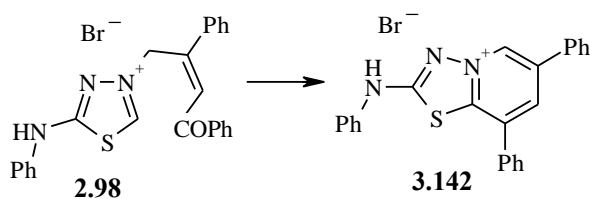


Схема 3.47.

Насамкінець можна відмітити, що вплив будови азолоу природних замінників бензенових циклах дипнонового фрагмента на швидкість циклізації четвертинних солей не відіграє істотної ролі. Протилежний ефект спостерігається для проміжних гідроксипохідних дигідроазоло[а]піридинів, оскільки їх стабільність залежить від донорно-акцепторних властивостей замінників в піридиновому циклі. Тобто, збільшення електронегативності функціональних груп зумовлює зниження стійкості ОН-продуктів за умов проведення реакції гетероциклізації.

3.2. Новий метод анелювання азепінового циклу по грані *b* до азолів

3.2.1. Вступ

Згадані основні методи побудови азолопіридинового скелету є добре відомими і широко застосовуваними у препаративних цілях. Проте збільшення карбонового ланцюга шестичленного фрагмента до семи кардинально змінює картину. Для азолоазепінів невідомий загальний метод одержання, більшість варіацій полягає в побудові циклу азепіну чи (бенз)імідазолу до основної частини молекули. Нашу увагу до цього класу гетероциклічних сполук привернула висока біологічна активність одержаних структур та недостатня вивченість ненасичених аналогів [173]. Так запропонована сполука **3.143** – потенційний агоніст ретиноїдного рецептору (підтип $\beta 1/\gamma$) (схема 3.48). Природним та синтетичним ретиноїдам притаманний плеотропний ефект, що можна використати для лікування псоріазу та раку. Прогрес наукових досліджень ретиноїдних рецепторів був обмежений відсутністю селективних агоністів, оскільки велика кількість підтипів рецептора приводить до небажаних терапевтичних ефектів [174]. Відомими методами побудови імідазолу до аналогів азепіну є конденсація *O*-метилкапролактама з різноманітними α -аміноацетофенонами. Одержані імідазо[1,2-*a*]азепіни **3.144** проявляють гіпоглікемічну активність (схема 3.48) [175, 176].

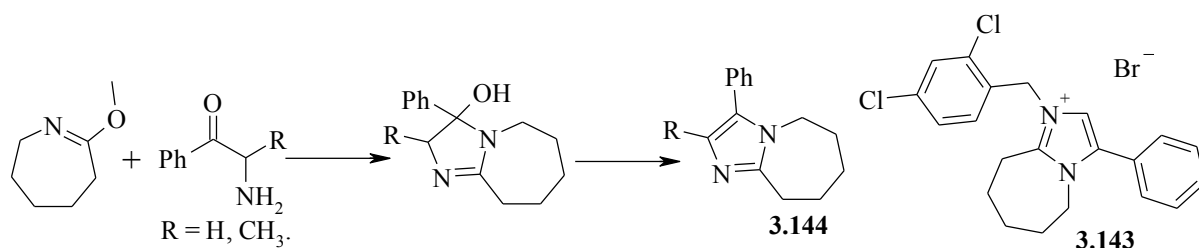


Схема 3.48.

Найпростіший представник пентагідроімідазо[1,2-*a*]азепіну типу **3.144** було одержано конденсацією капролактаму із діетил ацеталем 2-аміноацетальдегіду в присутності кислоти Льюїса (схема 3.49) [177].

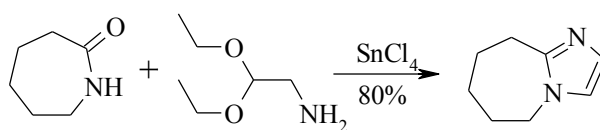


Схема 3.49.

Для синтезу функціоналізованих **3.145** в імідазольному циклі імідазо[1,2-*a*]азепінів було запропоновано реакцію Торпе-Циглера (схема 3.50) [178].

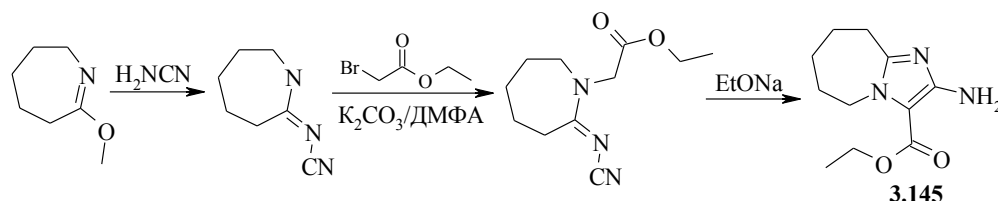


Схема 3.50.

Бензоаналоги **3.143** привертають увагу дослідників оскільки також є потенційними лікарськими засобами. Так було вивчено антигіпертензивну активність сполуки **3.146** (схема 3.51) [179].

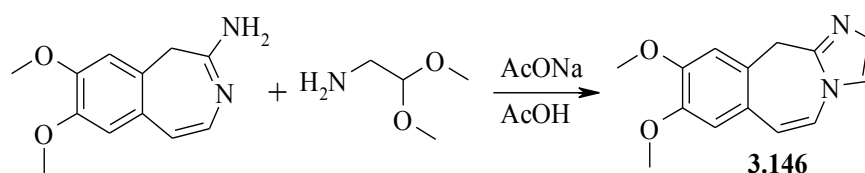


Схема 3.51.

З цих ж міркувань було проведено синтез селективного антагоніста допамінових рецепторів (для лікування негативних симптомів шизофренії) сполуки **3.147** (схема 3.52) [180].

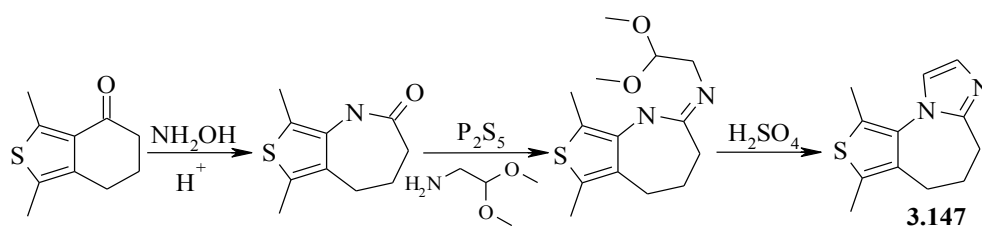


Схема 3.52.

Запропоновані синтетичні модифікації, які виходять із аналогів імідазолу часто включають використання металоорганічних сполук. Продукт **3.148** отримано з високими виходами при генеруванні відповідних карбаніонів із 2-Н та 2-метилімідазолу (схема 3.53) [181].

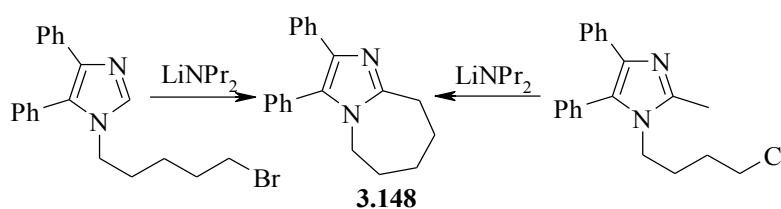


Схема 3.53.

Одержана сполука **3.149** має антигістамінні властивості і проявляє високу дерматологічну активність (схема 3.54) [182].

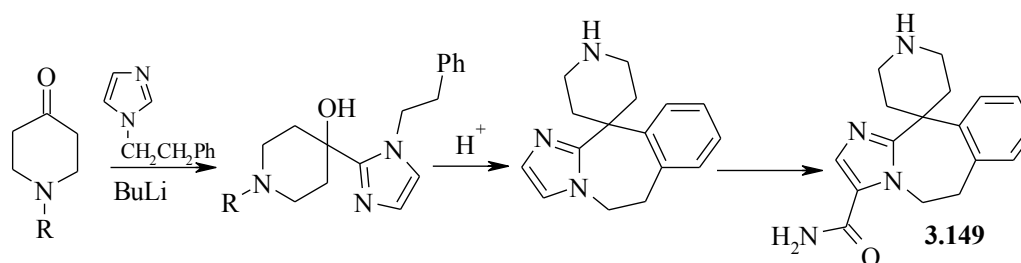


Схема 3.54.

Багатокомпонентні реакції цікаві в органічній хімії для розроблення нових синтезів тим, що дозволяють швидко та одностадійно одержувати складні структури. Наприклад, синтез продукту **3.150** (схема 3.55) [183].

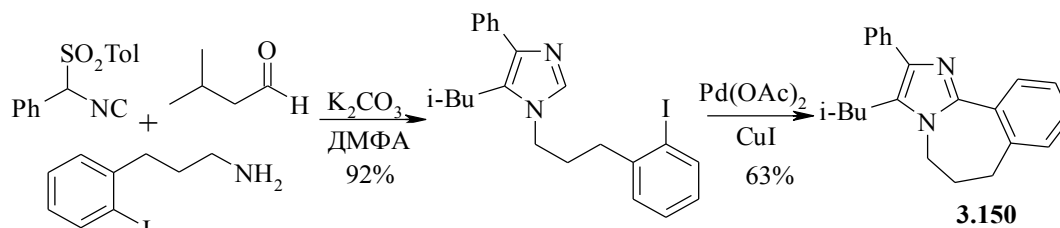


Схема 3.55.

Отримані бензазепінові системи, що містить імідазоліновий фрагмент (схема 3.56) [184].

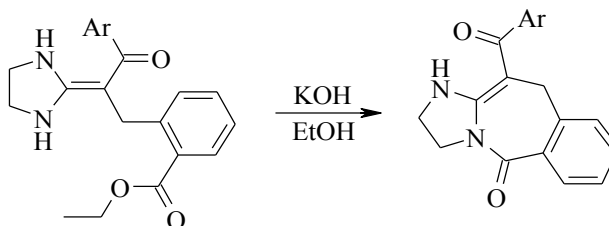


Схема 3.56.

Азепіно[2,1-*b*]бензімідазол можна одержати аелюванням азепіну до вихідного бензімідазолу, проте синтез часто проходить із низькими виходами чи приводять до суміші продуктів. Нижче будуть розглянуто найперспективніші методи синтезу гетеросистеми. Так, сполуку **3.151** легко одержують з доступного 2-метилбензімідазолу, а також можна легко модифікувати різноманітними електрофільними реагентами (схема 3.57) [185].

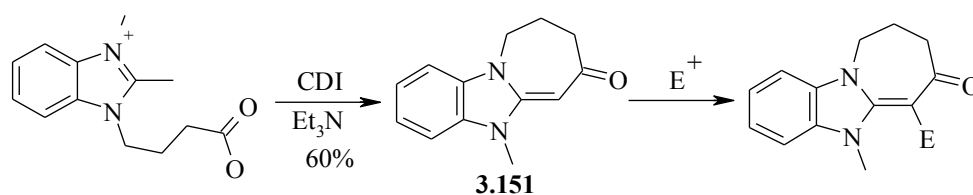


Схема 3.57.

Тетрагідроазепіно[2,1-*b*]бензімідазол **3.152** було отримано з 94% виходом за внутрішньомолекулярною циклізацією вихідного 2-(5-бромопентил) бензімідазолу (схема 3.58) [186].

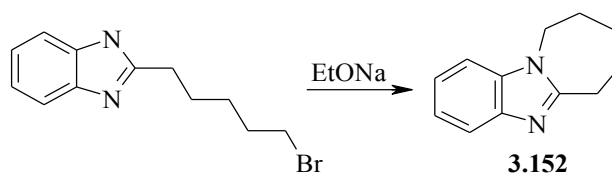


Схема 3.58.

Аналогічно імідазольному продукту **3.148** бензоаналог **3.153** легко одержують з високим виходом (схема 3.59) [181]. Особливістю даного методу є можливість синтезувати не лише похідні імідазолу, а й бензімідазолу.

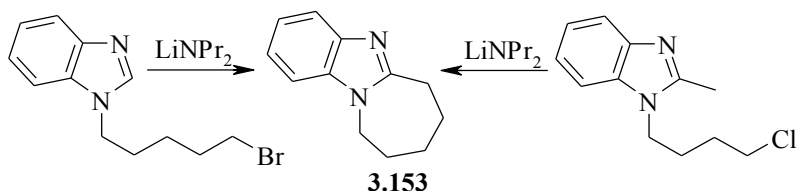


Схема 3.59.

У реакції 1,2-диметибензімідазолу із метил ацетилендикарбоксилатом виділили сполуку **3.154** (схема 3.60) [187]. Вихід адуکتів невисокий і зазвичай містить значну кількість побічних продуктів.

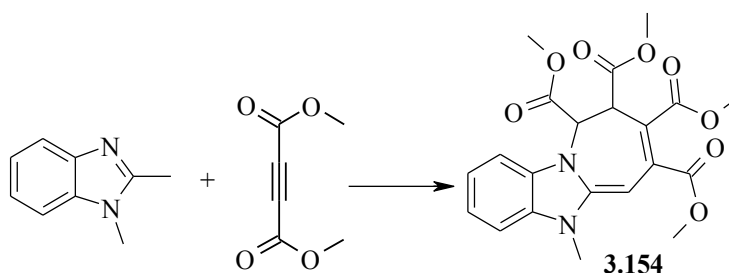


Схема 3.60.

Запропоновані методи одержання азепіно[2,1-*b*]бензімідазолів також з азепінів. Для синтезу аналогів відомих біовідновлюючих протипухлинних засобів було отримано **3.155**. (схема 3.61) [188].

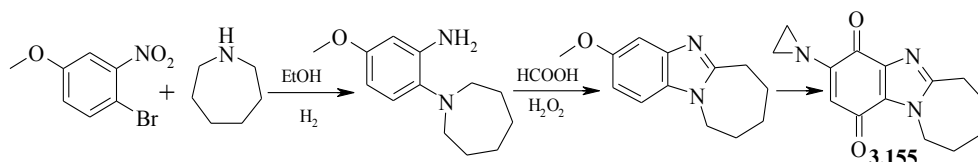


Схема 3.61.

Одержані іміни з відповідного аніліну та похідних бензальдегіду легко циклізуються в продукти азепіно[2,1-*b*]бензімідазолу, які дають солі **3.156** (схема 3.62) [189].

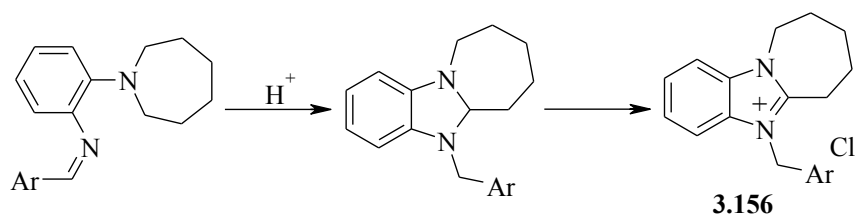


Схема 3.62.

3.2.2. Імідазо[1,2-*a*]азепіни

Сполуки **2.73-2.82** при нагріванні в етанолі або метанолі та у присутності поташу піддаються внутрішньомолекулярній конденсації по метильній групі у другому положенні з утворенням похідних системи імідазо[1,2-*a*]азепіну (схема 3.63). При цьому виявилось, що будова продукту циклізації визначається природою замісників у бензенових циклах і при N₍₁₎. Всі солі 1-метилімідазолію і 1-алкілімідазолію (Ar = Ph, 4-MeOC₆H₄) перетворюються в броміди 1-*R*-6,8-діарил-1*H*,5*H*-імідазо[1,2-*a*]азепін-4-ію (**3.157-3.164**), а якщо Ar = 4-Cl₆H₄ й R = ArCH₂, то реакція приводить до 1-*R*-6,8-біс(4-хлорфеніл)-1*H*-імідазо[1,2-*a*]азепінів (**3.165-3.166**) [190].

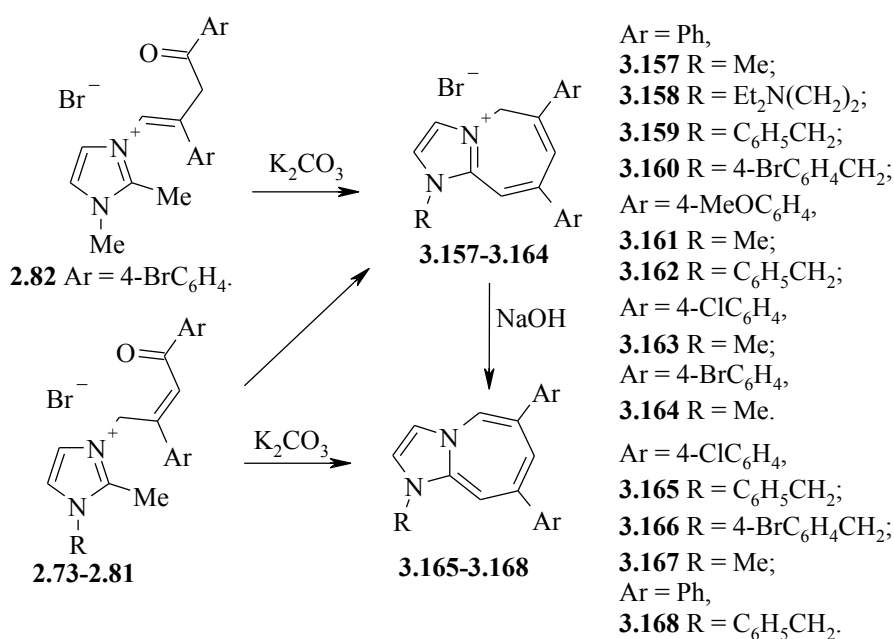


Схема 3.63.

Будову продуктів циклізації **3.157-3.164** встановили спектральними методами ІЧ й ¹H-ЯМР. Характерною ознакою спектрів ¹H-ЯМР є двопротонний синглет метиленової групи при 5.12-5.25 м.ч. та два ароматичні синглети віднесені до сигналів протонів азепінієвого циклу при 6.94-7.12 м.ч. до Н-7 та при 7.39-7.63 до Н-9 м.ч. Сполуки **3.165-3.166** відрізняються від циклічних солей хімічними і спектральними властивостями. Вони гірше розчинні в полярних розчинниках (ДМСО, ДМФА) і більш забарвлені: в УФ спектрах сполук **3.165-3.166** спостерігається батохромний зсув й гіпохромний

ефект для довгохвильового максимуму поглинання ($\lambda_{\text{макс.}} = 385$ й 389 нм відповідно). У ІЧ спектрах привертає увагу високочастотний зсув смуги валентних коливань $\nu_{\text{C=C}}$ області (1662 й 1671 cm^{-1}), що більш характерно для неароматичних кратних зв'язків. Найбільші відмінності в спектральній поведінці виявлені при порівнянні спектрів ^1H -ЯМР (у DMCO-d_6) (рис. 3.9).

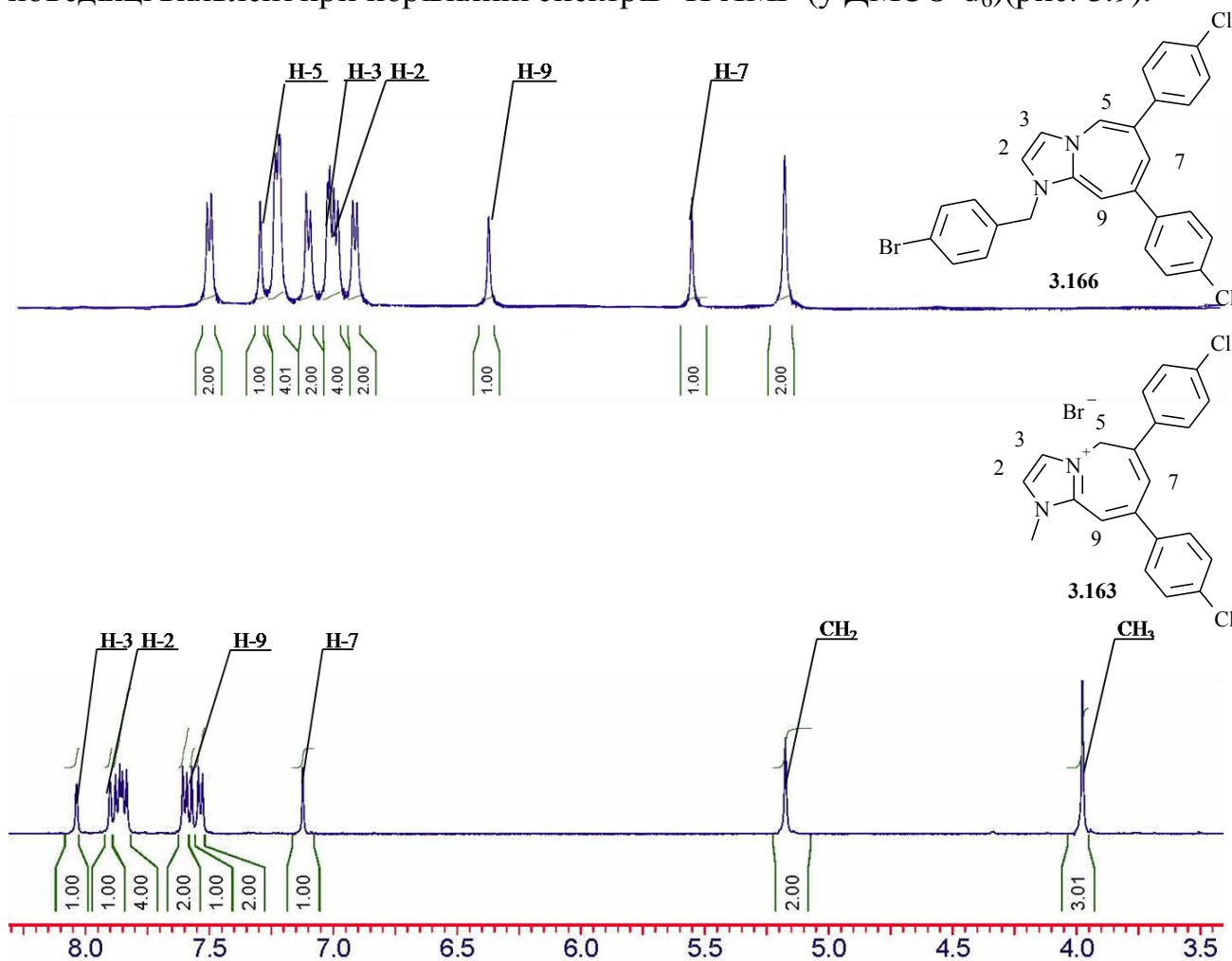


Рис. 3.9. Спектр ^1H -ЯМР для сполук **3.163** та **3.166**.

У першу чергу, у спектрах сполук **3.165-3.166** відсутній сигнал метиленової групи азепінового фрагмента, а в більш сильному полі присутні однопротонні синглети метинових протонів (в області 6.4 й 5.7 м.ч.). Дані спектра NOESY (в $\text{CD}_3\text{CO}_2\text{D}$) для сполуки **3.166** дозволили зробити точні віднесення сигналів і підтвердити висновки про структуру продуктів циклізації (рис. 3.10). Зняті спектри ^1H -ЯМР сполук **3.165-3.166** в $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ (**3.165**) чи $\text{CD}_3\text{CO}_2\text{D}$ (**3.166**) мають відмінності від спектрів у DMCO-d_6 , обумовлені ефектом розчинника. Так, всі сигнали протонів зміщені в слабке

поле за винятком одного – синглету Н-5, який спостерігається для **3.165** в $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ й **3.166** в $\text{CD}_3\text{CO}_2\text{D}$ при 6.30 м. ч., тоді як у DMCO-d_6 він присутній в області 7.33 м.ч. Імовірно, це є наслідком локалізації трифторацетат- і ацетату-аніона в комплексах **3.165**· $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ й **3.166**· $\text{CD}_3\text{CO}_2\text{D}$ поблизу $\text{C}_{(5)}$.

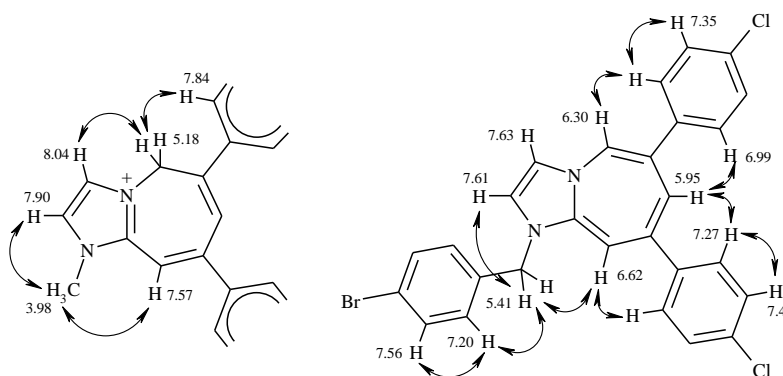


Рис. 3.10. Кореляції ЯМР¹H-¹³C та ЯЕО для сполуки **3.157** (DMCO-d_6) і **3.166** ($\text{CD}_3\text{CO}_2\text{D}$).

Для пояснення експериментальних результатів циклізації ми запропонували механізм (схема 3.64). Збільшенням акцепторних властивостей замісника в бензенових циклах γ -бромдипнона й замісника при $\text{N}_{(1)}$ у діазолі зростає ймовірність утворення четвертинної солі типу **2.82**, яку можна одержати вже в присутності такої слабкої основи, як вихідного діазолу. Логічно припустити, що останні циклізуються в похідні структур типу **3.169** або **3.170**. Очевидно, сполуки з таким розташуванням кратних зв'язків в азепіновому фрагменті термодинамічно не стійкі й легко перетворюються в похідні типу **3.157-3.164**, про що свідчить результат перетворення солі **2.82** в імідазо[1,2-*a*]азепін **3.164**. Якщо акцепторні властивості замісника R у структурі **3.169** або **3.170** сильніші (наприклад – бензил у порівнянні з метильною групою), тоді під дією основи (поташ) відбувається відщеплення молекули HBr й утворюються похідні імідазо[1,2-*a*]азепіну типу **3.165-3.166**. Можливий й альтернативний шлях їхнього утворення із вихідних солей **2.73-2.81**. Проте тривале нагрівання (3-6 год.) сполук **3.159** та **3.163** в етанолі або метанолі в присутності поташу не привело до помітних змін у їхній структурі. Виявилося, що така реакція протікає в більш жорстких умовах – у присутності KOH (згідно даних спектрів ¹H-ЯМРотриманих сумішей), але при цьому процес супроводжується

утворенням великої кількості побічних продуктів. Так, при нагріванні протягом 3-х годин ступінь перетворення сполук **3.159** та **3.163** в **3.167-3.168** становить ~ 50%, а подальше нагрівання приводить до розкладання продуктів реакції, що, згідно даних [191] спостерігалось й раніше для похідних конденсованих азепінів. Таким чином, більш ймовірний шлях перетворення імідазо[1,2-*a*]азепінію в продукти типу **3.165-3.166**, на нашу думку, включає стадії утворення структур типу **2.82** чи **3.169** або **3.170**.

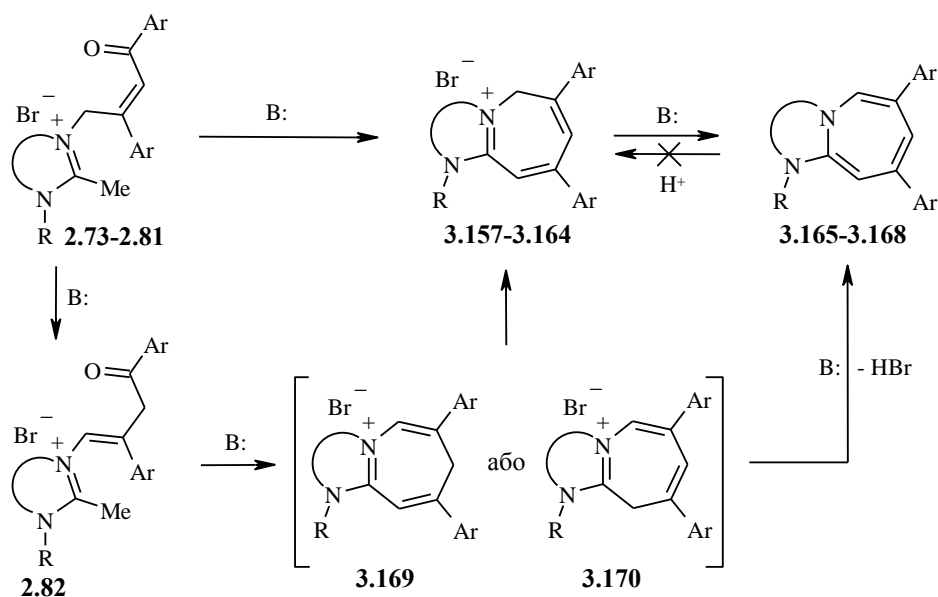


Схема 3.64.

Натомість реакція циклізації сполуки **2.83** та **2.84** у стандартних умовах (поташ-етанол) приводить до продуктів **3.172**, який містив до 30% домішки нециклічного будовита **3.173** відповідно (схема 3.65). На відміну від ароматичних представників імідазо[1,2-*a*]азепінів ¹H-ЯМР спектри продуктів **3.172-3.173** зсунуті в більш сильне поле. Так метиленова група спостерігається при 4.65 м.ч, а сигнали протонів азепінового циклу - при 6.20-6.26 м.ч. для Н-7 та при 6.85 для Н-9 м.ч. У спектрі ¹H-ЯМР суміші, крім легко ідентифікованих сигналів імідазо[1,2-*a*]азепінію **3.172**, у аліфатичній області були присутні сигнали двох метильних (3Н, с, 3.77 м.д. і 3Н, с, 2.51 м.д.) і однієї метиленової групи (2Н, с, 3.49 м.д.), значення яких не відповідали вихідній солі **2.83**. А в ІЧ спектрі спостерігалася сильна смуга при 1701 см⁻¹ – в області характерній для несупряжених кетонів. Ці дані вказували на утворення продукту алільного

перегрупування солі **2.83** – броміду 1-(2-*tert*-бутил-5,5-диметил-4-оксогекс-1-ен-1-іл)-2,3-диметил-1*H*-імідазол-3-ію (**3.171**). Подібне утворення солі ізомерної будови типу **3.171** спостерігалось нами раніше – **2.82**.

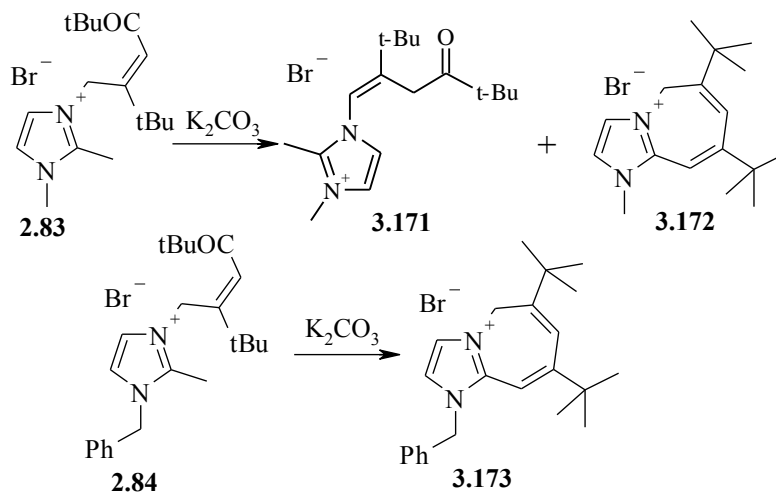


Схема 3.65.

Як було згадано, перетворення діарилзаміщених солей імідазолію **2.73-2.81** в ізомери **2.82** під дією основи є наслідком ефекту акцепторних замісників у бензенових циклах (атомів галогену) і при атомі азоту $N_{(1)}$ в імідазольному циклі (коли $R = CH_2Ar$, при $R = Me$ утворення сполук типу **2.82** не спостерігалось). Такі замісники полегшують депротонування при $C_{(1)}$ ініціюючи утворення продукту **2.82** за схемою **2.73-2.81** \rightarrow **3.102** \rightarrow **3.103** \rightarrow **2.82** (схема 3.66). Існування частинок зі структурою **3.103** підтверджується результатами реакцій утворення продуктів **3.114-3.115** (Див. розділ **3.1.3.** та **3.1.3.1.**).

У випадку ди-*tert*-бутилпохідних спостерігається інша залежність: у структурі **2.83** присутні більш донорні замісники (*t*-Bu і Me при $N_{(1)}$), а при наявності більш акцепторних замісників при $C_{(1)}$ (**2.84**) зафіксувати утворення продуктів типу **3.171** не вдалося. З цього можна зробити висновок, що механізм утворення сполуки **3.171** інший. Відомо, що α,β -ненасичені кетони можуть енолізувати різними методами: фотохімічно, під дією основних і кислотних каталізаторів [192]. Очевидно, у випадку сполуки **2.83**, в структурі якої присутні донорні замісники, збільшується основність атома кисню карбонільної групи, при проведенні реакції в спирту утворюється діенол типу

3.174, і далі – енолят **3.175** під дією основи, α -протонування якого приводить до продукту **3.171**. Ймовірно, стимулом утворення сполуки **3.171** є збільшення в його структурі системи супржених зв'язків в порівнянні з **2.83**. Виходячи з цих міркувань, каталізатори кислотного типу можуть сприяти перетворенню **2.83** в **3.171**. І, дійсно, при нагріванні солі **2.83** в Ac_2O ми отримали бромід імідазолію **3.171** в індивідуальному стані і з високим виходом (79%).

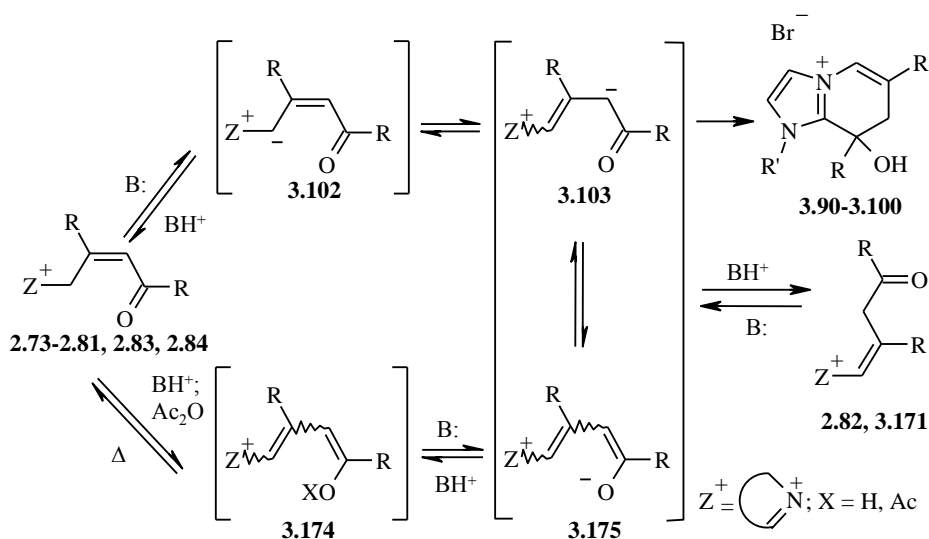


Схема 3.66.

Будова солі **3.171** підтверджена даними ЯЕО, які дозволили визначити також і її конфігурацію як *E*-: при насиченні на частоті сигналу метиленової групи $\text{C}_{(3)}\text{H}_2$ (3.49 м.д.) спостерігалось збільшення інтенсивності сигналів обох *трет*-бутильних груп і сигналу Н-4 (7.34 м.д., д, $^3J = 1.2$ Гц), а в експерименті $\{H-1'\}$ (6.73 м.д.) – збільшення інтенсивності сигналу групи $2'-t\text{-Bu}$ (1.11 м.д.) та Н-4 ($\eta < 4\%$). Подібно **2.82**, у спектрі ^1H -ЯМР продукту **3.171** сигнал метиленової групи розміщений при 3.49 м.ч. і відрізняється від аналогічного сигналу при 4.88 м.ч. для **2.83**.

Ізомерна сіль **3.171** виявилася більш стійкою при нагріванні з основами, але її циклізацію вдалося здійснити в присутності MeONa і, таким чином отримати імідазоазепін **3.172** в індивідуальному стані.

3.2.3. Азепіно[2,1-*b*]бензімідазоли

Під час проведення нашого дослідження було встановлено, що плавлення суміші γ -бромдипнонів **1.18** та **2.1-2.3** з 1,2-диметил-1*H*-бензімідазолом при 110°C і подальша обробка продукту реакції основою (морфолін) приводить до бромідів 11-метил-7,9-діарил-6*H*,11*H*-азепіно[2,1-*b*]бензімідазол-5-ію **3.176-3.179** (схема 3.66) [193]. Відмінності в поведінці вихідних бромідів спостерігаються тільки для 4-метоксизаміщеного γ -бромдипнона **2.1**, що перетворюється під час перебігу реакції в суміш 1:1 солі **3.177** і продукту внутрішньомолекулярної циклізації – 2,4-*bis*(4-метоксифеніл)фуран, підвищена схильність до утворення якого в присутності основ є характерною властивістю γ -бромдипнонів. Отриману суміш вдалося розділити методом колоночної хроматографії. Спроби виділити проміжний продукт у цій реакції (четвертинну сіль бензімідазолію) виявилися безуспішними: витримування суміші вихідних реагентів при кімнатній температурі або нагріванні в бензені чи ацетонітрилі веде до переважного утворення гідроброміду 1,2-диметил-1*H*-бензімідазолу.

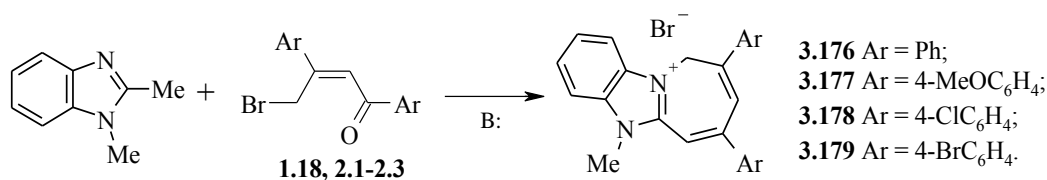


Схема 3.66.

Будова продуктів реакцій встановлена на підставі даних елементного аналізу й спектральних досліджень. У спектрах ¹H-ЯМР солей **3.176-3.179** у тих же областях, що й у спектрах імідазопохідних **3.157-3.164**, присутній двопротонний синглет метиленової групи й два ароматичні синглети, віднесені до сигналів азепінового циклу. Для точного віднесення сигналів і визначення положення метиленової групи було проведено 2D та ЯЕО експерименти (рис. 3.11 та див. табл. 3.11). Споріднення структур циклічних солей бензімідазолію й імідазолію підтверджують також дані їх ІЧ й УФ спектрів, у яких виявлений ряд аналогій. Так, УФ спектри солей

характеризуються наявністю двох максимумів поглинання в діапазонах 260–274 нм й 325–332 нм із інтенсивністю $\lg \epsilon = 4.00\text{--}4.88$.

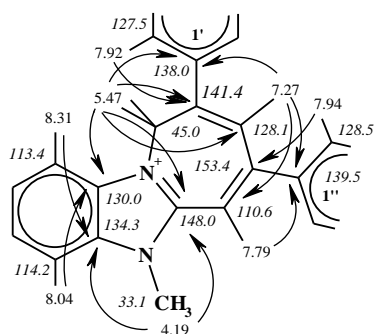


Рис.3.11. Кореляції ЯМР¹H-¹³C для сполуки **3.176**.

Таблиця 3.11.

Результати експериментів з гетероядерних кореляцій **3.176** (HMBC та HMQC).

¹ H-ЯМР	HMQC	HMBC	NOESY
8.31	113.4	134.3, 127.7	7.69, 5.47
8.04	114.2	130.6, 127.5	7.69, 4.19
7.94	128.9, 127.5	153.4, 141.4, 131.5, 130.6, 128.1	7.79, 7.57, 7.50, 7.27
7.79	110.6	153.4, 139.5, 128.1	7.94
7.69	127.5	130.0, 113.4, 114.2	8.31, 8.04
7.57	131.5	139.5	7.94, 7.50
7.50	130.0	138.0, 130.0	7.54
7.27	128.1	141.4, 139.5, 138.0, 110.6, 45.0	7.94
5.47	45.0	148.0, 141.4, 138.0, 130.0, 128.1	8.31, 7.94
4.19	33.1	148.0, 134.3	8.04, 7.79

На відміну від ароматичних аналогів нам вдалось ідентифікувати утворення четвертинних солей бензімідазолію для *трет*-бутильного аналогу γ -бромдипнона. Виділити в чистому виді продукт **2.85** не вдалось, оскільки реакційна суміш містила вихідний 1,2-диметилбензімідазол, проте наступна циклізація у присутності поташу привела до продукту **3.180** з хорошим виходом (схема 3.67).

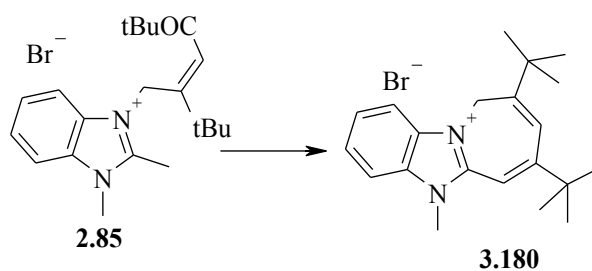


Схема 3.67.

РОЗДІЛ 4

ВЛАСТИВОСТІ ПОХІДНИХ ДІАЗОЛО[*a*]ПІРИДИНУ

Для проведення синтезів з складними органічними молекулами, що містять декілька функціональних груп, часто виникає необхідність тимчасово їх блокувати, оскільки вони можуть вступати в реакції, які проводять з участю інших груп сполуки. Аналогічна ситуація спостерігається при розгляді діазолів, оскільки реакція алкілування іде з участю не тільки NH-групи, а за третинним атомом азоту. Для регіоселективного проведення даного типу реакцій використовують захисні групи [194].

4.1. Дезалкілування четвертинних солей.

Розроблення нового методу побудови анельованих шестичленних циклів до (бенз)імідазолу та тріазолу було першочерговим нашим завданням. Було знайдено, що використання ароматичних, гетероароматичних та аліфатичних вінілогів бромкетонів приводить до циклічних продуктів із кількісними виходами. Продовження ланцюга синтетичних перетворень з використанням у синтезі груп, які б дозволили перебігу реакції циклізації та їх наступне елімінування, стало новим етапом розвитку розробленого методу (схема 4.1). Оскільки одержані основи потенційно більш реакційноздатні, то їх можна використовувати для наступного синтезу більш складних структур. А також гетероциклічні системи азола[*a*]піридинового ряду є об'єктами, що інтенсивно досліджуються в пошуку нових лікарських препаратів.

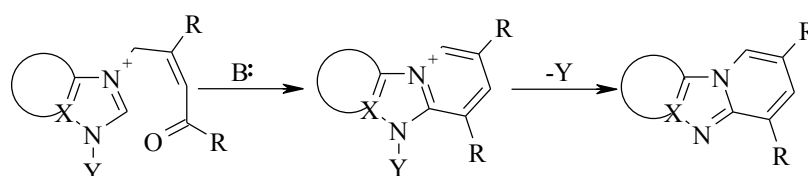


Схема 4.1.

Серед різноманіття захисних NH-груп нами було вибрано ті групи, які по-перше сильно не знижували б основність гетеросистеми, тому що цей ефект

уповільнює швидкість реакції кватернізації діазолів бромокетонами. По-друге, були б стійкими до проведення реакції циклізації вихідних бромідів діазолію. По-третє, знімались швидко та приводили до високих виходів кінцевих продуктів. До таких належать:

1) фенацильна група (PhCOCH_2 , введення $\text{PhCOCH}_2\text{Br}/\text{Et}_3\text{N}$, зняття $\text{Zn}/\text{MeOH}-\text{AcOH}$), на основі якої було здійснено синтези аналогів пептидного гормону ангіотенсину II (від гіпертонії) [195] та заміщених L-гістидинів [196, 197];

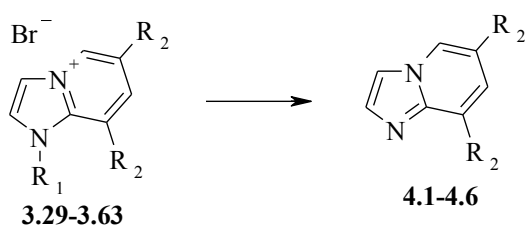
2) β -ціаноетильна група ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, введення $\text{CH}_2=\text{CH}_2\text{CN}$, зняття NaOH або MeONa/MeOH), застосування якої вивчалось для синтезу заміщених імідазолів [198,199] та його похідних супрамолекулярних порфіринів [200], бензімідазолів [201] та тріазолів з протигрибковими властивостями [202];

3) бензильна група (PhCH_2 , введення $\text{PhCH}_2\text{Br}/\text{NaOH}$, зняття $\text{Pd}/\text{C}, \text{HCOONH}_4/\text{MeOH}$ або $\text{H}_2/\text{Pd}/\text{C}$), використану для синтезу карбаматних аналогів пілокарпіну [203], антагоніста рецептора γ -аміномасляної кислоти (лікування захворювань очей) [204], інгібіторів мітоген активуючої протеїнкінази p38 (хронічних артритів) [205] та інгібіторів тРНК-гуанінтрансглікозилази (дизентерії) [206].

У якості захисної алкільної групи в синтезі похідних імідазолу можна застосовувати фенацильну групу, яка легко знімається при обробці цинковим пилом в оцтовій кислоті. У нашому випадку такий підхід не виправдав себе повною мірою, тому що реакція **3.47** в аналогічних умовах за 3 год. привела до утворення бажаного продукту **4.3** тільки з 32% виходом (схема 4.2) [207].

Вивчення впливу основного середовища на синтезовані циклічні продукти продемонструвало, що 1-(2-ціаноетил) заміщені четвертинні солі азоло[*a*]піридинів нестійкі до нагрівання навіть в присутності морфоліну. Взаємодія з MeONa приводить до елімінування ціаноетильної групи, даний результат підтверджує відсутність сигналів аліфатичного характеру в спектрах ^1H -ЯМР. Ймовірно, що механізм дезалкілювання включає стадію утворення за певних умов *N*-лідної структури з локалізацією негативного заряду на атомі

вуглецю C₍₁₎ ціаноетильного фрагмента, що ускладнює процес утворення бромідів імідазопіридинію. Як було згадано вище, в реакції циклізації в основному середовищі (метод А-В) продукти типу **3.29** не вдалось отримати, тому що було виділено складні суміші продуктів, в яких вміст бажаних бромідів 1-(2-ціаноетил)-6,8-діарил-1*H*-імідазо[1,2-*a*]піридин-4-ію типу **3.29** не перевищував 50% (згідно даних спектрів ¹H-ЯМР). Модифікуючи розроблені стандартні методи, ми запропонували метод гетероциклізації в оцтовому ангідриді (нагрівання 10-20 хв.), в якому зазвичай вихід цільових продуктів не гірший, ніж за методом А.



R₁ = CH₂CH₂CN (**3.29**, **3.37**, **3.44**, **3.56**), C₆H₅CH₂ (**3.61**, **3.63**), C₆H₅COCH₂ (**3.47**),
 R₂ = 4-X-C₆H₄, де X = H (**4.1**), OCH₃ (**4.2**), Cl (**4.3**), 2-тієніл (**4.4**), R₂ = *tert*-Bu (**4.5**), Me (**4.6**).

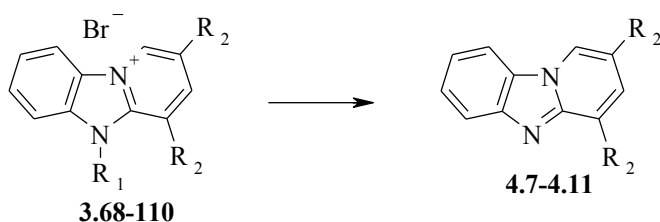
Схема 4.2.

Використання β-ціаноетильної групи було найбільш оптимальним методом, оскільки реакція проходить під дією MeONa за 10-20 хв. з кількісним виходом 6,8-*R*-імідазо[1,2-*a*]піридинів **4.1-4.4**.

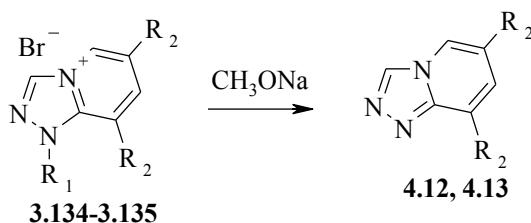
Проте у випадку аліфатичних замісників в бутеноновому фрагменті нециклічних представників, проведення реакції гетероциклізації останніх не приводило до бажаного продукту, оскільки речовини з β-ціаноетильною групою були ще менш стійкими. Для вирішення цієї проблеми та вибору нових альтернативних методів проведення реакції гетероциклізації, яка не залежить від кислотно-основних характеристик середовища, зупинилися на бензильному захисті. Зняття групи проводять використовуючи каталітичний гідрогеноліз на паладієвих каталізаторах. Зазвичай беруть водень, проте його можна замінити на форміат амонію. Для нашого випадку реакція проходить виключно елімінуванням бензильної групи з утворенням продуктів **4.5** і **4.6**, без побічного відновлення гетероциклічного скелету імінієвого фрагмента.

Для підтвердження будови кінцевих продуктів проведено ряд спектральних експериментів. Характерною ознакою спектрів ^1H -ЯМР сполук **4.1-4.6** є наявність чотирьох однопротонних сигналів протонів імідазо[1,2-*a*]піридину, розташованих у слабкому полі, проте зсунутих в сильне поле в порівнянні з аналогічними сигналами вихідних бромідів імідазо[1,2-*a*]піридинію та відсутність сигналів протонів β -ціаноетильної чи бензильної груп. Аналіз спектрів дає сигнали Н-5 при 8.81-9.00 м.ч., Н-7 при 8.02-8.08 м.ч., Н-2 при 7.67-7.82 м.ч. та Н-3 при 7.64-7.69 м.ч.

Відповідні нециклічні похідні 1-(2-ціаноетил) четвертинних бромідів бензімідазолію та тріазолію виявилися більш стійкими до дії амінів, і при нагріванні сполук у присутності основи приводять до очікуваних бромідів 2,4-діарилпіридо[1,2-*a*]бензімідазолію і 6,8-діарил[1,2,4]тріазоло[4,3-*a*]піридинію з високими виходами. Під дією MeONa із бромідів 1-(2-ціаноетил)-піридо[1,2-*a*]бензімідазолію (**3.68-3.110**) та 6,8-діарил[1,2,4]тріазоло[4,3-*a*]піридинію (**3.134, 3.135**) отримано відповідні вільні основи – 2,4-діарилпіридо[1,2-*a*]бензімідазоли (**4.7-4.11**) і 6,8-діарил[1,2,4]тріазоло[4,3-*a*]піридини (**4.12, 4.13**)(схема 4.3). Ознаки спектрів ^1H -ЯМР синтезованих сполук також вказують на відсутність четвертинного азолієвого фрагмента.



$R_1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ (**3.68, 3.72, 3.76, 3.106**), $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (**3.110**), $R_2 = 4\text{-X-C}_6\text{H}_4$, де $\text{X} = \text{H}$ (**3.68, 4.7**), OCH_3 (**3.72, 4.8**), Cl (**3.76, 4.9**), 2-тієніл (**3.106, 4.10**); *трет*-Bu (**3.110, 4.11**).



$R_1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, $R_2 = 4\text{-X-C}_6\text{H}_4$, де $\text{X} = \text{H}$ (**3.134, 4.12**), Cl (**3.135, 4.13**).

Схема 4.3.

Раніше нами було показано, що перетворення нециклічних солей азолію в циклічні продукти азоло[*a*]піридинію під дією основи протікає через стадію утворення гідроксипохідних, структура яких залежить від будови вихідних сполук й умов перебігу реакції. У таких солях азолію також може відбуватися дезалкілювання *N*-заміщених груп, про особливості даних перетворень буде розглянуто нижче. Доказом непередбачуваної поведінки β -ціаноетильної групи є проведення циклізації бромідів гетероароматичного **2.67** та аліфатичного **2.71** типу. Як і у випадку з гідроксипохідними вдалось виділити та ідентифікувати проміжні продукти, тоді як для ароматичних замісників в дипноновому фрагменті циклізація проходить без перешкод.

Алкілювання 1-(2-ціаноетил)-бензімідазолу бромокетоном **2.5в** ацетонітрилі приводить до продукту **2.67**, натомість реакція в бензені при кімнатній температурі утворює суміш солей **2.67** і броміду 5-(2-ціаноетил)-4-гідрокси-2,4-ди-2-тієніл-4,5-дигідро-3*H*-піридо[1,2-*a*]бензімідазол-10-ію (**4.14**) (1:1) (схема 4.4). Циклізація в цьому випадку ініційована вихідним бензімідазолом. Будову сполуки **4.14** встановлено на основі спектра ¹H-ЯМР суміші **2.67** + **4.14** за характерним для 3*H*-4,5-дигідропохідних піридо[1,2-*a*]бензімідазолію сигналів піридинового фрагмента: 8.23 (1H, с, H-1), 3.84 (1H, д, ²*J* = 16.0, 3-H_A), 3.62 (1H, д, ²*J* = 16.0, 3-H_B). При нагріванні суміші **2.67** + **4.14** у присутності морфоліну, замість очікуваного броміду 5-(2-ціаноетил)-піридо[1,2-*a*]бензімідазолію **3.106**, отримано продукт дезалкілювання – 2,4-ди-2-тієніл-3,4-дигідропіридо[1,2-*a*]бензімідазол-4-ол (**4.15**). У його спектрі ¹H-ЯМР сигнал метиленової групи C₍₃₎H₂, як і у випадку солі **4.14**, спостерігається у вигляді двох дублетів при 3.45 й 3.32 м.ч. з ²*J* = 16.5 Гц, а сигнал H-1 - при 8.03 м.ч. Уширений синглет при 6.83 м.ч., який обмінюється з D₂O віднесений до ОН-групи, якому в ІЧ спектрі відповідає уширена смуга при 3020 см⁻¹. Виявилось, що реакція дегідратації, що веде до броміду піридобензімідазолію **3.106**, є переважаючим процесом тільки в присутності більш слабкої основи Et₃N. Проте, в індивідуальному стані сіль **3.106** не була отримана, а тільки у вигляді суміші сполук **3.106** + **4.14** (9:1) при нагріванні в ацетоні з

Et₃N протягом 1 години. Збільшення часу нагрівання в цьому випадку приводить до появи в реакційній суміші продуктів дезалкілювання. Вільна основа **4.10** отримана із суміші **3.106** + **4.14** (9:1) аналогічно дією MeONa.

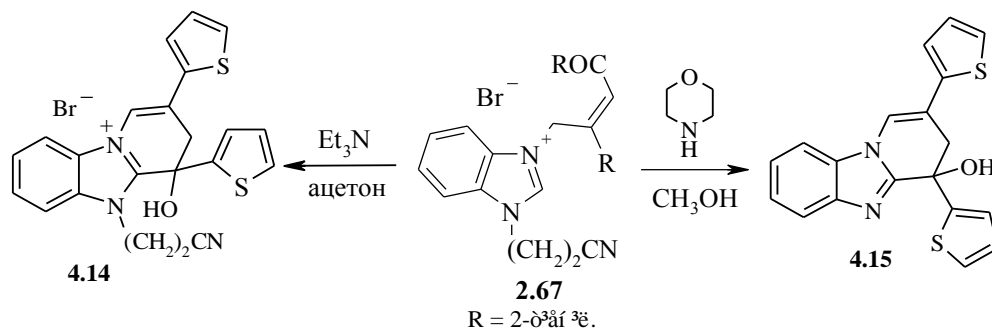


Схема 4.4.

При алкілюванні діазолів, що містять 2-ціаноетильну групу бромокетоном **1.7** тільки в одному випадку вдалося одержати продукт – бромід 3-[(2*Z*)-2-*трет*-бутил-5,5-диметил-4-оксогекс-2-ен-1-іл]-1-(2-ціаноетил)-1*H*-бензімідазол-3-ію (**2.71**), який можна було б використати в подальшому ланцюзі перетворень у відповідні основи. Однак, при нетривалому нагріванні (45 хв.) солі **2.71** в ацетоні з Et₃N було отримано бромід 2,4-ди-*трет*-бутил-5-(2-ціаноетил)-4-гідрокси-4,5-дигідро-1*H*-піrido[1,2-*a*]бензімідазол-10-ію (**4.16**), для якого подібно сполуці **4.14**, при взаємодії з основами переважним напрямком реакції також виявилось дезалкілювання (схема 4.5).

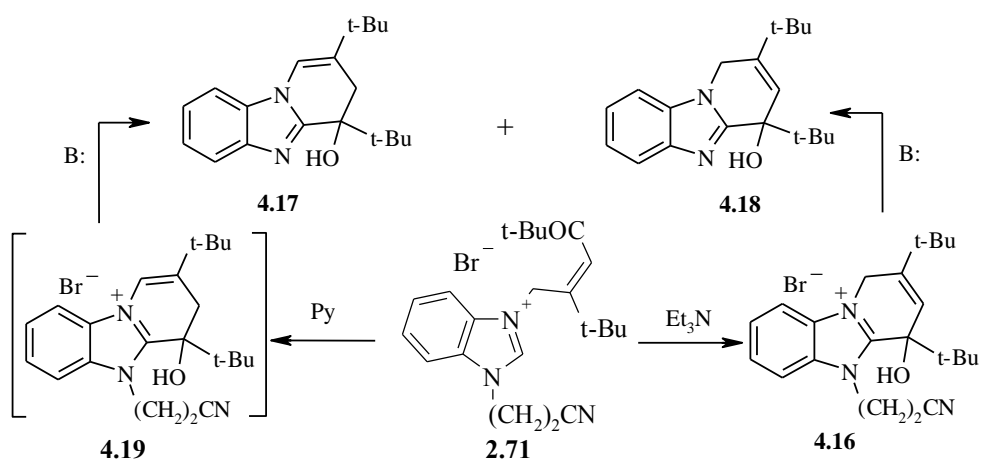


Схема 4.5.

Сполука **4.16** отримана в чистому виді, а її будова визначена за результатами експериментів ЯЕО. При більше тривалому (2 год.) нагріванні в тих же умовах із солі **2.71** утворюється суміш продуктів дезалкілювання 2,4-ди-

трет-бутил-3,4-дигідропіридо[1,2-*a*]бензімідазол-4-ол (**4.17**) і 2,4-ди-*трет*-бутил-1,4-дигідропіридо[1,2-*a*]бензімідазол-4-ол (**4.18**) (1:2). Використання більше сильної основи – піридину, приводить до суміші тих же продуктів, але з переважним вмістом сполуки **4.17** (88%). Очевидно, що 3,4-дигідропохідне **4.17**, як і його аналог – сполука **4.18**, утворюється із четвертинної солі 3,4-дигідропіридобензімідазолію будови (**4.19**) – аналога солі **4.14**.

Склад отриманих сумішей сполук **4.17** + **4.18** і будова їхніх компонентів визначено з даних хроматомас-спектрометрії (піки молекулярних іонів мають однакові значення m/z : 299.2 $[M + 1]^+$, але різний час виходу) і спектрів ^1H -ЯМР, у яких критерієм відмінності гідроксипохідних **4.17** й **4.18** є положення сигналів протонів піридинового циклу. У спектрі сполуки **4.18**, як й у спектрі солі **4.16**, з якої вона утворюється, сигнал протонів групи $\text{C}_{(1)}\text{H}_2$ спостерігається в більш слабкому полі (два дублети при 4.91 й 4.57 м.ч. з $^2J = 17.0$ Гц), а метиного $\text{H}-3$ – у більш сильному полі (5.77 м.ч.) у порівнянні з ізомером **4.17**. Сполуки **4.17** й **4.18** виявилися близькими по хроматографічній рухливості (для **4.17** $R_f = 0.51$, для **4.18** $R_f = 0.45$, бензол – етанол, 9:1) і по розчинності, тому розділити суміші нам не вдалось.

Відзначені особливості поведінки гідроксипродуктів піридобензімідазолію у присутності основ можна пояснити тим, що зі збільшенням донорного ефекту замісників у піридиновому циклі більш бажаним виявляється депротонування по $\text{C}_{(1)}$ ціаноетильного замісника. І, як наслідок, швидше протікає дезалкілювання.

Метод циклізації 1-(2-ціаноетил)-заміщених солей імідазолію нагріванням в As_2O був випробуваний і на відповідних солях бензімідазолію. Все-таки, у цих випадках реакція приводить до утворення складних сумішей продуктів. І, тільки для реакції із бромідом **2.71** вдалось визначити будову основного продукту реакції. Виявилось, що при нагріванні в As_2O сіль **2.71** легко перетворюється в ізомерну – бромід 3-[(1*Z*)-2-*трет*-бутил-5,5-диметил-4-оксогекс-1-ен-1-іл]-1-(2-ціаноетил)-1*H*-3,1-бензімідазол-3-ію (**4.20**) (схема 4.6). Перетворення протікає на 50% при нагріванні протягом 30 хв. При більш

тривалому нагріванні в реакційній суміші з'являються продукти циклізації, з яких вдається достовірно ідентифікувати продукт будови **4.19** – за характерним для 4-гідрокси-4,5-дигідро-3*H*-похідних піридобензімідазолію сигналом піридинового циклу в спектрі ¹H-ЯМР (3.18 м.ч., д.д., C₍₃₎H₂).

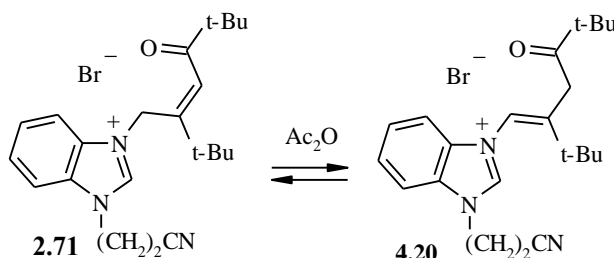
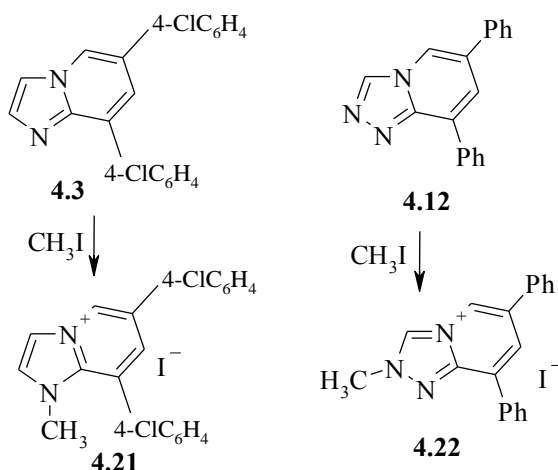


Схема 4.6.

Будова сполуки **4.20** встановлена на підставі раніше отриманих даних. У спектрі ¹H-ЯМР суміші присутній подвійний набір сигналів протонів приблизно рівної інтенсивності, і в області, характерній для ізомерних солей спостерігаються сигнали 9.76 м.д. (1H, с, Н-2), 7.02 м.ч. (1H, с, Н-1') і 3.55 м.ч. (2H, с, C₍₃₎H₂), віднесені до сигналів протонів сполуки **4.20**. В ІЧ спектрі суміші також присутні дві смуги коливальності С=О—при 1681 й 1703 см⁻¹. Більш високочастотна відповідає ізомерній солі **4.20**. Спроби виділити сполуку **4.20** із суміші методами кристалізації або хроматографії виявилися безуспішними, очевидно, в силу її більшої реакційної здатності в порівнянні з ізомером **2.71**. Таке припущення можна зробити з аналізу положень сигналів протонів Н-2 в ізомерних структурах, яке у сполуці **4.20** спостерігається в більш слабкому полі, ніж для **2.71** (9.62 м.д.).

Отримані вільні основи азоло[*a*]піридинів – це безбарвні речовини, розчинні при нормальних умовах у полярних розчинниках і помірно – при нагріванні в протонних розчинниках. Ці сполуки не утворюють стійких протонних солей (крім продукту **4.6**), але можуть бути кватернізовані алкілгалогенідами. Так, при алкілуванні сполуки **4.3MeI** в ацетонітрилі при кімнатній температурі отримано йодид 6,8-біс(4-хлорфеніл)-1-метил-1*H*-імідазо[1,2-*a*]піридин-4-ію (**4.21**)(схема 4.7). У цих же умовах 6,8-дифеніл[1,2,4]тріазоло[4,3-*a*]піридин **4.12** перетворюється не в 1-метил-похідне типу **3.130**, а в йодид 2-метил-6,8-

дифеніл-2*H*-[1,2,4]тріазоло[4,3-*a*]піридин-4-ію (**4.22**), що обумовлено більшою нуклефільністю й стеричною доступністю атома азоту N₍₂₎ у порівнянні з N₍₁₎. Будова ізомерної четвертинної солі **4.22** доведена на основі експерименту NOESY.



Протонування основи **4.12** також відбувається по N₍₂₎, що було встановлено з даних УФ спектрів 1-метил- **3.130**, 2-метил-заміщеної солі **4.22** і сполуки **4.12** в присутності HCl (рис. 4.1).

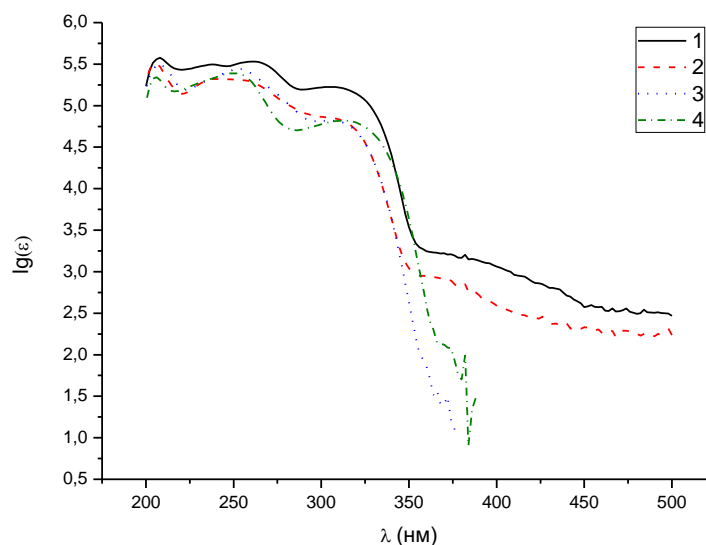


Рис. 4.1. УФ спектри тріазолопіридинів (MeOH), λ , нм ($\lg \epsilon$): **4.22** 1: 208 (5.57), 238 (5.49), 262 (5.53), 314 (5.19); **4.12+HCl** 2: 206 (5.50), 236 (5.31), 256 (5.30), 314 (4.80); **3.130** 3: 206 (5.49), 252 (5.44), 314 (4.78); **4.12** 4: 206 (5.34), 252 (5.38), 316 (4.18).

4.2. Біологічна активність синтезованих речовин *in silico*

З метою оцінки біологічного потенціалу синтезованих сполук було проведено розрахунок їх спектра біологічної активності. Дані з оцінки біологічної активності синтезованих сполук наведено в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1.

Результати передбачення біологічної активності синтезованих сполук

Сполука	Інгібітор секологанінсинтази		Інгібітор метилтетрагідроберберин 14-монооксигенази		Інгібітор протопін-6-монооксигенази		Інгібітор 7-деоксилоганін 7-гідролази	
	P_a	P_i	P_a	P_i	P_a	P_i	P_a	P_i
3.62	0.971	0.001	0.954	0.001	0.954	0.001	0.941	0.001
3.63	0.965	0.001	0.947	0.001	0.947	0.001	0.933	0.001
3.109	0.957	0.001	0.934	0.002	0.933	0.001	0.914	0.002
3.110	0.953	0.001	0.931	0.002	0.930	0.001	0.911	0.002
3.125	0.957	0.001	0.932	0.002	0.932	0.001	0.912	0.002
3.141	0.963	0.001	0.941	0.002	0.939	0.001	0.924	0.002
4.5	0.975	0.001	0.961	0.001	0.961	0.001	0.950	0.001
4.11	0.965	0.001	0.946	0.001	0.945	0.001	0.930	0.001

Прогнозована активність синтезованих сполук має відношення до гальмування дії різноманітних оксидоредуктаз, споріднених до цитохромів P450. Біосинтез алкалоїдів в рослинах залучає багато каталітичних стадій, що каталізуються ферментами, які належать до широкого ряду білкових молекул. Характеристика нових алкалоїдних біосинтетичних ферментів в термінах структурної біохімії, молекулярної і клітинної біології, та біотехнологічних застосувань лежить в центрі дослідження минулого десятиліття. Надродина мітохондріальних цитохромів P450 – є групою з понад 300 ензимів, що каталізують окиснення, епоксидування, аліфатичне гідроксилювання та інші реакції. У ссавців вони задіяні не лише в метаболізмі ейкозаноїдів, а й у синтезі стероїдних гормонів, метаболізмі ліків та окисненні жирних кислот. Їх розподілено на родини та підродини за гомологічною послідовністю (CYP1, CYP2, CYP3 і т.д.), у людини виявлено 12 родин. Встановлено, що секологанінсинтаза належить до 72 підродини цитохрому P450 і бере участь в біосинтезі більшості індольних, хінінових алкалоїдів, алкалоїдів іпекакуани та піролохіноліну, а також і простих монотерпенових алкалоїдів. Мікросомальна

протопін-6-гідроксилаза – центральний ензим в біосинтезі бензофенантрїдинових алкалоїдів. Аналогічну роль відіграє метилтетрагідроберберин 14-монооксигеназав синтезі ізохінолінових алкалоїдів.

Найвища прогнозована активність відповідає похідним ди-(*трет*-бутил)-азоло[*a*]піридинів. Збільшення рівня біологічної активності спостерігається також для деяких продуктів реакцій ди-(4-бромфеніл)- та ди-(2-тіеніл)-бромокетонів. Так, програма передбачає високу активність для четвертинної імідазолієвої солі **2.37** як інгібітора проліламінопептидази (0,952, 0,007), що каталізує видалення передостаннього пролільного залишку від *N*-кінця білків. Показано, що вона зв'язана з розвитком інфаркту міокарда оскільки відповідальна за деградацію регулятора тиску крові ссавців нонапептиду брадикініну. Нещодавно було продемонстровано, що інгібітори проліламінопептидази істотно полегшують перебіг інфаркту міокарду.

Варта уваги передбачувана активність сполуки **2.41**у гальмуванні мономерної саркозин оксидази (0,922, 0,007), яка належить до найпростіших представників недавно визнаного сімейства ферментів еукаріот та прокаріот, які каталізують подібні окислювальні реакції з різним вторинними або третинними амінокислотами і містять ковалентно зв'язаний флавін.

РОЗДІЛ 5

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

ІЧ спектри сполук в таблетках CsI чи KBr зареєстровані на пристрої Ray-Unicam SP3-300 та PerkinElmer «SpectrumBX», наведені частоти валентних коливань ν в cm^{-1} . Спектри ^1H -ЯМР розчинів в ДМСО- d_6 отримані на пристрої Mercury 400 (Varian) (400 МГц) та Bruker AVANCE DRX 500 (500 МГц). Стандарт внутрішній ТМС. Хімічні зсуви в м.ч., шкала δ , КССВ (J) в Гц. Прийняті скорочення: с – синглет, д – дублет, т – триплет, кв – квартет, м – мультиплет, у. – уширений. УФ спектри $5 \cdot 10^{-5}$ М розчинів сполук зареєстровані в метанолі на спектрофотометрі “UV/VIS Spectrometer Lambda 20”. Мас-спектри виміряні на мас-спектрометрі Agilent 1100 Series, з селективним детектором Agilent LC/MSDSL, зразок вводиться в матриці трифтороцтової кислоти, іонізація ЕУ, наведені чисельні значення m/z ($I_{\text{відносна}}$, %). $[M+1]$ – пік молекулярного йону. Опромінення розчинів в метанолі здійснювалось за допомогою ртутної лампи ПРК-4. Температури топлення синтезованих речовин виміряні в пірексових капілярах в пристрої Тіле і підлягали коригуванню. Контроль за ходом реакції та чистоти одержаних речовин здійснювалось за допомогою ТШХ на пластинах Silufol UV-254.

5.1. Опис експерименту до розділу 2

Методи синтезу та дані фізичних методів дослідження сполук **1.13l, h, i, 2.1-2.5, 2.7, 2.9, 2.11-2.44, 2.47-2.50, 2.52-2.56, 2.58-2.59, 2.62-2.69, 2.71-2.73, 2.75-2.85, 2.87-2.91, 2.93-2.116** наведені в Додатку А.

1,3-Дифеніл-2-бутен-1-он (1.13a) [31].

До розчину 18 г (0.15 моль) ацетофенону у 35 мл (0.75 моль) сухого етанолу повільно додають 30 г (0.25 моль) тіонілхлориду при перемішуванні і температурі 15-20 °С. Перемішують 1 год. і до темно-червоного розчину

додають водний розчин соди. Екстрагують двічі порціями (20 мл) CHCl_3 , органічний шар відділяють і сушать над Na_2SO_4 . Після упарювання розчинника залишок переганяють при 150-155 °C/1 мм. Вихід: 12.8 г (60-70%).

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.ч., (J , Гц): 8.04 (2H, д, $^3J = 7.5$, H-2', H-6'), 7.71 (2H, д, $^3J = 7.5$, H-2'', H-6''), 7.62 (1H, т, $^3J = 7.5$, H-4'), 7.52 (2H, т, $^3J = 7.5$, H-3', H-5'), 7.44 (3H, м, H-3'', H-4'', H-5''), 7.32 (1H, с, H-2), 2.48 (2H, с, $\text{C}_{(4)}\text{H}_3$).

4-Бром-1,3-дифеніл-2-бутен-1-он (1.18)[45].

До розчину 11.1 г (0.05 моль) дипнону (**1.13a**) в 50 мл безводного тетрачлорметану додають 8.9 г (0.05 моль) *N*-бромсукциніміда. Суміш нагрівають до кипіння, додають 0.3 г (0.0012 моль) пероксиду бензоїла і кип'ятять 1 год. Охолоджують і відфільтровують сукцинімід. Розчинник упарюють, жовту олію обробляють метанолом і залишок кристалізують із 2-пропанола.

Вихід: 7.7 г (51%). т.пл. 66–67 °C (із MeOH).

Знайдено, %: C 63.82, H 4.33, Br 26.54. $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{BrO}$. М.м. 301.178. Обраховано, %: C 63.81, H 4.35, Br 26.53.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.ч., (J , Гц): 8.06 (2H, д, $^3J = 7.5$, H-2', H-6'), 7.78 (2H, д, $^3J = 7.5$, H-2'', H-6''), 7.66 (1H, с, H-2), 7.57 (2H, м, H-3', H-5'), 7.48 (4H, м, H-3'', H-4', H-4'', H-5''), 5.08 (2H, с, $\text{C}_{(4)}\text{H}_2$).

Бромід (2E)-N,N,N-триетил-4-оксо-2,4-ди(2-тіеніл)-2-бутен-1-амонію (2.6).

До розчину 0.5 г (1.6 ммоль) бромкетону**2.5** в 20 мл бензену додають 0.3 мл (2.1 ммоль) триетиламіну і витримують при кімнатній температурі 24 год. Осад відфільтровують, промивають ацетоном.

Вихід: 0.29 г (44 %). т. пл. 115–118 °C (Me_2CO).

Знайдено, %: N 3.41, Br 19.35, S 15.42. $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{BrNOS}_2$. М.м. 414.42. Обраховано, %: N 3.38, Br 19.28, S 15.47.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.ч., (J , Гц): 8.15 (1H, д, $^3J = 3.2$, H-3'''), 8.07 (1H, д, $^3J = 4.5$, H-5'''), 7.86 (1H, д, $^3J = 3.5$, H-3''), 7.79 (1H, д, $^3J = 4.8$, H-5''), 7.52 (1H,

c, H-3'), 7.27 (1H, м, H-4'''), 7.22 (1H, м, H-4''), 5.06 (2H, с, C₍₁₎H₂), 3.39 (6H, кв, ³J = 6.6, CH₂), 1.28 (9H, т, ³J = 6.6, CH₃).

ІЧ спектр, (KBr), ν, см⁻¹: 3080, 2974, 2941, 1630 (C=O), 1565, 1413, 1242, 770, 736.

Бромід 1-[(2Z)-2-трет-бутил-5,5-диметил-4-оксогекс-2-еніл]піридинію (2.8)

До розчину 1 г (3.8 ммоль) бромокетону **1.7** в 20 мл MeCN додають 0.3 г (3.8 ммоль) піридину і витримують реакційну суміш при кімнатній температурі 24 год. Розчинник упарюють, залишок обробляють Et₂O.

Вихід: 1.01 г (90 %). т. пл. 186–188 °C (із CH₃NO₂).

Знайдено, %: C 59.91, H 7.64, N 4.18, Br 23.50. C₁₇H₂₆BrNO. М.м. 340.23.

Обраховано, %: C 60.00, H 7.70, N 4.12, Br 23.48.

Спектр ¹H-ЯМР (DMCO-d₆), δ, м.ч., (J, Гц): 8.96 (2H, д, ³J = 6.0, H-2, H-6), 8.64 (1H, т, ³J = 8.0, H-4), 8.16 (2H, т, ³J = 8.0, H-3, H-5), 7.04 (1H, с, H-3'), 5.51 (2H, с, C₍₁₎H₂), 1.14 (9H, с, 4'-C(CH₃)₃), 1.07 (9H, с, 2'-C(CH₃)₃).

ІЧ спектр, (KBr), ν, см⁻¹: 3036, 2958, 1673 (C=O), 1620, 1488, 1371, 1097, 864, 775, 683.

Бромід 1-метил-3-[(2Z)-4-оксо-2,4-дифеніл-2-бутеніл]-1H-імідазол-3-ію (2.10)

Розчиняють 1 г (3.32 ммоль) γ-бромдипнону у 30 мл бензену і додають 0.27 г (3.35 ммоль) 1-метилімідазолу. Суміш залишають за кімнатної температури на 2-24 год. Осад відфільтровують, промивають ацетоном.

Вихід: 1.20 г (95%). т.пл. 219–220 °C (із CH₃NO₂).

Знайдено, %: C 62.62, H 4.93, Br 20.87, N 7.35. C₂₀H₁₉BrN₂O. М.м. 383.28.

Обраховано, %: C 62.67, H 5.00, Br 20.85, N 7.31.

Спектр ¹H-ЯМР (DMCO-d₆), δ, м.ч., (J, Гц): 9.38 (1H, с, H-2), 8.13 (2H, д, ³J = 8.0, H-2'', H-6''), 7.78 (2H, м, H-2', H-6'), 7.72-7.67 (4H, м, H-4, H-5, H-3', H-4'''), 7.57 (2H, т, ³J = 7.5, H-3'', H-5''), 7.45 (3H, м, H-3''-H-5''), 5.83 (2H, с, C₍₁₎H₂), 3.88 (3H, с, NCH₃).

Бромід 1-метил-3-[(2Z)-4-оксо-2-пентеніл]-1H-імідазол-3-ію (2.45)

До 0.76 г 86%-го (3E)-5-бромпент-3-ен-2-ону **1.2** (4.00 ммоль) в 30 мл бензену додають 0.33 г (4.00 ммоль) 1-метилімідазолу. Суміш витримують 2-24 год. при кімнатній температурі. Розчинник декантують, а залишок використовують для подальшої реакції циклізації.

Бромід 1-метил-3-[(2Z)-2-метил-4-оксо-2-пентеніл]-1H-імідазол-3-ію (2.46)

Отримано аналогічно сполуці **2.45** з 0.89 г 80%-го 5-бромо-4-метилпент-3-ен-2-ону **1.5** та 0.33 г (4.00 ммоль) 1-метилімідазолу.

Бромід 3-метил-1-[(2Z)-4-оксо-2,4-дифеніл-2-бутеніл]-3H-бензімідазол-1-ію(2.51)

Отримано аналогічно сполуці **2.10**. Час реакції 2-3 доби.

Вихід: 1.31 г (92%). т.пл. 182–184 °С (із MeNO₂).

Знайдено, %: С 66.48, Н 4.85, Вг 18.45, N 6.48. C₂₄H₂₁BrN₂O. М.м. 433.34.

Обраховано, %: С 66.52, Н 4.88, Вг 18.44, N 6.46.

Спектр ¹H-ЯМР (DMCO-d₆), δ, м.ч., (J, Гц): 10.17 (1H, с, Н-2), 8.15 (2H, д, ³J = 8.0, Н-2''', Н-6'''), 8.08 (1H, м, Н-7), 7.95 (1H, м, Н-4), 7.80 (2H, м, Н-2'', Н-6''), 7.70-7.55 (6H, м, Н-5, Н-3', Н-3''', Н-5'''), 7.36 (3H, м, Н-3''-Н-5''), 6.21 (2H, с, C_(1')H₂), 4.10 (3H, с, NCH₃).

ІЧ спектр, (KBr), ν, см⁻¹: 3040 (C_{Ar}-H), 1670 (C=O), 1620 (C=N), 1220, 770.

Бромід 3-(2-ціаноетил)-1-[(2Z)-4-оксо-2,4-біс-(4-метоксифеніл)-2-бутеніл]-3H-бензімідазол-1-ію(2.57)

Отримано аналогічно сполуці **2.51**. Розчинник декантують, а залишок використовують для подальшої реакції циклізації.

Бромід 1-[(2Z)-2-трет-бутил-5,5-диметил-4-оксо-2-гексеніл]-3-метил-3H-бензімідазол-1-ію (2.70)

Отримано аналогічно сполуці **2.51**, використовуючи MeCN як розчинник, упарити, масло обробити Et₂O, відфільтрувати.

Вихід: 1.10 г (85%). т.пл. 188–190 °C (із MeNO₂).

Знайдено, %: C 61.05, H 7.42, Br 20.33, N 7.12. C₂₀H₂₉BrN₂O. М.м. 393.36.

Обраховано, %: C 61.07, H 7.43, Br 20.31, N 7.12.

Спектр ¹H-ЯМР (DMCO-d₆), δ, м.ч., (J, Гц): 9.45 (1H, с, Н-2), 8.19 (1H, д, ³J = 8.0, Н-4), 8.03 (1H, д, ³J = 8.0, Н-7), 7.73 (2H, м, Н-5, Н-6), 7.02 (1H, с, Н-3'), 5.14 (2H, с, 3-CH₂), 4.09 (3H, с, 1-CH₃), 1.15 (9H, с, 4'-C(CH₃)₃), 1.08 (9H, с, 2'-C(CH₃)₃).

ІЧ спектр, (KBr), ν, см⁻¹: 2964, 1681 (C=O), 1611, 1572, 1474, 1454, 1211, 1091, 1004, 741.

Бромід 1-[2-(диетиламіно)етил]-2-метил-3-[(2Z)-4-оксо-2,4-дифеніл-2-бутеніл]-1H-імідазол-3-ію (2.74)

Отримано аналогічно сполуці **2.10**. Розчинник зливають, а залишок використовують для подальшої реакції циклізації.

Бромід 4-метил-3-[(2Z)-4-оксо-2,4-дифеніл-2-бутеніл]-1,3-тіазол-3-ію (2.86)

Отримано аналогічно сполуці **2.10**. Час реакції 2-4 доби.

Вихід: 0.81 г (62%). т.пл. 170–172 °C (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: C 59.96, H 4.48, Br 19.97, N 3.53, S 8.00. C₂₀H₁₈BrNOS. М.м. 400.33.

Обраховано, %: C 60.00, H 4.53, Br 19.96, N 3.50, S 8.01.

Спектр ¹H-ЯМР (DMCO-d₆), δ, м.ч., (J, Гц): 10.05 (1H, с, Н-2), 8.14 (2H, д, ³J = 8.0, Н-2'', Н-6''), 7.88 (1H, с, Н-5), 7.70 (3H, м, Н-2'', Н-6'', Н-4''), 7.66 (1H, с, Н-3'), 7.59 (2H, т, ³J = 8.0, Н-3'', Н-5''), 7.42 (3H, м, Н-3''–Н-5''), 6.12 (2H, с, C₍₁₎H₂), 2.45 (3H, с, 4-CH₃).

ІЧ спектр, (KBr), ν, см⁻¹: 2992, 1656 (C=O), 1603, 1443, 1225, 962, 769, 699.

Бромід 1-метил-4-[(2Z)-4-оксо-2,4-дифеніл-2-бутеніл]-1H-1,2,4-тріазол-4-ію (2.92)

Отримано аналогічно сполучі **2.86**. Осад відфільтровують і використовують для реакції циклізації.

5.2. Опис експерименту до розділу 3

Методи синтезу та дані фізичних методів дослідження сполук **3.26-3.28, 3.30-3.38, 3.40-3.51, 3.54-3.58, 3.60-3.61, 3.63, 3.65-3.82, 3.95, 3.98-3.100, 3.105-3.110, 3.112-3.113, 3.115, 3.117-3.128, 3.130-3.135, 3.138-3.142, 3.158-3.166, 3.171-3.173, 3.177-3.180** наведені в Додатку Б.

Бромід 1-метил-6,8-дифеніл-1H-імідазо[1,2-a]піридин-4-ію (3.24)

Суміш 0.77 г (2.0 ммоль) солі **2.10** і 1 мл Et₃N в 30 мл ацетону нагрівають 1-2 год. Після охолодження відфільтровують осад, промивають ацетоном.

Вихід: 0.65 г (89 %). т.пл. 352–354 °C (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 65.72, Н 4.64, Br 21.90, N 7.69. C₂₀H₁₇BrN₂. М.м. 365.26.

Обраховано, %: С 65.76, Н 4.69, Br 21.88, N 7.67.

Мас-спектр: 285.2 ([M-Br]⁺, 100%), 286.2 (30%).

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), δ, м.ч., (J, Гц): 9.54 (1H, с, Н-5), 8.57 (1H, с, Н-3), 8.27 (1H, с, Н-2), 8.08 (1H, с, Н-7), 7.87 (2H, д, ³J = 7.5, Н-2',6'), 7.65 (2H, м, Н-2'',6''), 7.59 (3H, м, Н-3''-5''), 7.54 (2H, т, ³J = 7.5, Н-3',5'), 7.48 (1H, т, ³J = 7.5, Н-4'), 3.45 (3H, с, CH₃).

Спектр ¹³C-ЯМР (ДМСО-d₆), δ, м.ч.: 137.12 (C-4a), 134.78 (C-1'), 134.36 (C-7), 134.04 (C-1''), 130.79 (C-2', C-6'), 130.18 (C-4'), 130.07 (C-3', C-5'), 129.84 (C-6), 129.77 (C-4''), 129.25 (C-2), 129.1 (C-3', C-5''), 127.79 (C-2', C-6'), 127.58 (C-8), 126.62 (C-5), 115.84 (C-3), 38.10 (CH₃).

ІЧ спектр, (KBr), ν, см⁻¹: 1610 (C=N⁺), 1500, 760, 700.

Бромід 2-хлоро-1-метил-6,8-дифеніл-1*H*-імідазо[1,2-*a*]піридин-4-ію (3.25)

Суміш 0.83 г (2.0 ммоль) солі **2.11** і 1 мл морфоліну в 30 мл ацетону нагрівають 1-2 год. Після охолодження відфільтровують осад, промивають ацетоном.

Вихід: 0.61 г (77 %). т.пл. 248–250 °С (із AcOH).

Знайдено, %: С 60.06, Н 3.95, Br 19.96, Cl 8.88, N 7.05. C₂₀H₁₆BrClN₂. М.м. 399.71. Обраховано, %: С 60.10, Н 4.03, Br 19.99, Cl 8.87, N 7.01.

Мас-спектр: 317.2 ([M-Br]⁺, 60%), 301.2 (100%), 99.2 (70%).

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), δ, м.ч., (J, Гц): 9.41 (1H, д, ⁴J = 1.5, H-5), 8.80 (1H, с, H-3), 8.24 (1H, д, ⁴J = 1.5, H-7), 7.89 (2H, д, ³J = 7.5, H-2', H-6'), 7.66 (2H, м, H-2'', H-6''), 7.61 (3H, м, H-3''–H-5''), 7.57 (2H, т, ³J = 7.5, H-3', H-5'), 7.52 (1H, м, H-4'), 3.35 (3H, с, NCH₃).

ІЧ спектр, (KBr), ν, см⁻¹: 3031, 1527, 1491, 892, 775, 741, 699.

Бромід 1-(2-ціаноетил)-6,8-дифеніл-1*H*-імідазо[1,2-*a*]піридин-4-ію (3.29)

Суміш 0.85 г (2.0 ммоль) солі **2.15** і 10 мл Ac₂O нагрівають 15-20 хв. Розчинник упарюють, до залишку додають 20 мл ацетону, осад відфільтровують і промивають ацетоном.

Вихід: 0.65 г (81 %). т.пл. 262–263 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 65.34, Н 4.49, Br 19.74, N 10.40. C₂₂H₁₈BrN₃. М.м. 404.30.

Обраховано, %: С 65.36, Н 4.49, Br 19.76, N 10.39.

Мас-спектр: 271.2 ([M-(Br+CH₂CH₂CN)]⁺, 100%), 272.2 (30%).

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), δ, м.ч., (J, Гц): 9.48 (1H, с, H-5), 8.54 (1H, д, ³J = 1.0, H-3), 8.35 (1H, д, ³J = 1.0, H-2), 8.22 (1H, с, H-7), 7.91 (2H, д, ³J = 8.0, H-2', H-6'), 7.72 (2H, м, H-2'', H-6''), 7.66 (3H, м, H-4', H-3', H-5'), 7.58 (2H, м, H-3'', H-5''), 7.53 (1H, м, H-4''), 4.15 (2H, м, 1-CH₂), 2.79 (2H, м, CH₂CN).

ІЧ спектр, (KBr), ν, см⁻¹: 3053, 2258 (CN), 1524, 1494, 1443, 1292, 1155, 780, 769, 750, 708, 694.

Бромід 1-метил-6,8-біс(4-хлорофеніл)-1*H*-імідазо[1,2-*a*]піридин-4-ію (3.39)

Суміш 0.90 г (2.0 ммоль) солі **2.27** і 1 мл морфоліну в 30 мл етанолу нагрівають 1 год. Після охолодження, розчинник упарюють, додають 20 мл ацетону, відфільтровують осад, промивають ацетоном.

Вихід: 0.75 г (86 %). т.пл. 299–301 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 55.26, Н 3.46, Br 18.42, Cl 16.30, N 6.47. C₂₀H₁₅BrCl₂N₂. М.м. 434.17. Обраховано, %: С 55.33, Н 3.48, Br 18.40, Cl 16.33, N 6.45.

Мас-спектр: 355.2 ([M-Br]⁺, 100%), 357.2 (80%).

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), δ, м.ч., (J, Гц): 9.46 (1H, с, Н-5), 8.45 (1H, с, Н-3), 8.27 (1H, с, Н-2), 8.18 (1H, с, Н-7), 7.91 (2H, д, ³J = 8.0, Н-2',6'), 7.69–7.63 (6H, м, Н-3',5',2'',3'',5'',6''), 3.49 (3H, с, NCH₃)

ІЧ спектр, (KBr), ν, см⁻¹: 3036, 1491, 1295, 1090, 830, 733.

Бромід 1,8-диметил-1*H*-імідазо[1,2-*a*]піридин-4-ію (3.59)

До залишку синтезу **2.45** розчиненого в 40 мл етанолу додають 0.62 г (4.50 ммоль) K₂CO₃ і кип'ятять 1 год. Охолоджують, відфільтровують осад, розчинник упарюють і додають 30 мл гексану. Відфільтровують осад.

Вихід: 0.50 г (55 %). т.пл. 218–220 °С (із EtOH).

Знайдено, %: С 47.65, Н 5.00, Br 35.17, N 12.35. C₉H₁₁BrN₂. М.м. 227.10. Обраховано, %: С 47.60, Н 4.88, Br 35.18, N 12.34.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), δ, м.ч., (J, Гц): 8.82 (1H, д, ³J = 4.0, Н-5), 8.43 (1H, с, Н-3), 8.23 (1H, с, Н-2), 7.74 (1H, д, ³J = 7.5, Н-7), 7.41 (1H, м, Н-6), 4.29 (3H, с, 1-CH₃), 2.85 (3H, с, 8-CH₃).

ІЧ спектр, (KBr), ν, см⁻¹: 3071, 3030, 1634, 1519, 1457, 1418, 1399, 1306, 792, 741, 719.

Бромід 6,8-дипрет-бутил-1-метил-1*H*-імідазо[1,2-*a*]піридин-4-ію (3.62)

До розчину 0.7 г (2.00 ммоль) солі **2.48** в 40 мл етанолу додають 0.31 г (2.25 ммоль) K₂CO₃ і кип'ятять 1 год. Відфільтровують осад, розчинник упарюють і

додають 30 мл гексану. Відфільтровують безбарвний осад, промивають діетиловим етером.

Вихід: 0.58 г (90 %). т.пл. 250–252 °С (із MeOH).

Знайдено, %: С 58.99, Н 7.77, Br 24.55, N 8.60. C₁₆H₂₅BrN₂. М.м. 325.28.

Обраховано, %: С 59.08, Н 7.75, Br 24.56, N 8.61.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), δ, м.ч., (J, Гц): 8.82 (1H, с, Н-5), 8.41 (1H, д, ³J = 1.5, Н-3), 8.18 (1H, д, ³J = 1.5, Н-2), 7.85 (1H, с, Н-7), 4.28 (3H, с, 1-CH₃), 1.55 (9H, с, 6-C(CH₃)₃), 1.35 (9H, с, 8-C(CH₃)₃)

ІЧ спектр, (KBr), ν, см⁻¹: 3048, 2964, 1505, 1365, 1298, 1239, 889, 797, 755.

Бромід 4-гідрокси-5-феніл-2,4-біс(4-хлорфеніл)-4,5-дигідро-3H-піридо-[1,2-а]бензімідазол-10-ію (3.97).

До розчину 1.31 г (3.55 ммоль) γ-бромдипнона **2.2** в 50 мл бензену додають 0.97 г (5 ммоль) 1-феніл-1H-бензімідазолу. Суміш витримують при кімнатній температурі протягом одного тижня. Потім розчин 10 хв. нагрівають при 50–60 °С. Осад відфільтровують та промивають ацетоном.

Вихід: 1.62 г (81%). т.пл. 292–294 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 61.68, Н 3.73, Br 14.17, Cl 12.56, N 4.98. М.м. 564.29.

C₂₉H₂₁BrCl₂N₂O. Обраховано, %: С 61.72, Н 3.75, Br 14.16, Cl 12.57, N 4.96.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), δ, м.ч., (J, Гц): 8.70 (1H, д, ³J = 8.0, Н-9), 8.53 (1H, д, ⁴J = 1.5, Н-1), 7.88 (3H, м, Н-7,2',6'), 7.73 (2H, м, Н-8, 4-OH), 7.57 (2H, д, ³J = 8.0, Н-3',5'), 7.49–4.41 (5H, м, Н-2'',6'',2''',6''',4'''), 7.33 (2H, м, Н-3''',5'''), 7.12 (3H, м, Н-6,3'',5''), 3.61 (1H, д, д, ⁴J = 1.5, ²J = 18.0, Н_A-3), 3.37 (1H, д, ²J = 18.0, Н_B-3).

ІЧ спектр, (KBr), ν, см⁻¹: 3166 (OH), 3019, 1511, 1474, 1091 (C–O), 747, 661.

{1-[2-(Метиламіно)феніл]-4-феніл-1H-пірол-3-іл}(феніл)метанон (3.114)

Розчиняють 0.25 г (11.0 ммоль) Na в 15 мл MeOH і до охолодженого при 0–5 °С розчину MeONa додають при перемішуванні 1.15 ммоль солі **2.51**. Суміш

перемішують ще 1.5 год., підтримуючи температуру 5–10°C. Осад відфільтровують, промивають 2-пропанолом.

Вихід: 0.17 г (42 %). т.пл. 178–179 °C (із MeCN).

Знайдено, %: C 81.71, H 5.69, N 7.98. C₂₄H₂₀N₂O. М.м. 352.42. Обраховано, %: C 81.79, H 5.72, N 7.95.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), δ, м.ч., (J, Гц): 7.86 (2H, д, ³J = 8.0, H-2', H-6'), 7.52 (1H, т, ³J = 8.0, H-4'), 7.44 (4H, м, H-3', H-5', H-2'', H-6''), 7.29–7.20 (4H, м, H-3'''–H-5'', H-4'''), 7.19 (1H, д, ⁴J = 2.0, H-2), 7.14 (1H, д, ³J = 7.5, H-6'''), 7.07 (1H, д, ⁴J = 2.0, H-5), 6.70–6.64 (2H, м, H-3''', H-5'''), 5.08 (1H, к, ³J = 5.0, NH), 2.75 (3H, д, ³J = 5.0, NCH₃).

Спектр ¹³C-ЯМР (ДМСО-d₆), δ, м.ч.: 190.3 (C=O), 144.3 (C-2'''), 140.3 (C-1'), 135.0 (C-1''), 132.1 (C-4'), 131.3 (C-2), 130.3 (C-4'''), 129.8 (C-2', C-6'), 129.0 (C-3', C-5'), 128.6 (C-2'', C-6''), 128.3 (C-3'', C-5''), 127.5 (C-3), 127.3 (C-4), 126.5 (C-4''), 126.2 (C-1'''), 123.7 (C-5), 122.4 (C-6'''), 116.9 (C-5'''), 112.2 (C-3'''), 30.9 (CH₃).

ІЧ спектр, (KBr), ν, см⁻¹: 3430 (NH), 1640 (C=O), 1600, 1530, 1330, 1280, 900, 790, 700.

Бромід 1-метил-6,8-дифеніл-1*H*,5*H*-імідазо[1,2-*a*]азепін-4-ію (3.157)

Суміш 0.45 г (1.15 ммоль) солі **2.73** і 0.32 г (2.3 ммоль) K₂CO₃ в 25 мл етанолу нагрівають 1 год. Після охолодження відфільтровують осад. Упарюють розчинник із фільтрату і до залишку додають 10 мл 2-пропанола. Відфільтровують утворений осад і промивають невеликою кількістю 2-пропанола.

Вихід: 0.39 г (90%). т.пл. 291–292 °C (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: C 66.45, H 5.07, Br 21.10, N 7.40. C₂₁H₁₉BrN₂. М.м. 379.29.

Обраховано, %: C 66.50, H 5.05, Br 21.07, N 7.39.

Мас-спектр: 299.2 ([M-Br]⁺, 100%), 300.4 (40%).

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), δ, м.ч., (J, Гц): 8.04 (1H, д, ³J = 2.0, H-3), 7.90 (1H, д, ³J = 2.0, H-2), 7.84 (2H, д, ³J = 8.0, H-2'', H-6''), 7.80 (2H, д, ³J = 8.0, H-2', H-6'),

7.55–7.43 (7H, м, Н-9, Н-3'–Н-5', Н-3''–Н-5''), 7.11 (1H, с, Н-7), 5.18 (2H, с, C₍₅₎H₂), 3.98 (3H, с, NCH₃).

Спектр ¹³C-ЯМР (ДМСО-d₆), δ, м.д.: 149.3 (C-8), 142.3 (C-9a), 140.5 (C-6), 139.2 (C-1''), 138.1 (C-1'), 130.3 (C-4''), 129.7 (C-4'), 129.4 (C-3', C-5', C-3'', C-5''), 128.1 (C-2'', C-6''), 127.8 (C-7), 127.5 (C-2', C-6'), 126.1 (C-2), 121.4 (C-3), 110.1 (C-9), 48.1 (C-5), 36.0 (CH₃).

ІЧ спектр, (KBr), ν, см⁻¹: 3059, 1625 (C=N), 1583, 1443, 1245, 1225, 792, 775, 758, 699.

УФ спектр (MeOH), λ_{max}, нм (lg ε): 208 (4.28), 242 (4.09), 260 (4.24), 326 (4.03).

Бромід 11-метил-7,9-дифеніл-6H,11H-азепіно[2,1-*b*]бензімідазол-5-ію (3.176).

Суміш 1.0 г (3.32 ммоль) γ-бромдипнона і 0.49 г (3.32 ммоль) 1,2-диметил-1H-бензімідазола сплавляють на масляній бані при 110°C протягом 20-30 хв. Сплав розчиняють в 2.5 мл морфоліна і додають 50 мл води. Осад відфільтровують, ретельно висушують і залишок обробляють 10 мл метил-*трет*-бутиловим естером.

Вихід: 0.36 г (25%). т.пл. 275–277 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 69.90, Н 4.92, Br 18.60, N 6.55. C₂₅H₂₁BrN₂. М.м. 429.35.

Обраховано, %: С 69.94, Н 4.93, Br 18.61, N 6.52.

Мас-спектр, *m/z* (*I*_{rel}, %): 349.5 [M-Br]⁺ (100).

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), δ, м.ч., (*J*, Гц): 8.31 (1H, м, Н-4), 8.04 (1H, м, Н-1), 7.94-7.90 (4H, м, Н-2', Н-6', Н-2'', Н-6''), 7.79 (1H, с, Н-10), 7.69 (2H, м, Н-2, Н-3), 7.57 (3H, м, Н-3''–Н-5''), 7.51-7.45 (3H, м, Н-3'–Н-5'), 7.27 (1H, с, Н-8), 5.47 (2H, с, Н-6), 4.19 (3H, с, CH₃).

Спектр ¹³C-ЯМР (ДМСО-d₆), δ, м.д.: 153.4 (C-9), 148.0 (C-10a), 141.4 (C-7), 139.5 (C-1''), 138.0 (C-1'), 134.3 (C-11a), 131.5 (C-4''), 130.6 (C-4'), 130.0 (C-3', C-5', C-5'', C-4a), 128.9 (C-2'', C-6''), 128.0 (C-8), 127.7 (C-2), 127.5 (C-2', C-6', C-3), 114.2 (C-1), 113.4 (C-4), 110.6 (C-10), 45.0 (C-6), 33.1 (CH₃).

ІЧ спектр, (KBr), ν, см⁻¹: 3040, 1575 (C=N), 1470, 760, 690.

УФ спектр (MeOH), λ_{\max} , нм ($\lg \epsilon$): 244 (4.23), 270 (4.29), 326 (4.20), 332 (4.18).

5.3. Опис експерименту до розділу 4

Методи синтезу та дані фізичних методів дослідження сполук **4.2**, **4.4**, **4.6-4.13**, **4.22** наведені в Додатку В.

6,8-Дифенілімідазо[1,2-*a*]піридин (4.1)

До розчину 0.16 г (3.00 ммоль) MeONa в 20 мл метанолу додають 0.80 г (2.00 ммоль) солі **3.29** і розчиняють без нагрівання. Витримують розчин при 25 °С 30 хв. і додають 40 мл води. Осад відфільтровують, промивають водою, 2-пропанолом.

Вихід: 0.48 г (89 %). т.пл. 113–114 °С (із *i*-PrOH/H₂O).

Знайдено, %: С 84.40, Н 5.22, N 10.38. C₁₉H₁₄N₂. М.м. 270.32. Обраховано, %: С 84.42, Н 5.22, N 10.36.

Спектр ¹H-ЯМР (DMCO-d₆), δ , м.ч., (*J*, Гц): 8.96 (1H, с, Н-5), 8.23 (2H, д, ³*J* = 7.5, Н-2'', Н-6''), 8.08 (1H, с, Н-7), 7.83 (2H, д, ³*J* = 7.5, Н-2', Н-6'), 7.77 (1H, с, Н-2), 7.68 (1H, с, Н-3), 7.53 (4H, м, Н-3', Н-5', Н-3'', Н-5''), 7.45 (2H, м, Н-4', Н-4'').

ІЧ спектр, (KBr), ν , см⁻¹: 3137, 3031, 1488, 1441, 1407, 1315, 1136, 873, 764, 752, 733, 699.

6,8-Біс(4-хлорофеніл)імідазо[1,2-*a*]піридин (4.3)

Речовину 1 г (2.00 ммоль) **3.47** розчиняють в 30 мл суміші MeOH-AcOH (1:1) і додають 3 г порошкоподібного Zn. Отриману суміш опромінують ультразвуком 3 год. Перемішують при 25 °С ще 1 год., відфільтровують Zn і додають 20 мл води. Продукт екстрагують із розчину бенzenом, розчинник упарюють, до залишку додають 5 мл 2-пропанолу і відфільтровують осад. Вихід: 0.22 г (32 %).

Отримано аналогічно сполуці **4.1**.

Вихід: 0.62 г (92 %). т.пл. 166–167 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 67.25, Н 3.57, Сl 20.94, N 8.25. $C_{19}H_{12}Cl_2N_2$. М.м. 339.21.

Обраховано, %: С 67.27, Н 3.57, Сl 20.90, N 8.26.

Мас-спектр: 339.0 ($[M]^+$, 100%), 341.0 (70%), 343.0 (30%).

Спектр 1H -ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.ч., (J , Гц): 9.00 (1H, с, Н-5), 8.34 (2H, д, $^3J = 8.5$, Н-2'', Н-6''), 8.07 (1H, с, Н-7), 7.87 (2H, д, $^3J = 8.5$, Н-2', Н-6'), 7.82 (1H, с, Н-2), 7.69 (1H, с, Н-3), 7.58 (4H, м, Н-3', Н-5', Н-3'', Н-5'').

ІЧ спектр, (KBr), ν , cm^{-1} : 3031, 1485, 1309, 1091, 1015, 814, 702.

6,8-Дитрет-бутилімідазо[1,2-*a*]піридин (4.5)

Розчин 0.80 г (2.00 ммоль) броміду **3.61**, 3 г формиату амонію й 0.1 г 10%-го Pd/C в 30 мл MeOH нагрівають 2 год. Охолоджують, відфільтровують осад і упарюють розчинник. До залишку додають 50 мл води й екстрагують $CHCl_3$ (2 рази по 25 мл). Органічну фазу сушать над Na_2SO_4 , відфільтровують розчин й упарюють розчинник.

Вихід: 0.40 г (88 %). т.пл. 114–115 °C (із *i*-PrOH/ H_2O).

Знайдено, %: С 78.18, Н 9.63, N 12.15. $C_{15}H_{22}N_2$. М.м. 230.34. Обраховано, %: С 78.21, Н 9.63, N 12.16.

Спектр 1H -ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.ч., (J , Гц): 8.29 (1H, с, Н-5), 7.84 (1H, д, $^3J = 2.0$, Н-2), 7.49 (1H, д, $^3J = 2.0$, Н-3), 7.06 (1H, с, Н-7), 1.53 (9H, с, 8- $C(CH_3)_3$), 1.32 (9H, с, 6- $C(CH_3)_3$).

ІЧ спектр, (KBr), ν , cm^{-1} : 3132, 2958, 2868, 1499, 1468, 1365, 1328, 1264, 1144, 1083, 853, 803, 755.

2,4-Ди(2-тіеніл)-3,4-дигідропіридо[1,2-*a*]бензімідазол-4-ол (4.15)

До розчину 1.11 г (3.55 ммоль) **2.5** в 30 мл бензену додають 0.61 г (3.55 ммоль) 3-(1H-бензімідазол-1-іл)пропаннітрилу. Суміш витримують 2 дні при кімнатній температурі. Осад відфільтровують і промивають ацетоном, одержують суміш бромідів **2.67** та **5-(2-ціаноетил)-4-гідрокси-2,4-ди-2-тіеніл-4,5-дигідро-3H-піридо[1,2-*a*]бензімідазол-10-ію(4.14)** (1:1).

До 1 г суміші сполук **2.67** + **4.14** (1:1) додають 20 мл ацетону і 3 мл Et₃N. Кип'ятять 1 год., осад відфільтровують, одержують суміш бромідів **3.106** і **4.14** (9:1).

До 1 г суміші сполук **2.67** + **4.14** (1:1) додають 25 мл MeOH, 2 мл морфоліну і нагрівають отриманий розчин 2 год. Після охолодження відфільтровують осад, промивають ацетоном.

Вихід: 0.89 г (72 %). т.пл. >150 °С розк. (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 65.11, Н 4.03, N 7.99, S 18.32. C₁₉H₁₄N₂OS₂. М.м. 350.45.

Обраховано, %: С 65.12, Н 4.03, N 7.99, S 18.30.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), δ, м.ч., (J, Гц): 8.03 (1H, с, Н-1), 7.97 (1H, д, ³J = 8.0, Н-6), 7.69 (1H, д, ³J = 8.0, Н-9), 7.53 (1H, д, ³J = 5.0, Н-5'), 7.49 (1H, д, ³J = 5.0, Н-5''), 7.42 (1H, уш.с, Н-3'), 7.35 (1H, т, ³J = 8.0, Н-8), 7.28 (1H, т, ³J = 8.0, Н-7), 7.12 (1H, м, Н-4'), 7.05 (1H, уш.с, Н-3''), 6.99 (1H, м, Н-4''), 6.83 (1H, уш.с, ОН), 3.45 (1H, д, ²J = 16.5, 3-Н_A), 3.32 (1H, д, ²J = 16.5, 3-Н_B).

ІЧ спектр, (KBr), ν, см⁻¹: 3020 (уш., ОН), 2947, 2773, 1564, 1457, 1427, 1407, 1099 (С-О), 1046, 895, 870, 738, 685.

Бромід 2,4-дипрет-бутил-5-(2-ціаноетил)-4-гідрокси-4,5-дигідро-1H-піrido[1,2-a]бензімідазол-10-ію (4.16)

Суміш 1 г (2.31 ммоль) солі **2.71** і 4 мл Et₃N в 25 мл ацетону нагрівають 45 хв. Після охолодження відфільтровують осад, промивають ацетоном.

Вихід: 0.78 г (78 %). т.пл. 268–270 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 61.15, Н 6.99, Br 18.49, N 9.74. C₂₂H₃₀BrN₃O. М.м. 432.39.

Обраховано, %: С 61.11, Н 6.99, Br 18.48, N 9.72.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), δ, м.ч., (J, Гц): 8.26 (1H, м, Н-9), 8.23 (1H, м, Н-6), 7.77 (2H, м, Н-7, Н-8), 7.15 (1H, с, ОН), 5.86 (1H, с, Н-3), 5.32 (1H, д, ²J = 18.5, 1-Н_A), 5.29 (1H, м, 5-СН_AН_B), 4.80 (1H, м, 5-СН_AН_B), 3.62 (1H, д, ²J = 18.5, 1-Н_B), 3.19 (2H, м, СН₂CN), 1.25 (9H, с, 2-С(СН₃)₃), 0.97 (9H, с, 4-С(СН₃)₃).

ІЧ спектр, (KBr), ν , cm^{-1} : 3126 (уш., OH), 2952, 2258 (CN), 1532, 1483, 1469, 1365, 1116 (C-O), 1007, 761.

2,4-Ди-*трет*-бутил-3,4-дигідропіrido[1,2-*a*]бензімідазол-4-ол (4.17)

Розчиняють 1 г (2.31 ммоль) солі **2.71** в 20 мл піридину і кип'яють 2 год. Розчинник упарюють у вакуумі, до залишку додають 30 мл води, осад відфільтровують і промивають 2-пропанолом. Одержують суміш сполук **4.17** + **4.18**, що містить 88% сполуки **4.17**.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.ч., (J , Гц): 7.77 (1H, д, $^3J = 8.0$, H-6), 7.66 (1H, д, $^3J = 8.0$, H-9), 7.25 (2H, м, H-7, H-8), 7.07 (1H, с, H-1), 5.10 (1H, уш.с, OH), 2.77 (1H, д, $^2J = 17.5$, 3- H_A), 2.57 (1H, д, $^2J = 17.5$, 3- H_B), 1.20 (9H, с, 2- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.14 (9H, с, 4- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

ІЧ спектр, (KBr), ν , cm^{-1} : 3271 (уш., OH), 2967, 2871, 1671, 1512, 1479, 1462, 1411, 1360, 1269, 1085 (C-O), 741.

2,4-Ди-*трет*-бутил-1,4-дигідропіrido[1,2-*a*]бензімідазол-4-ол (4.18).

Отримано аналогічно сполуці **4.16**. Час нагрівання 2 год. Отримано суміш продуктів **4.17** + **4.18** (1 : 2).

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.ч., (J , Гц): 7.66 (2H, м, H-6, H-9), 7.25 (2H, м, H-7, H-8), 5.77 (1H, с, H-3), 5.47 (1H, уш.с, OH), 4.91 (1H, д, $^2J = 17.0$, 1- H_A), 4.57 (1H, д, $^2J = 17.0$, 1- H_B), 1.22 (9H, с, 2- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.92 (9H, с, 4- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

ІЧ спектр, (KBr), ν , cm^{-1} : 3283 (уш., OH), 2969, 2678, 1477, 1399, 1351, 1278, 1104, 1091 (C-O), 1035, 752.

Йодид 6,8-*біс*(4-хлорфеніл)-1-метил-1*H*-імідазо[1,2-*a*]піридин-4-ію (4.21).

Дорозчину 0.5 г (1.47 ммоль) **4.3** в 20 мл MeCN додають 0.19 мл (3.0 ммоль) MeI і витримують суміш при 25 °C 4 дні. Упарюють розчинник, додають 20 мл ацетону та відфільтровують осад.

Вихід: 0.63 г (88 %). т.пл. 292–294 °C (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 49.95, Н 3.14, Сl 14.75, N 5.80. $C_{20}H_{15}Cl_2IN_2$. М.м. 481.15.

Обраховано, %: С 49.92, Н 3.14, Сl 14.74, N 5.82.

Спектр 1H -ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.ч., (J , Гц): 9.45 (1H, с, Н-5), 8.45 (1H, с, Н-3), 8.28 (1H, с, Н-2), 8.21 (1H, с, Н-7), 7.94 (2H, д, $^3J = 8.0$, Н-2', Н-6'), 7.73–7.66 (6H, м, Н-3', Н-5', Н-2'', Н-3'', Н-5'', Н-6'').

ІЧ спектр, (KBr), ν , cm^{-1} : 3044, 1535, 1496, 1295, 1088, 1018, 1011, 825, 809, 729.

ВИСНОВКИ

1. На прикладі синтезу похідних імідазо[1,2-*a*]піридинію, піридо[1,2-*a*]бензімідазолію, тiazоло[3,2-*a*]піридинію, піридо[2,1-*b*][1,3]бензтіазолію, тiazоло[4,3-*a*]піридинію та тiazодіазоло[3,2-*a*]піридинію розроблено новий загальний метод добудови піридинового кільця до 1,3-діазолів, який складається з двох кроків:
 - Кватернізації діазолів γ -бромдипноном та його аналогами. Було з'ясовано, що перебіг кватернізації контролюється:
 - а) Основністю та стеричною доступністю атома Нітрогену азолів. Більша основність сприяє більш швидкому перебігу кватернізації.
 - б) При кватернізації азолів і піридину γ -галоген- α,β -ненасиченими кетонами в окремих випадках спостерігається алільне перегрупування в бутеновому фрагменті четвертинних солей.
 - Циклізації утворених четвертинних солей в похідні діазолопіридинію під впливом основ. Найкращі результати циклізації спостерігаються при використанні поташу або морфоліну в етанолі.
2. Сила використовуваних основ впливає на будову продуктів гетероциклізації. Вперше показана можливість рециклізації четвертинних солей бензімідазолію у 1,3,4-тризаміщені піроли при дії метилату натрію в метанолі.
3. На прикладі синтезу похідних імідазо[1,2-*a*]азепіну та азепіно[2,1-*b*]бензімідазолу розроблено новий метод добудови азепінового кільця до вказаних діазолів, який полягає у реалізації двох етапів:
 - Кватернізації 2-метил(бенз)імідазолів за допомогою аналогів γ -бромдипнону й отриманні відповідних четвертинних солей.
 - Циклізації четвертинних солей під впливом основ у похідні

імідазо[1,2-*a*]азепіну та азепіно[2,1-*b*]бензімідазолу.

4. Показано, що замісники при атомі Нітрогену азольної частини похідних імідазо[1,2-*a*]піридинію, піридо[1,2-*a*]бензімідазолію та тріазоло[4,3-*a*]піридинію можуть бути еліміновані. Вказане перетворення в опрацьованій синтетичній послідовності складає метод одержання *основ* похідних імідазо[1,2-*a*]піридину, піридо[1,2-*a*]бензімідазолу та тріазоло[4,3-*a*]піридину. З'ясовано, що оптимальними захисними групами в розглянутих випадках є ціаноетильна та бензильна групи.
5. Пропонується удосконалений препаративний метод синтезу ароматичних та гетероароматичних аналогів γ -бромдипнону.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Odom H.C. Trans-3-penten-2-one / H.C. Odom, A.R. Pinder // Org. Synth. – 1971. – V. 51. – P. 115–120.
2. Font J. ω -Bromoalkapolymethyl ketones – I. Reaction of 5-bromo-3-penten-2-one / J. Font, P. March // Tetrahedron. – 1981. – V. 37. – P. 2391–2396.
3. Barbry D. Acylation of unsaturated halides, alcohols, esters and ketones / D. Barbry, C. Faven, A. Ajana // Synth. Commun. – 1993. – V. 23, №19. – P. 2647–2658.
4. Химия систем аллильного типа. II. Ацилирование 3-бром- и 2-метил-3-хлор-1-пропеннов / И.И. Ибрагимов, Е.И. Мамедов, А.Т. Исмаилов [та ін.] // Журн. орг. химии. – 1990. – Т. 26, №6. – С. 1648–1654.
5. Nielsen A.T. The aldol condensation / A.T. Nielsen, W.J. Houlihan // Org. React. – 1968. – V. 16. – P. 1–438.
6. Conant J.B. Diacetonealkohol / J.B. Conant, N. Tuttle // Org. Synth. Coll. Vol. – 1941. – №1. – P. 199–200.
7. Conant J.B. Mesityl oxide / J.B. Conant, N. Tuttle // Org. Synth. Coll. Vol. – 1941. №1. – P. 345–346.
8. Awang D.V. The reaction of some acyclic α,β -unsaturated ketone systems with N-bromosuccinimide / D.V. Awang, A. Vincent // J. Org. Chem. – 1972. – V. 37, №16. – P. 2625–2627.
9. Dyker G. A chiral bis-N-oxide isoelectronic with Jacobsen's salen ligand / G. Dyker, B. Holzer, G. Henkel // Tetrahedron: Asymmetry. – 1999. – №10. – P. 3297–3307.
10. Miller M.J. *tert*-Butyl-substituted cyclooctatetraenes / M.J. Miller, M.H. Lyttle, A.J. Streitwieser // J. Org. Chem. – 1981. – V. – 46, №10. – P. 1977–1984.
11. Мачинская И.В. Реакции и методы исследования органических соединений : в 24 т. / И.В. Мачинская, В.А. Бархаш. – М., 1959. – Т. 9. – С. 287–307.
12. Zimmerman H.E. Cyclopropene photochemistry. Mechanistic and exploratory organic photochemistry / H.E. Zimmerman, R.A. Bunce // J. Org. Chem. – 1982. – V. 47, №18. – P. 3377–3396.

-
13. Завьялов С.И. β -Дикарбонильные соединения. Сообщение 10. О различии в химическом поведении алифатических и циклических β -дикарбонильных соединений /С.И.Завьялов, Л.П.Виноградова // Изв. АкадемииНаукСССР. – 1961. – № 9.–С. 1640–1645.
14. Zindel J.A short efficient diastereoselective synthesis of 2-substituted 2-cyclopropylglycines /J.Zindel, A.de Meijere // Synthesis. – 1994.– P. 190–194.
15. A short and efficient new synthesis of γ -halo-substituted α,β -unsaturated acetals and carbonyl compounds /A. Deagostino, P.B. Tivola, C. Prandi[тайн.] // Synlett. – 1999. – №11. – P. 1841–1843.
16. Preparation of acetal- and carbonyl-substituted allyl chlorides from α,β -unsaturated acetals / P.B.Tivola, L.Beccaria, A.Deagostino[тайн.] // Synthesis. – 2000.– №11. – P. 1615–1621.
17. A one-step synthesis of alkyl 2-oxo-3-alkenoates from alkenyl Grignard reagents and dialkyl oxalates / M.Rambaud, M.Bakasse, G.Duguay[тайн.] // Synthesis. – 1988.– №7. – P. 564–566.
18. Wensbo D.Indole-3-pyruvic acid oxime ethers and thieno analogues by Heck cyclisation. Application to the synthesis of *thia*-tryptophans/D.Wensbo, S. Gronowits // Tetrahedron. – 1996. –V. 52, №47. – P.14975–14988.
19. House H.O. The chemistry of carbanions. VI. Stereochemistry of the Wittig reaction with stabilized ylids/H.O.House, V.K.Jones, G.A.Frank // J. Org. Chem. – 1964. –V. 29, №11. – P. 3327–3333.
20. Acid catalyzed condensations. I. 1,3,5-Triarylbenzenes / R.E.Lyle, E.J.DeWitt, N.M.Nichols [тайн.] // J. Am. Chem. Soc. – 1953. – V. 75, №5. – P. 5959–5961.
21. Calloway N.O.Reactions in the presence of metallic halides. I. β -Unsaturated ketone formation as a side reaction in Fridel-Crafts acylations/N.O.Calloway, L.D. Green // J. Am. Chem. Soc. – 1937. –V. 59, №5. –P. 809–811.
22. Тищенко В.Г., Некоторые конденсации метилкетонов в присутствии безводной хлорной кислоты /В.Г.Тищенко, Р.А.Семененко, Р.И.Швыденко // Укр. Хим. Журн. – 1976. – Т. 33, №7. –С. 720–722.

-
23. Lorette N.B. Ketone condensations using a sulfonic acid ion exchange resin /N.B. Lorette// J. Org. Chem. – 1957. –V. 22, №3. –P. 346–347.
- 24 . Guthrie J.L. Some reactions effected by means of bromomagnesium-alkoxides/J.L.Guthrie, N.Rabjohn // J. Org. Chem. – 1957. V. – 22, №2. –P. 176–179.
25. Muzart J. Self-condensation of ketones catalysed by basic aluminium oxide /J. Muzart // Synthesis. – 1982.– №1. –P. 60–61.
26. Barot B.C. Ultrasonic agitation in basic alumina catalyzed aldol condensation of ketones /B.C.Barot, D.W.Sullins, E.J. Eisenbraun // Synth. Commun. – 1984. –V. 14, №5. –P. 397–400.
27. Wayne W.Dyprnone/W.Wayne, H.Adkins // Org. Synth.Coll. Vol. – 1955.– №3. – P. 367–369.
28. Pines H. Sodium-catalyzed reactions of *o*-, *m*- and *p*-methylstyrene in the presence of toluene /H.Pines, J.Shabtai // J. Org. Chem. – 1961. – V. 26, №11. –P. 4220–4224.
- 29 . Schmidt A.H. Funktionalisierendekondensation von ketonenmithilfe von halogen-trimethylsilanen / A.H. Schmidt, M. Russ // Chem. Ztg. – 1978. – V. 102. – P. 65–66.
- 30 . Mazza L.J. An Improved synthesis of 1,3-diphenyl-2-buten-1-ones (β -methylchalcones) /L.J.Mazza, A. Guarna// Synthesis. – 1982.– №1. – P. 41–44.
31. Synthesis of asymmetric triarylbenzenes by using $\text{SOCl}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ reagent /Z.Hu, J.Liu, Li G. Dong[тайн.]// J. Chin. Chem. Soc. – 2004. –V. 51.– P. 581–583.
- 32 . Schmidt A.H. Cyclisierendekondensation von ketonenmithilfe von halogen-trimethylsilanen/A.H.Schmidt, M.Russ // Chem. Ztg. – 1978. –V. 102.P. 26.
33. New routes for synthesis of branched functionalized benzenoid compounds by using tetrachlorosilane-ethanol reagent / S.S.Elmorsy, A.M.Khalil, M.M. Girges[тайн.]// Tetrahedron Lett.– 1997. –V. 38, №6. – P. 1071–1074.
- 34 . A new approach to the stereoselective synthesis of β -methylchalcones/ S.S.Elmorsy, A.M.Khalil, M.M. Girges[тайн.]// J. Chem. Res.,Synop. – 1997. –P. 232–233.

-
35. Karger M.H. Mixed sulfonic-carboxylic anhydrides. III. Reactions with aromatic ethers and aromatic hydrocarbons /M.H.Karger, Y.Mazur // J. Org. Chem. – 1971. –V. 36, №4. – P. 540–544.
- 36 . Лукьянов С.М. Синтез α -незамещенных солей пирилия /С.М.Лукьянов, А.В.Козлик, Г.Н. Дорофеенко // Журн. орг. химии. – 1976. –Т. 12, №10. –С. 2267.
37. Дорофеенко Г.Н. Хлорная кислота и ее соединения как катализаторы в органическом синтезе / Г.Н.Дорофеенко, С.В. Кривун // Укр. Хим. Журн. – 1963. –С. 1058–1061.
38. Durden J.A. The boron trifluoride catalyzed reaction of acetophenone with acetic anhydride /J.A.Durden, D.G. Crosby // J. Org. Chem. – 1965. –V. 30, №5. – P. 1684–1687.
39. Farrar M.W. Condensations effected by boron fluoride complexes. III. The acylation of certain substituted thiophenes and furans /M.W.Farrar, R. Levine // J. Am. Chem. Soc. – 1950. –V. 72.– P. 3695–3698.
- 40 . Bouhlef E. One pot synthesis of α,β -unsaturated ketones from the Mukaiyama aldol condensation /E.Bouhlef, B.B. Hassine // Synth. Commun. – 1992. –V. 22, №15. – P. 2183–2186.
41. 2'-Substituted chalcone derivatives as inhibitors of interleukin-1 biosynthesis / D.G.Batt, R. Goodman, D.G.Jones [тайн.] // J. Med. Chem. – 1993. –V. 36, №10. – P. 1434–1442.
42. Levai A. Synthesis and thermal decomposition of 3-aryl-4-aryl-2-pyrazolines /Levai A. // Monatsh. Chem. – 1995. –V. 126.– P. 1245–1251.
43. Kinesin spindle protein (KSP) inhibitors. Part 4. Structure-based design of 5-alkylamino-3,5-diaryl-4,5-dihydropyrazoles as potent, water-soluble inhibitors of the mitotic kinesin KSP/ C.D.Cox, M.Torrent, M.J.Breslin [тайн.] // Bioorg. Med. Chem. Lett. –2006. –V. 16. – P. 3175–3179.
44. Edwards M.L. Chalcones: a new class of antimetabolic agents /M.L.Edwards, D.M.Stemerick, P.S.Sunkara // J. Med. Chem. – 1990. –V. 33, №7. – P. 1948–1954.

-
45. Lutz R.E. Cis- and trans dypnones/R.E.Lutz, L.T. Slade // J. Org. Chem. – 1961. – V. 26, №12. – P. 4888–4893.
46. Stevens C.L. The halodiphenaclys. I /C.L.Stevens, R.J.Church, V.J. Traynelis // J. Org. Chem. – 1954. –V. 19, №4. –P. 522–532.
47. Химия систем аллильного типа. III. Ацилирование 3-бром-1-пропина и 2,3-дигалогено-1-пропенов / И.И. Ибрагимов, С.И. Мамедов, А.Г. Алиев [таиң.] // Журн. орг. химии. – 1990. –Т. 26, №6. –С. 1654–1659.
48. Kulinkovich O.G. A new convenient synthesis of methyl 4-oxoalkanoates /O.G.Kulinkovich, V.L. Sorokin // Synthesis. –1994. – P. 361–362.
49. Difluoropalmitic acids as potential inhibitors of the biosynthesis of the sex pheromone of the egyptian armyworm *Spodopteralittoralis*-IV / M.P.Bosch, R.Peres, G.Lahuerta[таиң.] // Bioorg. Med. Chem. – 1996. –V. 4, №3. – P. 467–472.
50. Trihaloacetylated enol ethers – general synthetic procedure and heterocyclic ring closure reactions with hydroxylamine / A. Colla, M.A.P. Martins, G. Clar[таиң.] // Synthesis.– 1991. – P. 483–486.
51. Regiospecific acylation of acetals. A convenient method to obtain β -methoxyvinyltrichloromethyl ketones / M.A.P. Martins, G.P. Bastos, H.G. Bonacorso[таиң.] // Tetrahedron Lett. –1999. –V. 40.– P. 4309–4312.
52. Trifluoroacetylation of unsymmetrical ketone acetals. A convenient route to obtain alkyl side chain trifluoromethylated heterocycles/ H.G.Bonacorso, M.A.P. Martins, S.R.T. Bittencourt[таиң.]// J. Fluorine Chem. – 1999. –V. 99.– P. 177–182.
53. Gerus I.I. Halogenation of β -alkoxyvinylpolyhaloalkyl ketones: a convenient route for the synthesis of α -chloro- or α -bromo- β -alkoxyvinylpolyhaloalkyl ketones /I.I.Gerus, L.M.Kacharova, S.I. Vdovenko // Synthesis. – 2001. – №3. – P. 431–436.
54. Asato A.E. The preparation of vicinal difluoroolefinic carbonyl compounds and their application to the synthesis of difluororetinal analogs /A.E.Asato, R.S.H. Liu // Tetrahedron Lett.– 1986. –V. 27, №29. – P. 3337–3340.
55. Gadzhily R.A. Synthesis and properties of 1-alkyl-4-chloro-2-buten-1-ols /R.A.Gadzhily, T.S. Mekhtieva // Kimyaproblemlarijurnali. – 2004.– №2. – P. 32–35.

-
56. Nadzhafova R.A. Reactions of 3-chloro-1-propenyl ketones with bromine /R.A. Nadzhafova // *Kimyaproblemlarijurnali*. – 2004.– №1. – P. 54–57.
57. Mekhtieva T.S. Reaction of 3-chloropropenyl alkyl ketones with alcohols /T.S.Mekhtieva, Sh.F.Abbasova, R.A. Gadzhily // *Kimyaproblemlarijurnali*. – 2004. – №2. – P. 99–101.
58. Nadzhafova R.A. Synthesis of polifunctional saturated ketones from 3-chloropropenyl ketones /R.A. Nadzhafova // *Azerb. Khim. Zhurn.* – 2002.– №1. – P. 99–101.
59. Новый синтез алкилфуранов / И.И.Ибрагимов, М.М.Гусейнов, Р.А. Гаджилы [таін.] // *ХГС*. – 1973. – №10. – С. 1434–1435.
60. Гетероциклизация β,γ -дихлорокетонів как метод синтеза производных фурана / Є.И.Мамедов, А.Т.Исмаилов, С.И.Кожушков [таін.] // *ХГС*. – 1992. – №3. – С. 313–319.
61. Tamelen E.E. Valence tautomers of heterocyclic aromatic species /E.E.Tamelen, T.H. Whitesides // *J. Am. Chem. Soc.* – 1971. – V. 93, №23. – P. 6129–6140.
62. Новый синтез пирролов / И.И. Ибрагимов, А.Н. Кост, М.М. Гусейнов [таін.] // *ХГС*. – 1976. – №6. – С. 790–793.
63. Синтез и свойства 1-алкоксикарбонилметил-2-алкилпирролов / Р.А. Гаджилы, Р.А. Наджафова, В.Г. Джафаров [таін.] // *ХГС*. – 1993. – №6. – С. 769–772.
64. Синтез и свойства 1-(2-бромэтил)-, 1-(2-алкоксиэтил)- и 1-(2-диалкиламиноэтил)-2-алкилпирролов / Р.А.Гаджилы, В.М.Федосеев, Р.А.Наджафова [таін.] // *ХГС*. – 1990. – №8. – С. 1047–1049.
65. Conversion of homochiral amines, β -amino alcohols and α -amino acids to their chiral 2-methylpyrrole derivatives / A.S.Demir, I.M.Akhmedov, C.Tanyeli [таін.] // *Tetrahedron: Asymmetry*. – 1997. – V. 8, №5. – P.753–757.
66. Conversion of homochiral amines, β -amino alcohols and α -amino acids to their chiral 2-methylpyrrole derivatives / A.S. Demir, I.M. Akhmedov, O.Sesenoglu [таін.] // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*. – 2001. – P. 1162–1167.

-
- 67 . Demir A.S. The synthesis of chiral 5-methylene pyrrol-2(5*H*)-ones via photooxygenation of homochiral 2-methylpyrrole derivatives /A.S.Demir, F.Aydogan, I.M. Akhmedov // *Tetrahedron: Asymmetry*. – 2002. –V. 13.– P. 601–605.
68. Aydogan F. Clean and efficient microwave-solvent-free conversion of homochiral amines, α -amino alcohols and α -amino acids to their chiral 2-substituted pyrrole derivatives /F.Aydogan, A.S. Demir // *Tetrahedron*. – 2005. –V. 61.– P. 3019–3023.
69. Aydogan F. Synthesis and photooxygenation of homochiral 2-methylpyrrole derivatives of chiral amino alcohols: simple, selective access to chiral bicyclic lactams /F.Aydogan, A.S. Demir // *Tetrahedron: Asymmetry*. –2004. –V. 15.– P. 259–265.
- 70 . Demir A.S. Amination/annulation of chlorobutenones with chiral amine compounds: synthesis of 1,2,4-trisubstituted pyrroles/A.S.Demir, A.C.Igdir, N.B. Gunay // *Tetrahedron: Asymmetry*. – 2005. –V. 16.– P. 3170–3175.
71. Alberti M.N. Photosensitized oxidations of substituted pyrroles: unanticipated radical-derived oxygenated products /M.N.Alberti, G.C.Vougioukalakis, M. Orfanopoulos // *J. Org. Chem.* – 2009. –V. 74, №19. –P. 7274–7282.
72. Наджафова Р.А. Синтез и свойства 2-алкил-1-(2-аминоэтил)пирролов / Р.А. Наджафова // *Журн. орг. химии*. – 2002. –Т. 38, №6. –С. 901–904.
73. Синтез и свойства 2-алкилпирролино[1,2-*a*]бензимидазолов/ Р.А.Наджафова, Г.Г.Ибрагимов, Р.А. Гаджилы[таін.] // *Азерб. Хим. Журн.* – 2001. – №3. –С. 32–34.
74. Химия систем аллильного типа. IV. Кетопропенилирование вторичных аминов 3-галогено-1-пропенилкетонами / И.И. Ибрагимов, Є.И. Мамедов, А.Т.Исмаилов [таін.] // *Журн. орг. химии*. – 1990. –Т. 26, №11. –С. 2294–2299.
75. Nadzhafova R.A. Reactions of 3-bromo-1-propenyl ketones and 2-bromo-3-chloro-1-propenyl ketones with amines /R.A. Nadzhafova // *Maruzalar*. – 2002. –V. 58.– P. 122.
76. Гетероциклизация 1-алкил-4-хлорбутен-2-онов-1 с гидразингидратом / Р.А. Гаджилы, В.М. Федосеев, Н.А.Неткачева[таін.] // *ХГС*. – 1989.– №7. – С. 998.

-
- 77 . Nadzhafova R.A. Reactions of 3-substituted 1-propenil ketones with 2-aminopyridine and thiourea/R.A. Nadzhafova // Azerb. Khim. Zhurn. – 2002. – №3.– P. 88–91.
78. Синтез 4-хлорметилзамещенных солей пирилия / В.И. Дуленко, В.М. Голяк, Н.Н. Алексеев [таиң.] // ХГС. – 1983. – №7. – С. 904–905.
- 79 . Kulinkovich O.G. A new and convenient method of synthesis of γ -ketoaldehydes/O.G.Kulinkovich, I.G.Tischenko, V.L. Sorokin // Synthesis. – 1985. – P. 1058–1059.
80. Liu S.H. A simple synthesis of dihydrojasnone/S.H. Liu // Tetrahedron Lett.– 1983. –V. 24, №5. – P. 439–440.
- 81.A facile synthesis of ω -substituted conjugated polyenones *via* arsonium salt and its application towards the synthesis of navenone A /L.Shi, W.Xia, J.Yang [таиң.]// Tetrahedron Lett.– 1987. – 28, №19. –P. 2155–2158.
- 82 . Wasserman H.H.The structure of the diphenacyl halide /H.H.Wasserman, N.E.Aubrey, H.E. Zimmerman // J. Am. Chem. Soc. – 1953. –V. 75.– P. 96–98.
83. Wasserman H.H. The preparation of stereoisomeric epoxy ketones related to chalcone oxide /H.H.Wasserman, N.E. Aubrey // J. Am. Chem. Soc. – 1955. –V. 77, №3. – P. 590–594.
84. Lutz R.E. Base-induced hydrolytic rearrangement of trans- γ -bromodipnone to 1,2-dibenzoyl ethane /R.E.Lutz, L.T.Slade, P.A. Zoretic // J. Org. Chem. – 1963. – V. 28, №5. – P. 1358–1359.
85. Faragher R. Generation and interception of isobenzofurans from 2-(α -bromalkyl)-benzophenones/R.Faragher, T.L. Gilchrist // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. – 1976. – P. 336–339.
- 86 . Rodebaugh R.M. A new synthesis of some 1-alkyl-2,4-diphenylpyrroles /R.M.Rodebaugh, N.H. Cromwell // Tetrahedron Lett.– 1967. –V. 30.– P. 2859–2862.
87. Pawda A. A convenient synthesis of *N*-substituted 2,4-diarylpyrroles /A.Pawda, R.Gruber, D.Pashayan // J. Org. Chem. – 1968. –V. 33, №1. – P. 454–455.

- 88 . Потиха Л.М. Синтез *N*-арилзамещенных пирролов *via* γ -бромдипнон / Л.М.Потиха, В.А. Ковтуненко // ХГС. – 2006. – №6. – С. 848–853.
- 89 . Kovtunenکو V. Synthesis of fused imidazoles based on γ -bromodipnone/V.Kovtunenکو, L.Potikha, A. Turov // Synth. Commun. – 2004. –V. 34, №19. – P. 3609–3613.
90. Intramolecular 1,5-cyclization of ylides. Synthesis of pyrazolo[1,5-*a*]pyridines and indolizines/Y.Tamura, N.Tsujimoto, Y.Sumida [таін.]// Tetrahedron. – 1972. –V. 28 – P. 21–27.
- 91 . Потиха Л.М. Взаимодействие γ -бромдипнона с гидразинами / Л.М. Потиха, В.А. Ковтуненко // ХГС. – 2007. – №4. – С. 626–628.
92. Потиха Л.М. Взаимодействие γ -бромдипнона с тиокарбамидами / Л.М. Потиха, В.А. Ковтуненко // ХГС. – 2007. – №4. – С. 625–626.
93. Потиха Л.М. Конденсация γ -бромдипнона с тиокарбамидами: синтез 4,4-дизамещенных 4,5-дигидро-1,3-тиазол-2-аминов и тиазолидин-2-онов / Л.М. Потиха, А.В.Туров, В.А. Ковтуненко // ХГС. – 2008. – №1. – С. 103–110.
- 94 . Ибрагимов И.И. Синтез 3-алкил(циклоалкил, арил)-5-хлорометилизоксазолов/И.И.Ибрагимов, С.П.Годжаев, А.Н. Кост // ХГС. – 1977. – №9. –С. 1278.
- 95 . Алиев А.Г. Синтез 5-бромметилизоксазолов и их взаимодействие с вторичными аминами / А.Г. Алиев // Журн. орг. химии. – 2005. –Т. 41, №8. –С. 1215–1218.
96. Взаимодействие 2-галоген-3-хлорпропенилкетонов с этиловым эфиром β -аминокротоновой кислоты / Р.А.Гаджилы, А.Г.Алиев, Р.А.Наджафова [таін.]// ХГС. – 2005. – №8. – С. 1184–1188.
97. Химия систем алильного типа. V. Гетопропенилирование вторичных аминов 2,3-дигалогено-1-пропенилкетонами / И.И.Ибрагимов, Э.И.Мамедов, А.Г.Алиев [таін.]// Журн. орг. химии. – 1990. –Т. 26, №12. –С. 2503–2508.

-
- 98 . A convenient synthesis of 5-trichloromethyl-5-hydroxy-3-heteroalkyl-4,5-dihydroisoxazoles / M.A.P.Martins, A.P.Sinhorin, N.E.K.Zimmermann [таиН.]// Synthesis. – 2001.– №13. – P. 1959–1964.
- 99.Reactions of β -aminovinylbromodifluoromethyl ketones with alkyl phosphites: Perkow versus Arbuzov/ K.V.Tarasenko, I.I.Gerus, V.P.Kukhar[таиН.]// Collect. Czech. Chem. Commun. – 2009. –V. 74, №2.– P. 335–346.
100. TarasenkoK.V. Reactions of β -alkoxyvinyltrihalogenomethyl ketones with triethylphosphite/K.V.Tarasenko, I.I.Gerus, V.P. Kukhar // J. Fluorine Chem. – 2007. – V. 128.– P. 1264–1270.
- 101 . Design and synthesis of novel trichloromethylated*N*-azolylmethyl-1*H*-pyrimidin-2-ones and related *N*-methylenaminones/ N.Zanatta, D.C.Flores, S.S. Amaral[таиН.]// Synlett. – 2005. –V. 20.– P. 3079–3082.
102. Regiospecific synthesis of 4-alkoxy and 4-amino substituted 2-trifluoromethyl pyrroles/ N.Zanatta, J.M.F.M.Schneider, P.H. Schneider [таиН.]// J. Org. Chem. – 2006. –V. 71, №18. – P. 6996–6998.
103. Regiospecificallylic mono- and dibromination of 4-methoxy-1,1,1-trihalo-3-alken-2-ones and 5-methoxy-1,1,1,2,2-pentafluoro-4-hexen-2-one, and their applications to the synthesis of heterocycles/ M.A.P. Martins, A.P. Sinhorin, A.Rosa [таиН.]// Synthesis. – 2002. – №16. – P. 2353–2358.
104. Haloacetylatedenol ethers. XVII. A convenient synthesis of 5-trichloromethyl-1,2-dimethyl-1*H*-pyrazolium chlorides / M.A.P.Martins, C.M.P. Pereira, A.P.Sinhorin[таиН.]// Synth. Commun. – 2002. –V. 32, №3. – P. 419–423.
105. A convenient synthesis of 5- and 6-substituted 2-phenyl-3*H*-pyrimidin-4-ones / N.Zanatta, L.Fantinel, R.V. Lourega[таиН.]// Synthesis. – 2008. –№3. – P. 358–362.
- 106 . Regiospecificbromination of 2-phenyl-3*H*-pyrimidin-4-ones / N.Zanatta, L.Fantinel, L.S. Fernandes[таиН.]// Synthesis. – 2008.– №21. – P. 3492–3496.
107. A convenient two-step synthesis of 6-methylenesubstituted-4-trichloromethyl-2-methylsulfanyl pyrimidines/ N.Zanatta, D.C.Flores, C.C.Madruga[таиН.]// Tetrahedron Lett.– 2006. –V. 47.– P. 573–576.

- 108 . Preparation and antimalarial activity of compounds related to dypnoneguanylhyazone/ W.T.Colwell, G.W.Chan, J.K.Horner[таін.]// J. Med. Chem. – 1971. –V. 14, №1. –P. 70–72.
109. Пат. 3.726.920 USP, 1,3-Bis(4-chlorophenyl)-2-propen-1-one guanylhyazone hydrochloride and analogs thereof useful as antimalarials / Henry D.W.; заявл. 6.01.1970; опубл. 10.04.1973. Chem. Abstr. – 1973. – V. 79. – 18450n.
110. Потиха Л.М. Синтез и свойстваZ-1,3-бис(арил)-4-бром-2-бутен-1-онов / Л.М. Потиха, **А.Р. Турелик**, В.А. Ковтуненко // ХГС. – 2009. – №10. – С. 1478–1484.
- 111 . КулинковичО.Г. Синтез 1,4-дикетонів конденсацією метилкетонів с ароматическими α -бромкетонами в присутствии тетраизопропоксититана/ О.Г.Кулинкович, А.В.Кельин, П.В. Сенин // Журн. орг. химии.– 1995. –Т. 31, №8. –С. 1166–1168.
112. Взаимодействие (Z)-4-бромо-1,3-ди(2-тиенил)-2-бутен-1-она с аминами, синтез ди(2-тиенил)азоло[a]пиридинов / Л.М. Потиха, **А.Р. Турелик**, В.А.Ковтуненко [таін.] // ХГС. – 2010. – №6. – С. 919–932.
113. **ТуреликА.Р.**, ПотіхаЛ.М., Ковтуненко В.О. Синтез дифенілзаміщених піридо[2,1-*b*]бензімідазолів та імідазо[1,2-*a*]піридинів: тези доп. ХХІУкраїнськаконференція з органічноїхімії, (Чернігів, 1–5 жовтня 2007р.) /Черніг. держ. технол. ун-т. – К.: Центр інформаційнихтехнологій, 2007. – С. 334.
- 114 . **ТуреликА.Р.**, ПотіхаЛ.М., Ковтуненко В.О. Синтез діарил-азоло[a]піридинів : тези доп. націонал. науково-технічнаконф. ["Актуальніпроблеми синтезу і створенняновихбіологічноактивнихсполук та фармацевтичнихпрепаратів"], (Львів, 15–18 жовтня 2008 р.)/ Львівська політехніка. – Львів: Видавництво Національного університету " Львівська політехніка ", 2008. –С. 125.
115. Synthesis and structure-activity relationship of C-3 quaternary ammonium cephalosporins exhibiting anti-MRSA activities / О.К.Kim, Т.В.Hudyma,

-
- J.D.Matiskella[таін.] // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 1997. –V. 7, №21. – P. 2753–2758.
- 116 .Studies on anti-MRSA parenteral cephalosporins/ T.Ishikawa, Y.Iizawa, K.Okonogi[таін.] // J. Antibiot. – 2000. –V. 53, №10. – P. 1053–1070.
- 117 . Structure-activity relationship of RGDmimetics as fibrinogen-receptor antagonists / M.Miyashita, M.Akamatsu, H.Ueno [таін.] // Biosci. Biotechnol. Biochem. – 1999. –V. 63, №10. – P. 1684–1690.
- 118 . Cationic antiprotozoal drugs. Trypanocidal activity of 2-(4'-formylphenyl)imidazo[1,2-*a*]pyridiniumguanylhyazones and related derivatives of quaternary heteroaromatic compounds / R.J.Sundberg, D.J.Dahlhausen, G.Manikumar[таін.] // J. Med. Chem. – 1990. –V. 33, №1. – P. 298–307.
119. Synthesis and antimuscarinic properties of some *N*-substituted 5-(aminomethyl)-3,3-diphenyl-2(3*H*)-furanones/ C.Kaiser, C.J.Spagnuolo, T.C.Adams [таін.] // J. Med. Chem. – 1992. –V. 35, №23. – P. 4415–4424.
120. Bellani P. Synthesis and pharmacological evaluation of imidazopyridinium derivatives as neuromuscular blocking agents /P.Bellani, G.Clavenna, A. Sosio // Farmaco, Ed. Sci. – 1984. – V. 39, №10. – P. 846–862.
- 121 . Сулоева Е.Синтез 2,3-дигидроимидазо[1,2-*a*]пиридинов и их солей / Е.Сулоева, М.Юре, Є. Гудринице // ХГС. – 1999.–№10. – С. 1299–1321.
122. Hand E.S. Mechanism of the reaction of 2-haloketones with 2-aminopyridine /E.S.Hand, W.W. Paudler // Tetrahedron. – 1982. –V. 38, №1. – P. 49–55.
- 123 . BradsherC.K. Imidazo[1,2-*a*]pyridinium salts /C.K.Bradsher, E.F.Litzinger, M.F. Zinn // J. Heterocycl. Chem. – 1965. –V. 2, №4. – P. 331–334.
- 124 .KuhlaD.E. Synthesis of imidazo[1,2-*a*]pyridinium salts from 2-alkylaminopyridines. A reexamination /D.E.Kuhla, H.A. Watson // J. Heterocycl. Chem. – 1978. –V. 15.– P. 1149–1152.
125. Huang K.S.Imidazopyridinium and pyridopyrimidium bromides: synthesis and hydrolysis /K.S.Huang, M.J.Haddadin, M.J. Kurth // J. Org. Chem. – 2002. –V. 67, №7. – P. 2382–2385.

126. The reaction of amines with 1-phenacyl-2-bromopyridinium salts. A new route to imidazo[1,2-*a*]pyridinium, oxazolo[3,2-*a*]pyridinium, and dihydropyrido[2,1-*c*]-*as*-triazinium salts / C.K.Bradsher, R.D.Brandau, J.E.Boliek[тайн.] // J. Org. Chem. – 1969. –V. 34, №7. – P. 2129–2133.
127. Katritzky A.R. Reactions of five-membered heteroaromatic oxonium cations with amines / A.R. Katritzky, A. Zia // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. – 1982. – P. 131–136.
128. Glover E.E. Cyclic quaternary ammonium salts. Part IX. 1,1-azoimidazo[1,2-*a*]pyridinium salts / E.E. Glover, M. Yorke // J. Chem. Soc. C. – 1971. – P. 3280–3285.
129. Bohme R. Indoliziniumsalze und heteroanaloge durchanellierung heterocyclischer α -methylimin mit 3-alkoxyacroleinen / R. Bohme, K. Rotscheidt, E. Breitnaier // Synthesis. – 1989. – P. 109–113.
130. Schilling K. Synthesen von imidazopyridinen, I (I. Mitteil. über imidazopyridine und verwandte ringssysteme) / K. Schilling, F. Krohnke, B. Kickhofen // Chem. Ber. – 1955. –V. 88, №7. – P. 1093–1102.
131. Maury G. Transmission d'un effet stérique par un noyau hétéroaromatique – II Influence sur la réactivité à longue distance / G. Maury, C. Pigière // Tetrahedron. – 1981. –V. 37. – P. 91–95.
132. Azino-fused benzimidazolium salts as DNA intercalating agents. 2. / J. Pastor, J.G. Siro, J.L. Garcia-Navio[тайн.] // J. Org. Chem. – 1997. –V. 62, №16. – P. 5476–5483.
133. Westphal Reaction in solid-phase / F. Delgado, M.L. Linares, R. Alajarin[тайн.] // Org. Lett. – 2003. –V. 5, №22. – P. 4057–4060.
134. Synthesis of new azino fused benzimidazolium salts. A new family of DNA intercalating agents. I / J. Pastor, J.G. Siro, J.L. Garcia-Navio[тайн.] // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 1995. –V. 5, №24. – P. 3043–3048.
135. Unexpected N-C Bond fission of fused *N*-alkylbenzimidazolium salts. A new approach to pyrido[1,2-*a*]- or pyridazino[1,6-*a*]benzimidazoles / J.G. Siro, J. Pastor, J.L. Garcia-Navio[тайн.] // Tetrahedron. – 1998. –V. 54. – P. 1929–1936.

136. Annelation of pyridinium rings onto nitrogen heterocycles/D.D.Chapman, J.K.Elwood, D.W.Heseltine [таін.] // J. Org. Chem. – 1977. – V. 42, №14. – P. 2474–2480.
137. Чуйгук В.А. 4-Цианпиридобензазолиевые и 1-цианхинолиниевые соли из протонированных 2-цианметилазагетероциклов и β -дикетонів/ В.А.Чуйгук, Ю.М. Воловенко // ХГС. – 1975.– №4.–С. 530–532.
138. Abramovitch R.A. Internuclear cyclisation. Part XI. The synthesis of ind-*N*-methyl-*a*-carbolines. /R.A.Abramovitch, D.H. Hey, R.D. Mulley // J. Chem. Soc. – 1954. – P. 4263–4266.
- 139 . Бакланов М.В. Фотоциклизация *o*-галогенарилгетериламинов/ М.В.Бакланов, А.Н. Фролов // Журн. орг. химии. – 1991. –Т. 27, №3. –С. 638–649.
140. Превращения пиридо[1,2-*a*]бензимидазола/ Н.С.Простаков, А.В. Варамов, Д.Л.С. Ньенде[таін.] // Журн. орг. химии. – 1990. –Т. 26, №6. –С. 1351–1356.
141. Berninamycin. I. The structure of berninamycinic acid / J.M.Liesch, J.A. McMillan, R.C. Pandey[таін.] // J. Am. Chem. Soc. – 1976. –V. 98, №1. – P. 299–300.
142. Acid hydrolysis products of Sulfomycin I / H.Abe, M.Ikeda, T.Takaishi[таін.] // Tetrahedron Lett. – 1977. –V. 18, №9. – P. 735–736.
143. Synthesis and hypoglycemic activity of some substituted 2-arylthiazolo[3,2-*a*]pyridinium salts /B.Blank, N.W. DiTullio, A.J.Krog[таін.] // J. Med. Chem. – 1978. –V. 21, №2. – P. 489–492.
144. Walker K.A.M. Antitrichomonal activity of mesoionic thiazolo[3,2-*a*]pyridines /K.A.M.Walker, E.B.Sjogren, T.R. Matthews // J. Med. Chem. – 1985. –V. 28, №11. – P. 1673–1679.
145. Bradsher C.K. Synthesis and chemistry of thiazolo[3,2-*a*]pyridinium compounds /C.K.Bradsher, J.E.Boliek // J. Org. Chem. – 1967. –V. 32.– P. 2409–2412.
146. Bradsher C.K. Thiazolo[3,2-*a*]pyridinium salts (1,2) /C.K.Bradsher, D.F. Lohr // J. Heterocycl. Chem. – 1966. – V. 3, №1. – P. 27–32.

147. Бабичев Ф.С. Пиридо-[2,1-*b*]-тиазолиевые соли и цианиновые красители из них /Ф.С. Бабичев, В.Н. Бубновская// Укр. Хим. Журн. – 1964. – Т. 30. – С. 848–856.
148. Jones G. Thiazolopyridinium salts. Part I. Synthesis of some thiazolo[3,2-*a*]-pyridinium salts /G. Jones, D.G. Jones // J. Chem. Soc. C. – 1967. – P. 515–518.
149. Westphal O. Synthesis of new thiazolo-[3,2-*a*]pyridinium salts /O. Westphal, A. Joos // Angew. Chem. Int. Ed. – 1969. – V. 8, №1. – P. 74.
150. Regioselectivity in the Westphal condensation /A. Diaz, M.P. Matia, J.L. Garcia-Navio [таи.] // J. Org. Chem. – 1994. – V. 59, №26. – P. 8294–8296.
151. 2-Methylthiazolium salts as 1,4-dinucleophiles. Thiazolo[3,2-*a*]pyridinium salts from Westphal condensation /C. Galera, J.J. Vaquero, J.L. Garcia-Navio [таи.] // J. Heterocycl. Chem. – 1986. – V. 23. – P. 1889–1892.
152. Girgis A.S. Synthesis of [1,2,4]triazolo[1,5-*a*]pyridines of potential PGE₂ inhibitory properties /A.S. Girgis, F.F. Barsoum// Eur. J. Med. Chem. – 2009. – V. 44. – P. 1972–1977.
153. Gunic E. Electrochemical synthesis of heterocyclic compounds. 17. Anodic oxidation of hydrazones in the presence of heteroaromatic and Schiff bases /E. Gunic, I. Tabakovic // J. Org. Chem. – 1988. – V. 53, №21. – P. 5081–5087.
154. Tabakovic I. Synthesis of *s*-triazolo[4,3-*a*]pyridinium salts by anodic oxidation of hydrazones in the presence of pyridine /I. Tabakovic, S. Crljenak // Heterocycles. – 1981. – V. 16, №5. – P. 699–702.
155. Synthese von 1,8a-dihydro[1,2,4]triazolo[4,3-*a*]pyridinen und Benzolonen /L. Grubert, W. Jugelt, H.J. Bres [таи.] // Liebigs Ann. Chem. – 1992. – P. 885–894.
156. Synthesis of trifluoromethyltriazoles from trifluoroacetohydrazoneyl bromide /K. Tanaka, O. Honda, K. Minoguchi [таи.] // J. Heterocycl. Chem. – 1987. – V. 24. – P. 1391–1396.
157. Synthese von 1,3-diaryl-*s*-triazolo[4,3-*a*]pyridiniumsalzen und deren Benzolonen /A. Gelleri, A. Messner, I. Pinter [таи.] // J. Prakt. Chem. – 1976. – V. 318, №5. – P. 881–1056.

158. The inverse electron-demand Diels-Alder reaction in polymer synthesis. Part 5: preparation and model reactions of some electron-rich bis-dienamines/ A.Kotschy, J. Farago, A.Csampa[таін.] // Tetrahedron. – 2004. – V. 60. – P. 3421–3425.
159. Novel NMDA antagonists: replacement of the pyridinium ring of 6,11-ethanobenzo[*b*]quinoliniumcations with heteroisoquinoliniumcations/V.Kumar, P.M.Carabateas, J.A. Dority[таін.] // J. Med. Chem. – 1995. – V. 38, №10. – P. 1826–1830.
160. Paudler W.W. The syntheses and thermal rearrangement of some methiodides of *s*-triazolo[4,3-*a*]pyridines /W.W.Paudler, R.J. Brumbaugh // J. Heterocycl. Chem. – 1968. – V. 5, №1. – P. 29–33.
161. Synthesis of fused pyrido[*a*]imidazoles/L.Potikha, V. Kovtunenکو, **A.Turelyk**[таін.] // Synth. Commun. – 2008. – V. 38, №12. – P. 2061–2070.
162. Зефіров Ю.В. Ван-дер-Ваальсовы радиусы и их применение в химии /Ю.В.Зефіров, П.М.Зоркий // Успехи химии. – 1989. – Т. 58, №5. – С. 713–746.
163. **Турелик А.Р.**, Потіха Л.М., Ковтуненко В.О. Синтез азоло[*a*]піридинів на основі ненасичених γ -галогенкетонів: тези доп. IV Всеукр. конф. ["Домбровськіх ім'я читання"], (Львів, 17-20 травня 2010 р.) / Львівський нац. ун-т ім. І. Франка. – Львів: Львівський нац. ун-т ім. І. Франка, 2010. – С. 126.
164. Новый способ достройки пиридинового цикла к производным имидазола и бензимидазола/Л.М.Потиха, **А.Р. Турелик**, В.А.Ковтуненко [таін.] // ХГС. – 2010. – №1. – С. 95–112.
165. Литвиненко С.В. Псевдо-кросс-сопряженные мезомерные бетаины. 1. Синтез псевдо-кросс-сопряженных мезомерных бетаинов на основе производных хиноксалина/С.В.Литвиненко, Ю.М. Воловенко, Ф.С. Бабичев // ХГС. – 1992. – №11. – С. 1528–1533.
166. Беленький Л.М. Влияние кислотно-основных свойств гетероароматических соединений на их реакции электрофильного замещения /Л.М. Беленький // ХГС. – 1986. – №6. – С. 749–773.

167. Pohjala E. A facile synthesis of stable dihydroindolizines via intramolecular 1,5-cyclization of ylides/E. Pohjala // *Tetrahedron Lett.* – 1972. – №25. – P. 2585–2588.
168. Meth-Cohn O. 1,3-Dipolar cycloaddition of benzimidazolium ylides with dimethyl acetylene-dicarboxylate – a re-investigation /O. Meth-Cohn // *Tetrahedron Lett.* – 1975. – №6. – P. 413–416.
169. Zhang X. Reaction of 1-alkylbenzimidazolium 3-ylides with ethyl 2,2-dihydropolyfluoroalkanoates/X. Zhang, W. Huang // *Tetrahedron.* – 1998. – V. 54. – P. 12465–12474.
170. Zhang X. A new approach to pyrrolo[1,2-*a*]quinoxaline derivatives /X. Zhang, W. Huang // *Tetrahedron Lett.* – 1997. – V. 38, №27. – P. 4827–4830.
171. Марч Дж. Органическая химия. Реакции, механизмы и структура : в 4 т. / Дж. Марч. – М.: Мир, 1987. – Т. 2. – 1987. – 504 с.
172. Потиха Л.М. Синтез диарил-азоло[*a*]пиридинов из солей [(*Z*)-4-оксо-2,4-диарил-2-бутенил]азолия/Л.М.Потиха, **А.Р. Турелик**, В.А.Ковтуненко [таін.] // *ХГС.* – 2010. – №2. – С. 275–287.
173. NK₁ antagonists based on seven membered lactam scaffolds /J.M.Elliott, E.J.Carlson, G.G. Chicchi [таін.] // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2006. – V. 16. – P. 2929–2932.
174. Identification of novel subtype selective RAR agonists /F. Piu, N.K. Gauthier, R. Olsson [таін.] // *Biochem. Pharmacol.* – 2005. – V. 71. – P. 156–162.
175. Claxton G.P. Cyclization of lactamimide ketones to imidazo[1,2-*a*]azacycloalkanes with hypoglycemic activity /G.P. Claxton, J.M. Grisar, N.I. Wiech // *J. Med. Chem.* – 1974. – V. 17, №3. – P. 364–367.
176. Kovtunen V.A. The derivatives of the 2a,4a-diazacyclopenta[*c,d*]azulene/V.A. Kovtunen, K.G. Nazarenko, A.M. Demchenko // *Tetrahedron.* – 1996. – V. 52, №29. – P. 9835–9840.
177. Hua D.H. Condensation of lactams with 2-aminoacetylaldehyde diethyl acetal. A one-pot synthesis of bicyclic imidazoles/D.H. Hua, F. Zhang, J. Chen // *J. Org. Chem.* – 1994. – V. 59, №17. – P. 5084–5087.

178. Синтез и биологическая активность 7,8-полиметиленипуринов / Д.Б.Нилов, А.В.Кадушкин, С.Г.Калистратов [таін.] // Хим. –фарм. журн. – 1992. –Т. 26, №9–10.– С. 63–66.
179. Robey R.L. Synthesis and reactions of 2-amino-7,8-dimethoxy-1*H*-benzazepines. Competitive formation of 2-amino-1*H*-3-benzazepines VS. 2-Benzylimidazoles /R.L.Robey, C.R.Copley-Merriman, M.A. Phelps // J. Heterocycl. Chem. – 1989. –V. 26. – P. 779–783.
180. 1*H*-Pyrazolo-[3,4-*c*]cyclohepta[1,2-*c*]thiophenes: a unique structural class of dopamine D₄ selective ligands /A. Thurkauf, X. Chen, S.Zhang [таін.] // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2003. –V. 13.– P. 2921–2924.
181. Synthesis of annelated imidazoles and benzimidazoles /J.R.McClure, J.H.Custer, H.D.Schwarz [таін.] // Synlett. – 2000. –№5. – P. 710–712.
182. Norpiperidineimidazoazepines as a new class of potent, selective, and non-sedative H₁ antihistamines / F.Janssens, J.Lenaerts, G.Diels [таін.] // J. Med. Chem. – 2005. –V. 48, №6. – P. 2154–2166.
183. Synthesis of fused imidazole rings by sequential van Leusen/C–H bond activation /V.Gracias, A.F.Gasiecki, T.G. Pagano [таін.] // Tetrahedron Lett. – 2006. –V. 47.– P. 8873–8876.
184. The regioselective C-benylation of heterocyclic ketene aminals with ethyl 2-(bromomethyl)benzoate: a simple route to 1*H*-Imidazo[1,2-*b*][2]benzazepin-5-one derivatives / X. Zhan-Hui, J. Yu-Fei, W. Mei-Xiang [таін.] // Synthesis. – 2002. – №4. – P. 523–527.
185. Synthesis and application of imidazole derivatives. Synthesis of 5-methyl-7,8,9,10-tetrahydro-5*H*-azepino[1,2-*a*]benzimidazo[1,7-*d*]one and related compounds / S.Ohta, Y.Narita, M.Okamoto [таін.] // Chem. Pharm. Bull. – 1991. –V. 38, №2. – P. 301–306.
186. Selms R.C. Benzimidazoles. II. Synthesis of *N*-heterocyclic ring systems containing 1,2-fused benzimidazole moieties /R.C. Selms // J. Org. Chem. – 1962. – V. 27, №6. – P. 2165–2167.

- 187 . Addition reactions of heterocyclic compounds. Part XXVI. Dimethyl acetylenedicarboxylate with imidazoles and benzimidazoles/ R.M.Acheson, M.W.Foxton, P.J. Abbot [таін.] // J. Chem. Soc. C. – 1967. – P. 882–887.
188. Fahey K. Synthesis of seven- and eight-membered [1,2-*a*] alicyclic ring-fused benzimidazoles and 3-aziridinylazepino[1,2-*a*]benzimidazolequinone as a potential antitumour agent /K.Fahey, F. Aldabbagh // Tetrahedron Lett. – 2008. –V. 49.– P. 5235–5237.
189. Grantham R.K. Dihydrobenzimidazole chemistry. Part IV. Acid-catalysed reactions of anils and dihydrobenzimidazoles/R.K.Grantham, O.Meth-Cohn // J. Chem. Soc. C. – 1969. – P. 1444–1448.
190. Потіха Л.М., **Турелик А.Р.**, Ковтуненко В.О. Похідні квазіароматичної системи діазоло[*a*]азепіну: тези доп. націонал. науково-технічна конф. ["Актуальні проблеми синтезу і створення нових біологічно активних сполук та фармацевтичних препаратів"], (Львів, 15–18 жовтня 2008 р.) / Львівська політехніка. – Львів: Видавництво Національного університету " Львівська політехніка ", 2008. –С. 100.
191. Fozard A. The synthesis of a pyrido[1,2-*a*]azepine. A new heterocyclic system /A.Fozard, G. Jones // J. Org. Chem. – 1965. –V. 30.– P. 1523–1527.
- 192 . WanS.K.Stereoselective and regioselective thermal and photochemical preparationof siloxydienes/S.K.Wan, A.C. Weedon,D.F. Wong // J. Org. Chem. – 1986. –V. 51. – P. 3335–3341.
- 193 . Синтезбромида 11-метил-7,9-дифеніл-6*H*,11*H*-азепино[2,1-*b*]бензимидазол-5-ія/В.А.Ковтуненко, Л.М.Потіха, **А.Р. Турелик**[таін.] // ХГС. – 2008. – №5. – С. 791–793.
194. Greene T.W. Protective groups in organic synthesis[2nded.] /T.W.Greene, P.G.M. Wuts. – Michigan: JohnWiley&Sons,Inc., 1991.– P. 385–397.
- 195 . Synthesisandstructure-activityrelationships of a novel series of non-peptide Angiotensin II receptor binding inhibitors specific for the AT₂ subtype/

C.J.Blankley, J.C. Hodges, S.R. Klutchko[таін.] // J. Med. Chem. – 1991. – V. 34, №11. – P. 3248–3260.

196. Chivikas C.J. Phenacyl-directed alkylation of imidazoles: a new regiospecific synthesis of 3-substituted L-histidines / C.J. Chivikas, J.C. Hodges // J. Org. Chem. – 1987. – V. 52, №16. – P. 3591–3594.

197. Narayanan S. Regiospecific synthesis of 2,3-disubstituted-L-histidines and histamines / S. Narayanan, S. Vangapandu, R. Jain // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2001. – V. 11. – P. 1133–1136.

198. Horvath A. Hofmann-type elimination in the efficient *N*-alkylation of azoles: imidazole and benzimidazole / A. Horvath // Synthesis. – 1994. – P. 102–106.

199. Horvath A. Michael adducts in the regioselective synthesis of *N*-substituted azoles / A. Horvath // Synthesis. – 1995. – P. 1183–1189.

200

Novel protecting strategy for the synthesis of porphyrins with different distal and proximal substituents / J.P. Collman, M. Broring, L. Fu[таін.] // J. Org. Chem. – 1998. – V. 63, №23. – P. 8082–8083.

201. Попов И.И. Исследования в ряду непредельных производных азолов. 13. Синтез и некоторые превращения 1-алкилбензимидазолов / И.И. Попов // ХГС. – 1996. – №6. – С. 781–792.

202 . 2-Hydroxyphenacyl azoles and related dazolium derivatives as antifungal agents / S. Emami, A. Foroumadi, M. Falahati[таін.] // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2008. – V. 18. – P. 141–146.

203 . Kim T.H. 2-Imidazolidinones from 1,2-aminoalcohols. Application to the synthesis of a 2-imidazolidinone analogue of pilocarpine / T.H. Kim, H. Rapoport // J. Org. Chem. – 1995. – V. 55, №11. – P. 3699–3702.

204 . Orain D. Synthesis of imidazole phosphinic acids as I4AA analogues / D. Orain, H. Mattes // Tetrahedron Lett. – 2006. – V. 47. – P. 1253–1255.

-
- 205 . Dobler M.R. Design and novel synthesis of aryl-heteroaryl-imidazole MAP kinase inhibitors / M.R. Dobler // *Tetrahedron Lett.* – 2003. – V. 44. – P. 7115–7117.
- 206 . Synthesis, biological evaluation, and crystallographic studies of extended guanine-based (lin-benzoguanine) inhibitors for RNA-guanine transglycosylase (TGT) / E.A. Meyer, N. Donati, M. Guillot [таін.] // *Helv. Chim. Acta.* – 2006. – V. 89. – P. 573–597.
- 207 . Турелик А.Р., Потиха Л.М., Ковтуненко В.А. Новый метод синтеза производных имидазо[1,2-*a*]пиридина : матер. Перв. междунар. научн. конф. ["Новые направления в химии гетероциклических соединений"], (Кисловодск, 3–9 мая 2009 г.) / Ставроп. гос. ун-т. – Кисловодск: Ставроп. гос. ун-т., 2009. – С. 459.
208. Grabtree H.E. Thermolytic reactions of benzotriazinone and isatoic anhydride / H.E. Grabtree, R.K. Smalley, H. Suschitzky // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1968. – P. 2730–2733.
209. Polyphosphoric acid as a reagent in organic chemistry. X. Two yellow hydrocarbons from acetophenone / R.W. Roeske, D.B. Bright, R.L. Johnson [таін.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1960. – V. 82. – P. 3128–3133.
210. Sheldrick G.M. SHELXTL PLUS. PC Version. A system of computer programs for the determination of crystal structure from X-ray diffraction data. Rev. 5.1. – 1998.
211. Barba F. Elektrochemical synthesis of 2,4-diarylfurans / F. Barba, M.D. Velasco, A. Guirado // *Synthesis.* – 1981. – P. 625–626.
212. Sone T. A new and simple route to 3-arylthiophenes / T. Sone, M. Inoue, K. Sato // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1988. – V. 61. – P. 3779–3781.
213. Campaigne E. Thiocarbonyls. VII. Studies on *p*-substituted acetophenones / E. Campaigne, Jr. B. Reid, J.D. Pera // *J. Org. Chem.* – 1959. – V. 24, №9. – P. 1229–1232.

-
214. Szotyori L. Reaction between sodium alkoxides and α -haloketones. VII. Action of sodium methoxide on *p*-chloro- ω -bromoacetophenone/L.Szotyori, L.Fey, A.Kovendi// Rev. Roum. Chim. – 1970. – V. 15, №10.– P. 1615–1622.
215. Химические превращения α -галогенкетонов. Взаимодействие ядернозамещенных фенацилбромидов с метилатом натрия /Т.И.Темникова, А.С.Днепровский, В.Д.Барашкин[таін.] // Журн. орг. химии. – 1970. –Т. 6, №1. –С. 76–80.
216. Filimonov D.A. PASS: Computerized prediction of biological activity spectra for chemical substances /D.A.Filimonov, V.V.Poroikov // Bioact.Comp.Des. – 1996. – P. 47– 56.
217. Поройков В.В. Компьютерное предсказание биологической активности веществ: пределы возможного /В.В. Поройков // Химия в России. – 1999. – №. 2. – С. 8–12.

Додаток А

1,3-Біс-(4-метоксифеніл)-2-бутен-1-он(1.13l).

Отримано аналогічно сполуці **1.13а** з 4-метоксиацетофенону, до реакційної суміші додають водний розчин соди і відфільтровують осад.

Вихід: 12.7 г (60%). т.пл. 94–96 °С (із EtOH), Літ. [30] т.пл.: 95 °С.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (J, Гц): 8.01 (2H, д, ³J= 8.5, H-2', H-6'), 7.68 (2H, д, ³J= 8.5, H-2'', H-6''), 7.27 (1H, с, H-2), 7.03 (2H, д, ³J= 8.5, H-3', H-5'), 6.98 (2H, д, ³J= 8.5, H-3'', H-5''), 3.83 (3H, с, 4''-OCH₃), 3.79 (3H, с, 4'-OCH₃), 2.47 (2H, с, C₍₄₎H₃).

1,3-Біс-(4-хлорофеніл)-2-бутен-1-он(1.13h).

Отримано аналогічно сполуці **1.13а**, осад відфільтровують.

Вихід: 16.3 г (75%). т.пл. 74–76 °С (із EtOH), Літ. [207] т.пл.: 79 °С.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (J, Гц): 8.06 (2H, д, ³J= 8.5, H-2', H-6'), 7.76 (2H, д, ³J= 8.5, H-2'', H-6''), 7.59 (2H, д, ³J= 8.5, H-3', H-5'), 7.50 (2H, д, ³J= 8.5, H-3'', H-5''), 7.33 (1H, с, H-2), 2.48 (2H, с, C₍₄₎H₃).

1,3-Біс-(4-бромофеніл)-2-бутен-1-он(1.13i).

Отримано аналогічно сполуці **1.13а**, осад відфільтровують.

Вихід: 19.95 г (70%). т.пл. 105–106 °С (із EtOH), Літ. [207] т.пл.: 107 °С.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (J, Гц): 7.97 (2H, д, ³J= 8.5, H-2', H-6'), 7.73 (2H, д, ³J= 8.5, H-2'', H-6''), 7.69 (2H, д, ³J= 8.5, H-3', H-5'), 7.63 (2H, д, ³J= 8.5, H-3'', H-5''), 7.32 (1H, с, H-2), 2.47 (2H, с, C₍₄₎H₃).

(Z)-4-Бром-1,3-біс-(4-метоксифеніл)-2-бутен-1-он (2.1).

Отримано аналогічно сполуці **1.18**.

Вихід: 9.93 г (55%). т.пл. 92–93 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 59.80, Н 4.65, Вr 22.15. $C_{18}H_{17}BrO_3$. М.м. 361.23. Обраховано, %: С 59.85, Н 4.74, Вr 22.12.

Спектр 1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 8.06 (2H, д, $^3J= 8.5$, Н-2', Н-6'), 7.77 (2H, д, $^3J= 8.5$, Н-2'', Н-6''), 7.41 (1H, с, Н-2), 7.05 (2H, д, $^3J= 8.5$, Н-3', Н-5'), 7.02 (2H, д, $^3J= 8.5$, Н-3'', Н-5''), 5.07 (2H, с, $C_{(4)}H_2$), 3.85 (3H, с, 4'-OCH₃), 3.82 (3H, с, 4''-OCH₃).

ІЧ спектр, (CsI), \square , cm^{-1} : 1640 (C=O), 1600, 1570, 1485, 1297, 1265, 1220, 1178 (C–O), 1030 (C–O), 828.

УФ спектр (MeOH), \square_{max} нм ($\square \cdot 10^{-3}$): 226 (22.28), 286 (19.55).

(Z)-4-Бром-1,3-біс-(4-хлорофеніл)-2-бутен-1-он (2.2).

Отримано аналогічно сполуці **1.18**.

Вихід: 13.88 г (75%). т.пл. 107–108 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 51.84, Н 2.92, Вr 21.609, Cl 19.19. $C_{16}H_{11}BrCl_2O$. М.м. 370.067.

Обраховано, %: С 51.93, Н 3.00, Вr 21.59, Cl 19.16.

Спектр 1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 8.09 (2H, д, $^3J= 8.0$, Н-2', Н-6'), 7.84 (2H, д, $^3J= 8.0$, Н-2'', Н-6''), 7.61 (2H, д, $^3J= 8.0$, Н-3', Н-5'), 7.55 (2H, д, $^3J= 8.0$, Н-3'', Н-5''), 7.48 (1H, с, Н-2), 5.02 (2H, с, $C_{(4)}H_2$).

ІЧ спектр, (CsI), \square , cm^{-1} : 1698 (C=O), 1595, 1490, 1410, 1215, 820.

УФ спектр (MeOH), \square_{max} нм ($\square \cdot 10^{-3}$): 226 (23.48), 298 (22.69).

(Z)-4-Бром-1,3-біс-(4-бромофеніл)-2-бутен-1-он (2.3).

Отримано аналогічно сполуці **1.18**.

Вихід: 16.06 г (70%). т.пл. 117–119 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 41.79, Н 2.33, Вr 52.24. $C_{16}H_{11}Br_3O$. М.м. 458.97. Обраховано, %: С 41.87, Н 2.42, Вr 52.23.

Спектр 1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 7.99 (2H, д, $^3J= 8.0$, Н-2', Н-6'), 7.71 (2H, д, $^3J= 8.0$, Н-2'', Н-6''), 7.68 (2H, д, $^3J= 8.0$, Н-3', Н-5'), 7.60 (2H, д, $^3J= 8.0$, Н-3'', Н-5''), 7.40 (1H, с, Н-2), 5.01 (2H, с, $C_{(4)}H_2$).

ІЧ спектр, (CsI), ν , cm^{-1} : 1705 (C=O), 1585, 1210, 1070, 1055, 1010, 995, 825.

УФ спектр (MeOH), λ_{max} , нм ($\lambda \cdot 10^{-3}$): 230 (25.32), 274 (25.10), 302 (24.00).

1,3-Ди(2-тієніл)-2-бутен-1-он (2.4).

До розчину 19 г (0.15 моль) метилтієнілкетону в 50 мл абсолютного етанолу додають по каплям та при перемішуванні 14.4 мл (0.2 моль) тієнілхлориду при кімнатній температурі. Продовжують перемішувати 30 хв. Додають 100 мл води і 50 мл 50%-го розчину соди. Додають 100 мл хлороформу і відділяють нижній шар. Розчин в хлороформі сушать над Na_2SO_4 і відганяють розчинник. Залишок фракціонують в вакуумі.

Вихід: 21 г (60 %). т. кип. 215–220 °С (15 мм рт. ст.).

Знайдено, %: С61.49, Н4.30, S27.38. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{OS}_2$. М.м. 234.34. Обраховано, %: С61.50, Н4.30, S27.37.

Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), ν , м.ч., (J , Гц): 8.03 (1H, д, $^3J=4.0$, H-3'), 7.96 (1H, д, $^3J=5.0$, H-5'), 7.72 (2H, м, H-3'', H-5''), 7.34 (1H, с, H-2), 7.23 (1H, м, H-4'), 7.18 (1H, м, H-4''), 2.59 (3H, с, CH_3).

(Z)-4-Бromo-1,3-ди(2-тієніл)-2-бутен-1-он (2.5).

До розчину 11.7 г (0.05 моль) 2-бутен-1-она **2.4** в 50 мл безводного тетрахлорметана додають 8.9 г (0.05 моль) *N*-бромсукциніміду. Суміш нагрівають до кипіння, додають 0.3 г пероксиду бензоїлу і кип'ятять 1-1.5 год. Охолоджують і відфільтровують сукцинімід. Розчинник упарюють, залишок кристалізують із 2-пропанола.

Вихід: 13.8 г (88 %). т. пл. 102–103 °С (*i*-PrOH), Літ. [111] т.пл.: 98 °С.

Знайдено, %: С 46.00, Н 2.88, Br 25.50, S 20.48. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{OS}_2$. М.м. 234.34. Обраховано, %: С46.01, Н 2.90, Br 25.51, S20.47.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), ν , м.ч., (J , Гц): 8.15 (1H, д, $^3J=3.0$, H-3'), 8.05 (1H, д, $^3J=4.0$, H-5'), 7.83 (1H, д, $^3J=3.5$, H-3''), 7.80 (1H, д, $^3J=4.0$, H-5''), 7.41 (1H, с, H-2), 7.28 (1H, м, H-4'), 7.23 (1H, м, H-4''), 5.08 (2H, с, CH_2).

УФ спектр (MeOH), λ_{\max} , нм ($\lambda \cdot 10^{-3}$): 264 (24.63), 280 (23.54), 348 (12.84).

Кристаллографічні дані: Кристали **2.5** моноклінні, $C_{12}H_9BrOS_2$, при 293 К, $a = 18.283(2)$ Å, $b = 5.2739(4)$ Å, $c = 14.6632(11)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 116.883(9)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 1261.08(19)$ Å³, $M_r = 313.22$, $Z = 4$, просторова група Cc, $d_{\text{вир}} = 1.650$ мг/м³, μ (MoK $_{\alpha}$) = 3.565 мм⁻¹, $F(000) = 624$. Параметри елементарної комірки і інтенсивності 6251 відбиттів (3062 незалежних, $R_{\text{int}} = 0.0324$) виміряні на дифрактометрі «Xcalibur 3» (MoK $_{\alpha}$ випромінювання, CCD-детектор, графітовий монохроматор, ω -сканування, $2\theta_{\max} = 60^\circ$). Структура розшифрована прямим методом по комплексу програм SHELXTL [207]. Положення атомів водню виявлені із різницевого синтезу електронної густини і уточнені по моделі «наїзника» з $U_{\text{ізо}} = 1.2U_{\text{екв}}$ не водневого атома, зв'язаного з даним воднем. Структура уточнена по F^2 повноматричним МНК в анізотропному приближенні для не водневих атомів до $wR_2 = 0.071$ по 3022 відбиттям ($R_1 = 0.036$ по 1396 відбиттям з $F > 4\sigma(F)$, $S = 0.77$). Кінцеві координати атомів приведені в табл. 2.1, деякі довжини зв'язків і валентні та торсіонні кути – в табл. 2.2. Реєстраційний номер в Кембриджському банку структурних даних CCDC 740758.

Бромід 1-[(2E)-4-оксо-2,4-ди(2-тієніл)-2-бутеніл]піридинію (2.7)

Отримано аналогічно сполучі **2.6** з 2.0 ммоль піридину.

Вихід: 0.38 г (61 %). т. пл. 191–192 °С (MeCN).

Знайдено, %: N 3.59, Br 20.30, S 16.40. $C_{17}H_{14}BrNOS_2$. М.м. 392.33. Обраховано, %: N 3.57, Br 20.37, S 16.35.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), δ , м.ч., (J , Гц): 9.28 (2H, д, $^3J = 6.0$, H-2, H-6), 8.64 (1H, т, $^3J = 8.0$, H-4), 8.20–8.15 (3H, м, H-3, H-5, H-3'''), 8.03 (1H, д, $^3J = 4.8$, H-5'''), 7.96 (1H, д, $^3J = 3.5$, H-3''), 7.72 (1H, д, $^3J = 5.0$, H-5''), 7.70 (1H, с, H-3'), 7.28 (1H, м, H-4'''), 7.16 (1H, м, H-4''), 6.33 (2H, с, C₍₁₎H₂).

ІЧ спектр, (KBr), ν , см⁻¹: 3025, 1634 (C=O), 1586, 1575, 1409, 1231, 1071, 817, 761, 677.

Бромід 1-[(2Z)-2-трет-бутил-5,5-диметил-4-оксогекс-2-еніл]-2-метилпіридинію (2.9)

Отримано аналогічно сполуці **2.8** з 2-метилпіридину.

Вихід: 0.95 г (81 %). т. пл. 176–178 °С (із CH₃NO₂).

Знайдено, %: С 60.96, Н 8.02, N 3.98, Br 22.59. C₁₈H₂₈BrNO. М.м. 354.33.

Обраховано, %: С 61.02, Н 7.97, N 3.95, Br 22.55.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (J, Гц): 8.49 (2H, м, Н-4, Н-6), 8.12 (1H, д, ³J = 7.5, Н-3), 7.85 (1H, т, ³J = 7.5, Н-5), 7.05 (1H, с, Н-3'), 5.25 (2H, с, C_(1')H₂), 2.97 (3H, с, 2-CH₃), 1.21 (9H, с, 4'-C(CH₃)₃), 1.04 (9H, с, 2'-C(CH₃)₃).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3036, 2975, 2868, 1676 (C=O), 1628, 1603, 1496, 1477, 1099, 1012, 783.

Бромід 5-хлоро-1-метил-3-[(2Z)-4-оксо-2,4-дифеніл-2-бутеніл]-1H-імідазол-3-ію (2.11)

Отримано аналогічно сполуці **2.10**.

Вихід: 0.66 г (48%). т.пл. 152–154 °С (із CH₃NO₂).

Знайдено, %: С 57.45, Н 4.28, Br 19.15, Cl 8.48, N 6.73. C₂₀H₁₈BrClN₂O. М.м. 417.73. Обраховано, %: С 57.51, Н 4.34, Br 19.13, Cl 8.49, N 6.71.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (J, Гц): 9.36 (1H, с, Н-2), 8.14 (2H, д, ³J = 8.0, Н-2'', Н-6''), 8.07 (1H, с, Н-4), 7.78 (3H, м, Н-3', Н-2'', Н-6''), 7.70 (1H, т, ³J = 8.0, Н-4''), 7.59 (2H, т, ³J = 8.0, Н-3''', Н-5'''), 7.47 (3H, м, Н-3''–Н-5''), 5.74 (2H, с, C_(1')H₂), 3.74 (3H, с, NCH₃).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 2997, 1667 (C=O), 1656, 1611, 1561, 1449, 1217, 1141, 699.

Бромід 1-етил-3-[(2Z)-4-оксо-2,4-дифеніл-2-бутеніл]-1H-імідазол-3-ію (2.12)

Отримано аналогічно сполуці **2.10**.

Вихід: 1.14 г (87%). т.пл. 200–202 °С (із CH₃NO₂).

Знайдено, %: С 63.42, Н 5.30, Вr 20.13, N 7.09. $C_{21}H_{21}BrN_2O$. М.м. 397.31.

Обраховано, %: С 63.48, Н 5.33, Вr 20.11, N 7.05.

Спектр 1H -ЯМР (ДМСО- d_6), □, м.ч., (J , Гц): 9.56 (1H, с, Н-2), 8.11 (2H, д, $^3J = 7.5$, Н-2''', Н-6'''), 7.78 (3H, м, Н-4, Н-2'', Н-6''), 7.72 (1H, с, Н-5), 7.67 (1H, т, $^3J = 7.5$, Н-4'''), 7.62 (1H, с, Н-3'), 7.56 (2H, т, $^3J = 7.5$, Н-3''', Н-5'''), 7.42 (3H, м, Н-3''–Н-5''), 5.87 (2H, с, $C_{(1')}H_2$), 4.22 (2H, кв, $^3J = 7.0$, NCH_2), 1.39 (3H, т, $^3J = 7.0$, CH_3).

ІЧ спектр, (KBr), □, cm^{-1} : 3050 (C_{Ar}-H), 1670 (C=O), 1630 (C=N), 1470, 1230, 1160, 790, 710.

Бромід 1-вініл-3-[(2Z)-4-оксо-2,4-дифеніл-2-бутеніл]-1H-імідазол-3-ію (2.13)

Отримано аналогічно сполуці **2.10**.

Вихід: 1.16 г (89%). т.пл. 210–212 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 63.77, Н 4.79, Вr 20.24, N 7.11. $C_{21}H_{19}BrN_2O$. М.м. 395.29.

Обраховано, %: С 63.81, Н 4.84, Вr 20.21, N 7.09.

Спектр 1H -ЯМР (ДМСО- d_6), □, м.ч., (J , Гц): 9.47 (1H, с, Н-2), 8.14 (2H, д, $^3J = 7.5$, Н-2''', 6'''), 8.11 (1H, м, Н-4), 7.83 (1H, м, Н-5), 7.72 (4H, м, Н-3', 2'', 6'', 4'''), 7.59 (2H, т, Н-3''', 5'''), 7.45 (3H, м, Н-3''–5''), 7.24 (1H, д, д, $^3J = 15.5$, $^3J = 8.5$, $NCH=$), 5.89 (1H, д, д, $^3J = 15.5$, $^2J = 2.5$, $=CH_AH_B$), 5.79 (2H, с, $C_{(1')}H_2$), 5.37 (1H, д, д, $^3J = 8.5$, $^2J = 2.5$, $=CH_AH_B$).

ІЧ спектр, (KBr), □, cm^{-1} : 3036, 1656 (C=O), 1608, 1552, 1449, 1220, 1169, 951, 778, 738, 697.

Бромід 1-аліл-3-[(2Z)-4-оксо-2,4-дифеніл-2-бутеніл]-1H-імідазол-3-ію (2.14)

Отримано аналогічно сполуці **2.10**.

Вихід: 1.23 г (91%). т.пл. 186–188 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 64.49, Н 5.11, Вr 19.56, N 6.84. $C_{22}H_{21}BrN_2O$. М.м. 409.32.

Обраховано, %: С 64.55, Н 5.17, Вr 19.52, N 6.84.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 9.19 (1H, с, Н-2), 8.13 (2H, д, $^3J = 7.5$, Н-2''',6'''), 7.70 (5H, м, Н-4,5,2'',6'',4'''), 7.59 (3H, м, Н-3',3''',5'''), 7.43 (3H, м, Н-3''-5'''), 5.79 (2H, с, $\text{C}_{(1')}\text{H}_2$), 5.93 (1H, м, $-\text{CH}=\text{}$), 5.22 (1H, д, $^3J = 10.0$, $=\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$), 4.90 (1H, д, $^3J = 17.0$, $=\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$), 4.77 (1H, д, $^3J = 5.5$, NCH_2).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3025, 1656 (C=O), 1617, 1222, 1150, 783, 705.

Бромід 1-(2-ціаноетил)-3-[(2Z)-4-оксо-2,4-дифеніл-2-бутеніл]-1H-імідазол-3-ію (2.15)

Отримано аналогічно сполуці 2.10.

Вихід: 1.31 г (94%). т.пл. 159–160 °C (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 62.55, Н 4.77, Br 18.91, N 9.95. $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{BrN}_3\text{O}$. М.м. 422.32.

Обраховано, %: С 62.57, Н 4.77, Br 18.92, N 9.95.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 9.33 (1H, с, Н-2), 8.16 (2H, д, $^3J = 8.0$, Н-2''', Н-6'''), 7.76–7.71 (6H, м, Н-4, Н-5, Н-2'', Н-6'', Н-3''', Н-5'''), 7.61 (2H, м, Н-3', Н-4'''), 7.45 (3H, м, Н-3''-Н-5'''), 5.82 (2H, с, 3- CH_2), 4.47 (2H, т, $^3J = 7.0$, 1- CH_2), 3.14 (2H, т, $^3J = 7.0$, CH_2CN).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3053, 2252 (CN), 1653 (C=O), 1608, 1446, 1222, 1152, 789, 710, 697, 643.

Бромід 1-бутил-3-[(2Z)-4-оксо-2,4-дифеніл-2-бутеніл]-1H-імідазол-3-ію (2.16)

Отримано аналогічно сполуці 2.10.

Вихід: 1.24 г (88%). т.пл. 176–178 °C (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 64.96, Н 5.90, Br 18.79, N 6.60. $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{BrN}_2\text{O}$. М.м. 425.36.

Обраховано, %: С 64.94, Н 5.92, Br 18.78, N 6.59.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 9.15 (1H, с, Н-2), 8.13 (2H, д, $^3J = 9.0$, Н-4, Н-5), 7.68 (6H, м, Н-2'',4'', 6'', 2''',4''', 6'''), 7.59 (2H, т, $^3J = 7.0$, Н-3''',5'''), 7.42 (3H, м, Н-3'',5'', Н-3'), 5.77 (2H, с, $\text{C}_{(1')}\text{H}_2$), 4.07 (2H, т, $^3J = 7.0$, NCH_2), 1.59 (2H, кв, $^3J = 7.0$, NCH_2CH_2), 0.94 (2H, кв, $^3J = 7.5$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 0.78 (3H, т, $^3J = 7.5$, CH_3).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3042, 2963, 1658 (C=O), 1600, 1446, 1370, 1219, 1169, 758, 699, 620.

Бромід 1-бензил-3-[(2Z)-4-оксо-2,4-дифеніл-2-бутеніл]-1H-імідазол-3-ію (2.17)

Отримано аналогічно сполуці **2.10**.

Вихід: 1.31 г (87%). т.пл. 167–169 °C (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: C 67.91, H 5.00, Br 17.42, N 6.15. $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{BrN}_2\text{O}$. М.м. 459.38.

Обраховано, %: C 67.98, H 5.05, Br 17.39, N 6.10.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (*J*, Гц): 9.42 (1H, с, H-2), 8.13 (2H, д, $^3J = 7.5$, H-2''',6'''), 7.71 (4H, м, H-2'',6'',3'',5'''), 7.68 (1H, с, H-4), 7.65 (1H, с, H-5), 7.59 (2H, т, $^3J = 7.5$, H-3'',5''), 7.41 (3H, м, H-3',4',4'''), 7.34 (3H, м, H-3'''–5'''), 7.10 (2H, м, H-2'',6''), 5.85 (2H, с, $\text{C}_{(1')}\text{H}_2$), 5.37 (2H, с, CH_2).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3047, 1658 (C=O), 1606, 1563, 1449, 1222, 1149, 699.

Бромід 3-[(2Z)-4-оксо-2,4-дифеніл-2-бутеніл]-1-піридин-2-іл-1H-імідазол-3-ію (2.18)

Отримано аналогічно сполуці **2.10**.

Вихід: 1.08 г (74%). т.пл. 222–224 °C (із CH_3NO_2).

Знайдено, %: C 64.53, H 4.48, Br 17.91, N 9.45. $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{BrN}_3\text{O}$. М.м. 446.34.

Обраховано, %: C 64.58, H 4.52, Br 17.90, N 9.41.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (*J*, Гц): 10,46 (1H, с, H-2), 8.60 (1H, д, $^3J = 4.8$, H-6(Py)), 8.56 (1H, с, H-5), 8.15 (4H, м, H-4(Py), H-5(Py), H-2''', H-6'''), 8.00 (1H, с, H-4), 7.86 (2H, д, $^3J = 7.0$, H-2'', H-6''), 7.69 (2H, м, H-4''', H-3'), 7.59 (3H, м, H-3(Py), H-3''', H-5'''), 7.44 (3H, м, H-3''–H-5'''), 6.04 (2H, с, $\text{C}_{(1')}\text{H}_2$).

Бромід 1-метил-3-[(2Z)-4-оксо-2,4-біс-(4-метоксифеніл)-2-бутеніл]-1H-імідазол-3-ію (2.19)

Отримано аналогічно сполуці **2.10**.

Вихід: 1.36 г (93%). т.пл. 124–126 °C (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 59.56, Н 5.18, Br 18.07, N 6.33. C₂₂H₂₃BrN₂O₃. М.м. 443.34.

Обраховано, %: С 59.60, Н 5.23, Br 18.02, N 6.32.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (*J*, Гц): 9.12 (1H, с, Н-2), 8.11 (2H, д, ³*J* = 9.0, Н-2''', 6'''), 7.72 (2H, д, ³*J* = 8.5, Н-2'', 6''), 7.68 (1H, с, Н-4), 7.66 (1H, с, Н-5), 7.61 (1H, с, Н-3'), 7.09 (2H, д, ³*J* = 9.0, Н-3''', 5'''), 6.98 (2H, д, ³*J* = 8.5, Н-3'', 5''), 5.70 (2H, с, C_(1')H₂), 3.86 (3H, с, 4'''-OCH₃), 3.79 (6H, с, NCH₃, 4''-OCH₃).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3047, 1653 (C=O), 1600, 1513, 1259, 1225, 1175 (C–O), 844.

Бромід 5-хлоро-1-метил-3-[(2*Z*)-4-оксо-2,4-біс-(4-метоксифеніл)-2-бутеніл]-1*H*-імідазол-3-ію (2.20).

Отримано аналогічно сполуці **2.10**.

Вихід: 0.82 г (52%). т.пл. 172–174 °C (із CH₃NO₂).

Знайдено, %: С 55.25, Н 4.60, Br 16.70, Cl 7.44, N 5.88. C₂₂H₂₂BrClN₂O₃. М.м. 477.78. Обраховано, %: С 55.31, Н 4.64, Br 16.72, Cl 7.42, N 5.86.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (*J*, Гц): 9.30 (1H, с, Н-2), 8.12 (2H, д, ³*J* = 9.0, Н-2''', Н-6'''), 8.05 (1H, с, Н-4), 7.75 (2H, д, ³*J* = 8.5, Н-2'', Н-6''), 7.72 (1H, с, Н-3'), 7.09 (2H, д, ³*J* = 9.0, Н-3''', Н-5'''), 7.00 (2H, д, ³*J* = 8.5, Н-3'', Н-5''), 5.69 (2H, с, C_(1')H₂), 3.87 (3H, с, 4'''-OCH₃), 3.80 (3H, с, 4''-OCH₃), 3.74 (3H, с, NCH₃)

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 2997, 1639 (C=O), 1603, 1586, 1572, 1292, 1250, 1225, 1189, 1169 (C–O), 1147, 1024, 836.

Бромід 1-етил-3-[(2*Z*)-4-оксо-2,4-біс-(4-метоксифеніл)-2-бутеніл]-1*H*-імідазол-3-ію (2.21)

Отримано аналогічно сполуці **2.10**.

Вихід: 1.19 г (79%). т.пл. 145–146 °C (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 60.41, Н 5.51, Br 17.46, N 6.15. C₂₃H₂₅BrN₂O₃. М.м. 457.36.

Обраховано, %: С 60.40, Н 5.51, Br 17.47, N 6.13.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 9.20 (1H, с, Н-2), 8.11 (2H, д, $^3J = 8.5$, Н-2'', Н-6''), 7.72 (3H, м, Н-2'', 6'', Н-4), 7.67 (1H, с, Н-5), 7.64 (1H, с, Н-3'), 7.09 (2H, д, $^3J = 9.0$, Н-3''', 5'''), 6.98 (2H, д, $^3J = 8.5$, Н-3'', 5''), 5.71 (2H, с, $\text{C}_{(1')}\text{H}_2$), 4.14 (2H, кв, $^3J = 7.5$, NCH_2), 3.86 (3H, с, 4'''- OCH_3), 3.79 (3H, с, 4''- OCH_3) 1.31 (3H, т, $^3J = 7.5$, CH_3).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3053, 2963, 1641 (C=O), 1600, 1572, 1516, 1457, 1225, 1169, 1029, 844.

Бромід 1-вініл-3-[(2Z)-4-оксо-2,4-біс-(4-метоксифеніл)-2-бутеніл]-1H-імідазол-3-ію (2.22)

Отримано аналогічно сполуці **2.10**.

Вихід: 1.11 г (74%). т.пл. 156–158 °C (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: C 60.65, H 5.08, Br 17.58, N 6.17. $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{BrN}_2\text{O}_3$. М.м. 455.34.

Обраховано, %: C 60.67, H 5.09, Br 17.55, N 6.15.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 9.47 (1H, с, Н-2), 8.12 (3H, м, Н-2'', Н-6'', Н-4), 7.83 (1H, с, Н-5), 7.72 (2H, д, $^3J = 9.0$, Н-2'', Н-6''), 7.67 (1H, с, Н-3'), 7.25 (1H, д, д, $^3J = 16.5$, $^3J = 8.5$, $\text{NCH}=\text{C}$), 7.09 (2H, д, $^3J = 7.5$, Н-3''', 5'''), 6.99 (2H, д, $^3J = 9.0$, Н-3'', 5''), 5.90 (1H, д, д, $^3J = 16.5$, $^2J = 2.5$, $=\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$), 5.77 (2H, с, $\text{C}_{(1')}\text{H}_2$), 5.37 (1H, д, д, $^3J = 8.5$, $^2J = 2.5$, $=\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$), 3.86 (3H, с, 4'''- OCH_3), 3.78 (3H, с, 4''- OCH_3).

Бромід 1-аліл-3-[(2Z)-4-оксо-2,4-біс-(4-метоксифеніл)-2-бутеніл]-1H-імідазол-3-ію (2.23)

Отримано аналогічно сполуці **2.10**.

Вихід: 1.25 г (81%). т.пл. 159–161 °C (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: C 61.41, H 5.38, Br 17.05, N 6.00. $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{BrN}_2\text{O}_3$. М.м. 469.37.

Обраховано, %: C 61.41, H 5.37, Br 17.02, N 5.97.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 9.18 (1H, с, Н-2), 8.11 (2H, д, $^3J = 9.0$, Н-2'', Н-6''), 7.71 (3H, м, Н-2'', 6'', Н-4), 7.63 (2H, м, Н-5, Н-3'), 7.08 (2H, д, 3J

= 9.0, H-3''',5'''), 6.97 (2H, д, $^3J = 8.5$, H-3'',5''), 5.95 (1H, м, -CH=), 5.74 (2H, с, C_(1')H₂), 5.25 (1H, д, $^3J = 10.5$, =CH_AH_B), 4.98 (1H, д, $^3J = 17.0$, =CH_AH_B), 4.78 (2H, д, $^3J = 5.5$, NCH₂), 3.87 (3H, с, 4'''-OCH₃), 3.77 (3H, с, 4''-OCH₃).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3036, 2969, 1644 (C=O), 1600, 1572, 1518, 1250 (C-O), 1227, 1186, 1169 (C-O), 1023, 836.

Бромід 1-(2-ціаноетил)-3-[(2Z)-4-оксо-2,4-біс-(4-метоксифеніл)-2-бутеніл]-1H-імідазол-3-ію (2.24).

Отримано аналогічно сполуці **2.10**.

Вихід: 1.43 г (90%). т.пл. 119–120 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 59.79, Н 5.02, Br 16.54, N 8.72. C₂₄H₂₄BrN₃O₃. М.м. 482.37.

Обраховано, %: С 59.76, Н 5.01, Br 16.56, N 8.71.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (J, Гц): 9.31 (1H, с, H-2), 8.14 (2H, д, $^3J = 8.5$, H-2''', H-6'''), 7.76 (2H, с, H-4, H-5), 7.73 (2H, д, $^3J = 8.5$, H-2'', H-6''), 7.68 (1H, с, H-3'), 7.11 (2H, д, $^3J = 8.5$, H-3''', H-5'''), 6.99 (2H, д, $^3J = 8.5$, H-3'', H-5''), 5.78 (2H, с, 3-CH₂), 4.47 (2H, т, $^3J = 7.0$, 1-CH₂), 3.89 (3H, с, 4'''-OCH₃), 3.80 (3H, с, 4''-OCH₃), 3.15 (2H, т, $^3J = 7.0$, CH₂CN).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3143, 3064, 2964, 2257 (CN), 1642 (C=O), 1597, 1513, 1264 (C-O), 1225, 1189, 1172 (C-O), 1021, 833.

Бромід 1-бутил-3-[(2Z)-4-оксо-2,4-біс-(4-метоксифеніл)-2-бутеніл]-1H-імідазол-3-ію (2.25).

Отримано аналогічно сполуці **2.10**.

Вихід: 1.36 г (85%). т.пл. 137–139 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 61.88, Н 6.03, Br 16.48, N 5.78. C₂₅H₂₉BrN₂O₃. М.м. 485.41.

Обраховано, %: С 61.86, Н 6.02, Br 16.46, N 5.77.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (J, Гц): 9.17 (1H, с, H-2), 8.12 (2H, д, $^3J = 8.0$, H-2''', H-6'''), 7.68 (4H, м, H-2'', 6'', H-4, H-5), 7.60 (1H, с, H-3'), 7.08 (2H, д, $^3J = 8.0$, H-3''', 5'''), 6.95 (2H, д, $^3J = 8.0$, H-3'', 5''), 5.74 (2H, с, C_(1')H₂), 4.10 (2H, кв, $^3J =$

7.5, NCH₂), 3.86 (3H, с, 4'''-OCH₃), 3.77 (3H, с, 4''-OCH₃), 1.62 (2H, кв, ³J = 7.5, NCH₂CH₂), 0.96 (2H, кв, ³J = 7.5, NCH₂CH₂CH₂), 0.78 (3H, т, ³J = 7.5, CH₃)
 ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3041, 2958, 1645 (C=O), 1600, 1573, 1458, 1248, 1217, 1165, 1020, 831.

Бромід 1-бензил-3-[(2Z)-4-оксо-2,4-біс-(4-метоксифеніл)-2-бутеніл]-1H-імідазол-3-ію (2.26).

Отримано аналогічно сполуці **2.10**.

Вихід: 1.40 г (82%). т.пл. 159–161 °C (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 64.70, Н 5.25, Br 15.41, N 5.41. C₂₈H₂₇BrN₂O₃. М.м. 519.43.

Обраховано, %: С 64.74, Н 5.24, Br 15.38, N 5.39.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (J, Гц): 9.33 (1H, с, Н-2), 8.10 (2H, д, ³J = 9.0, Н-2''',6'''), 7.67 (3H, м, Н-4,2'',6''), 7.59 (1H, с, Н-5), 7.34 (4H, м, Н-3', Н-3''''–5'''), 7.14 (2H, м, Н-2''''',6'''''), 7.08 (2H, д, ³J = 9.0, Н-3''',5'''), 6.96 (2H, д, ³J = 9.0, Н-3'',5''), 5.77 (2H, с, C_(1')H₂), 5.36 (2H, с, CH₂), 3.87 (3H, с, 4'''-OCH₃), 3.79 (3H, с, 4''-OCH₃).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3047, 1653 (C=O), 1606, 1513, 1258, 1225, 1163 (C–O), 825, 713.

Бромід 1-метил-3-[(2Z)-4-оксо-2,4-біс-(4-хлорофеніл)-2-бутеніл]-1H-імідазол-3-ію (2.27).

Отримано аналогічно сполуці **2.10**.

Вихід: 1.34 г (90%). т.пл. 186–188 °C (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 53.06, Н 3.74, Br 17.68, Cl 15.67, N 6.23. C₂₀H₁₇BrCl₂N₂O. М.м. 452.17. Обраховано, %: С 53.12, Н 3.79, Br 17.67, Cl 15.68, N 6.20.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (J, Гц): 9.14 (1H, с, Н-2), 8.16 (2H, д, ³J = 8.0, Н-2''',6'''), 7.78 (2H, д, ³J = 8.0, Н-2'',6''), 7.72 (1H, с, Н-4), 7.66 (3H, м, Н-5,3''',5'''), 7.61 (1H, с, Н-3'), 7.51 (2H, д, ³J = 8.0, Н-3''',5'''), 5.73 (2H, с, C_(1')H₂), 3.78 (3H, с, NCH₃).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3070, 1659 (C=O), 1600, 1589, 1216, 1160, 1091, 833, 816, 624.

Бромід 5-хлоро-1-метил-3-[(2Z)-4-оксо-2,4-біс-(4-хлорофеніл)-2-бутеніл]-1H-імідазол-3-ію (2.28)

Отримано аналогічно сполуці **2.10**.

Вихід: 0.75 г (47%). т.пл. 216–217 °C (із CH_3NO_2).

Знайдено, %: C 49.30, H 3.24, Br 16.43, Cl 21.88, N 5.75. $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{BrCl}_3\text{N}_2\text{O}$. М.м. 486.62. Обраховано, %: C 49.36, H 3.31, Br 16.42, Cl 21.86, N 5.76.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 9.32 (1H, с, Н-2), 8.16 (2H, д, $^3J = 8.0$, Н-2'', Н-6''), 8.04 (1H, с, Н-4), 7.81 (2H, д, $^3J = 8.0$, Н-2'', Н-6''), 7.78 (1H, с, Н-3'), 7.66 (2H, д, $^3J = 8.0$, Н-3'', Н-5''), 7.52 (2H, д, $^3J = 8.0$, Н-3'', Н-5''), 5.72 (2H, с, $\text{C}_{(1)}\text{H}_2$), 3.74 (3H, с, NCH_3).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 2975, 1656 (C=O), 1603, 1589, 1217, 1144, 1091, 1007, 831.

Бромід 1-етил-3-[(2Z)-4-оксо-2,4-біс-(4-хлорофеніл)-2-бутеніл]-1H-імідазол-3-ію (2.29)

Отримано аналогічно сполуці **2.10**.

Вихід: 1.15 г (75%). т.пл. 189–191 °C (із $i\text{-PrOH}$).

Знайдено, %: C 54.11, H 4.10, Br 17.12, Cl 15.20, N 6.03. $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{BrCl}_2\text{N}_2\text{O}$. М.м. 466.19. Обраховано, %: C 54.10, H 4.11, Br 17.14, Cl 15.21, N 6.01.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 9.20 (1H, с, Н-2), 8.15 (2H, д, $^3J = 7.0$, Н-2'', Н-6''), 7.75 (2H, д, $^3J = 7.5$, Н-2'', 6'), 7.67 (5H, м, Н-5, Н-4, Н-3', Н-3'', 5''), 7.50 (2H, д, $^3J = 7.5$, Н-3'', 5''), 5.74 (2H, с, $\text{C}_{(1)}\text{H}_2$), 4.14 (2H, кв, $^3J = 7.5$, NCH_2), 1.30 (3H, т, $^3J = 7.5$, CH_3).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3053, 2985, 1653 (C=O), 1602, 1588, 1216, 1160, 1090, 1006, 830, 777.

Бромід 1-вініл-3-[(2Z)-4-оксо-2,4-біс-(4-хлорофеніл)-2-бутеніл]-1H-імідазол-3-ію (2.30)

Отримано аналогічно сполуці **2.10**.

Вихід: 1.21 г (79%). т.пл. 189–191 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 54.33, Н 3.70, Br 17.20, Cl 15.28, N 6.05. C₂₁H₁₇BrCl₂N₂O. М.м. 464.18. Обраховано, %: С 54.34, Н 3.69, Br 17.21, Cl 15.28, N 6.04.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (*J*, Гц): 9.47 (1H, с, Н-2), 8.17 (2H, д, ³*J* = 8.5, Н-2'', Н-6''), 8.13 (1H, с, Н-4), 7.82 (1H, с, Н-5), 7.78 (2H, д, ³*J* = 8.5, Н-2'', Н-6''), 7.73 (1H, с, Н-3'), 7.67 (2H, д, ³*J* = 8.5, Н-3''',5'''), 7.52 (2H, д, ³*J* = 8.5, Н-3''',5'''), 7.25 (1H, д. д, ³*J* = 16.0, ³*J* = 9.0, NCH=), 5.92 (1H, д. д, ³*J* = 16.0, ²*J* = 2.0, =CH_AH_B), 5.77 (2H, с, C_(1')H₂), 5.37 (1H, д. д, ³*J* = 9.0, ²*J* = 2.0, =CH_AH_B).

Бромід 1-аліл-3-[(2Z)-4-оксо-2,4-біс-(4-хлорофеніл)-2-бутеніл]-1H-імідазол-3-ію (2.31)

Отримано аналогічно сполуці **2.10**.

Вихід: 1.26 г (80%). т.пл. 206–208 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 55.24, Н 4.00, Br 16.72, Cl 14.86, N 5.85. C₂₂H₁₉BrCl₂N₂O. М.м. 478.21. Обраховано, %: С 55.26, Н 4.00, Br 16.71, Cl 14.83, N 5.86.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (*J*, Гц): 9.20 (1H, с, Н-2), 8.17 (2H, д, ³*J* = 8.5, Н-2'', Н-6''), 7.75 (2H, д, ³*J* = 8.5, Н-2'',6''), 7.71 (1H, с, Н-4), 7.67 (2H, д, ³*J* = 8.5, Н-3''',5'''), 7.65 (1H, д, Н-5), 7.62 (1H, с, Н-3'), 7.49 (2H, д, ³*J* = 8.5, Н-3'', 5''), 5.94 (1H, м, –CH=), 5.78 (2H, с, C_(1')H₂), 5.24 (1H, д, ³*J* = 11.5, =CH_AH_B), 4.92 (1H, д, ³*J* = 18.0, =CH_AH_B), 4.77 (2H, д, ³*J* = 5.5, NCH₂).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3047, 2969, 1653 (C=O), 1602, 1588, 1216, 1160, 1090, 1009, 830, 777.

Бромід 1-(2-ціаноетил)-3-[(2Z)-4-оксо-2,4-біс-(4-хлорофеніл)-2-бутеніл]-1H-імідазол-3-ію (2.32).

Отримано аналогічно сполуці **2.10**.

Вихід: 1.47 г (91%). т.пл. 164–165 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 53.81, Н 3.70, Br 16.27, Cl 14.44, N 8.55. C₂₂H₁₈BrCl₂N₃O. М.м. 491.21. Обраховано, %: С 53.79, Н 3.69, Br 16.27, Cl 14.43, N 8.55.

Спектр ¹Н-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (*J*, Гц): 9.31 (1Н, с, Н-2), 8.18 (2Н, д, ³*J* = 8.5, Н-2''', Н-6'''), 7.78–7.73 (5Н, м, Н-4, Н-5, Н-3', Н-2'', Н-6''), 7.68 (2Н, д, ³*J* = 8.5, Н-3''', Н-5'''), 7.51 (2Н, д, ³*J* = 8.5, Н-3'', Н-5''), 5.81 (2Н, с, 3-CH₂), 4.46 (2Н, т, ³*J* = 7.0, 1-CH₂), 3.15 (2Н, т, ³*J* = 7.0, CH₂CN).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3081, 2986, 2252 (CN), 1659 (C=O), 1603, 1589, 1443, 1217, 1158, 1094, 1007, 831.

Бромід 1-бутил-3-[(2*Z*)-4-оксо-2,4-біс-(4-хлорофеніл)-2-бутеніл]-1*H*-імідазол-3-ію (2.33).

Отримано аналогічно сполуці **2.10**.

Вихід: 1.45 г (89%). т.пл. 179–181 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 55.91, Н 4.68, Br 16.16, Cl 14.36, N 5.65. C₂₃H₂₃BrCl₂N₂O. М.м. 494.25. Обраховано, %: С 55.89, Н 4.69, Br 16.17, Cl 14.35, N 5.67.

Спектр ¹Н-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (*J*, Гц): 9.17 (1Н, с, Н-2), 8.15 (2Н, д, ³*J* = 8.5, Н-2''', Н-6'''), 7.72-7.65 (7Н, м, Н-2'',6'', Н-4, Н-5, Н-3', Н-3''',5'''), 7.48 (2Н, д, ³*J* = 8.0, Н-3'',5''), 5.77 (2Н, с, C_(1')H₂), 4.08 (2Н, кв, ³*J* = 7.5, NCH₂), 1.59 (2Н, кв, ³*J* = 7.5, NCH₂CH₂), 0.92 (2Н, кв, ³*J* = 7.5, NCH₂CH₂CH₂), 0.78 (3Н, т, ³*J* = 7.5, CH₃).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3042, 2963, 1653 (C=O), 1608, 1586, 1457, 1219, 1163, 1090, 1009, 830, 777.

Бромід 1-бензил-3-[(2*Z*)-4-оксо-2,4-біс-(4-хлорофеніл)-2-бутеніл]-1*H*-імідазол-3-ію (2.34).

Отримано аналогічно сполуці **2.10**.

Вихід: 1.29 г (74%). т.пл. 142–145 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 59.05, Н 3.98, Вr 15.11, Cl 13.45, N 5.31. $C_{26}H_{21}BrCl_2N_2O$. М.м. 528.27. Обраховано, %: С 59.11, Н 4.01, Вr 15.13, Cl 13.42, N 5.30.

Спектр 1H -ЯМР (ДМСО- d_6), □, м.ч., (J , Гц): 9.31 (1H, с, Н-2), 8.15 (2H, д, $^3J = 8.0$, Н-2''',6'''), 7.71–7.65 (6H, м, Н-4,5,2'',6'',3''',5'''), 7.47 (2H, д, $^3J = 7.5$, Н-3'',5''), 7.36 (4H, м, Н-3', Н-3''''–5'''), 7.10 (2H, м, Н-2''''',6'''''), 5.81 (2H, с, $C_{(1')H_2}$), 5.34 (2H, с, CH_2).

ІЧ спектр, (CsI), □, cm^{-1} : 3081, 1653 (C=O), 1589, 1216, 1150, 1094, 1007, 830, 685.

Бромід 1-(2-оксо-2-фенілетил)-3-[(2Z)-4-оксо-2,4-біс-(4-хлорофеніл)-2-бутеніл]-1H-імідазол-3-ію (2.35).

Отримано аналогічно сполуці **2.10**.

Вихід: 1.32 г (72%). т.пл. 166–168 °C (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 58.31, Н 3.80, Вr 14.34, Cl 12.76, N 5.05. $C_{27}H_{21}BrCl_2N_2O_2$. М.м. 556.27. Обраховано, %: С 58.30, Н 3.81, Вr 14.36, Cl 12.75, N 5.04.

Спектр 1H -ЯМР (ДМСО- d_6), □, м.ч., (J , Гц): 9.16 (1H, с, Н-2), 8.18 (2H, д, $^3J = 8.5$, Н-2''', Н-6'''), 8.01 (2H, д, $^3J = 8.0$, Н-2''''', Н-6'''''), 7.82 (2H, д, $^3J = 8.5$, Н-2'', Н-6''), 7.77–7.75 (3H, м, Н-4, Н-5, Н-3'), 7.68 (2H, д, $^3J = 8.5$, Н-3''', Н-5'''), 7.63 (3H, м, Н-3''''–Н-5'''''), 7.55 (2H, д, $^3J = 8.5$, Н-3'', Н-5''), 5.98 (2H, с, 1- CH_2), 5.85 (2H, с, 3- CH_2).

ІЧ спектр, (KBr), □, cm^{-1} : 3031, 1698 (C=O), 1653 (C=O), 1586, 1564, 1231, 1217, 1161, 1091, 1007, 834, 814, 758, 688.

Бромід 1-метил-3-[(2Z)-4-оксо-2,4-біс-(4-бромофеніл)-2-бутеніл]-1H-імідазол-3-ію (2.36).

Отримано аналогічно сполуці **2.10**.

Вихід: 1.57 г (88%). т.пл. 199–201 °C (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 44.37, Н 3.12, Вr 44.34, N 5.19. $C_{20}H_{17}Br_3N_2O$. М.м. 541.07.

Обраховано, %: С 44.40, Н 3.17, Вr 44.30, N 5.18.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 9.14 (1H, с, Н-2), 8.07 (2H, д, $^3J = 8.5$, Н-2''',6'''), 7.80 (2H, д, $^3J = 8.5$, Н-2'',6''), 7.71 (3H, м, Н-4,3''',5'''), 7.67 (1H, с, Н-5), 7.63 (2H, д, $^3J = 8.5$, Н-3'',5''), 7.61 (1H, с, Н-3'), 5.73 (2H, с, $\text{C}_{(1')}\text{H}_2$), 3.78 (3H, с, NCH_3).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3048, 1653 (C=O), 1611, 1583, 1217, 1169, 1068, 1007, 831, 769.

Бромід 1-етил-3-[(2Z)-4-оксо-2,4-біс-(4-бромофеніл)-2-бутеніл]-1H-імідазол-3-ію (2.37)

Отримано аналогічно сполуці **2.10**.

Вихід: 1.39 г (76%). т.пл. 202–204 °C (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 45.40, Н 3.41, Br 43.21, N 5.09. $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{Br}_3\text{N}_2\text{O}$. М.м. 555.10.

Обраховано, %: С 45.44, Н 3.45, Br 43.18, N 5.05.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 9.22 (1H, с, Н-2), 8.07 (2H, д, $^3J = 8.5$, Н-2''',6'''), 7.80 (2H, д, $^3J = 8.5$, Н-2'',6''), 7.71 (1H, м, Н-4), 7.69 (1H, м, Н-5), 7.68 (3H, м, Н-3',3''',5'''), 7.63 (2H, д, $^3J = 8.5$, Н-3'',5''), 5.76 (2H, с, $\text{C}_{(1')}\text{H}_2$), 4.12 (2H, кв, $^3J = 7.0$, NCH_2), 1.30 (3H, т, $^3J = 7.0$, CH_3).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3053, 1653 (C=O), 1606, 1583, 1216, 1161, 1068, 1007, 831, 769.

Бромід 1-вініл-3-[(2Z)-4-оксо-2,4-біс-(4-бромофеніл)-2-бутеніл]-1H-імідазол-3-ію (2.38)

Отримано аналогічно сполуці **2.10**.

Вихід: 1.24 г (68%). т.пл. 172–174 °C (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 45.63, Н 3.11, Br 43.36, N 5.05. $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{Br}_3\text{N}_2\text{O}$. М.м. 553.08.

Обраховано, %: С 45.60, Н 3.10, Br 43.34, N 5.06.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 9.49 (1H, с, Н-2), 8.07 (2H, д, $^3J = 8.5$, Н-2''', Н-6'''), 7.81 (3H, м, Н-2'', Н-6'', Н-4), 7.72 (3H, м, Н-5, Н-3''',5'''), 7.78 (3H, м, Н-3', Н-3'',5''), 7.24 (1H, д, д, $^3J = 16.0$, $^3J = 9.0$, NCH=), 5.92 (1H, д, д, 3J

$= 16.0$, $^2J = 2.0$, $=\text{CH}_A\text{H}_B$), 5.79 (2H, c, $\text{C}_{(1)}\text{H}_2$), 5.36 (1H, д. д., $^3J = 9.0$, $^2J = 2.0$, $=\text{CH}_A\text{H}_B$).

Бромід 1-бензил-3-[(2Z)-4-оксо-2,4-біс-(4-бромофеніл)-2-бутеніл]-1H-імідазол-3-ію (2.39).

Отримано аналогічно сполуці **2.10**.

Вихід: 1.47 г (72%). т.пл. 157–159 °C (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: C 50.58, H 3.45, Br 38.85, N 4.51. $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{Br}_3\text{N}_2\text{O}$. М.м. 617.17.

Обраховано, %: C 50.60, H 3.43, Br 38.84, N 4.54.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), □, м.ч., (*J*, Гц): 9.36 (1H, с, H-2), 8.07 (2H, д, $^3J = 8.5$, H-2''',6'''), 7.80 (2H, д, $^3J = 8.5$, H-2'',6''), 7.70 (1H, с, H-4), 7.66–7.59 (6H, м, H-5,3',3'',5'',3''',5'''), 7.35 (3H, м, H-3''''–5'''), 7.10 (2H, м, H-2''''',6'''''), 5.82 (2H, с, $\text{C}_{(1)}\text{H}_2$), 5.36 (2H, с, CH_2).

ІЧ спектр, (KBr), □, cm^{-1} : 3040, 1650 (C=O), 1603, 1583, 1214, 1155, 1071, 1007, 822, 699.

Бромід 1-метил-3-[(2Z)-4-оксо-2,4-дитієніл-2-бутеніл]-1H-імідазол-3-ію (2.40).

Отримано аналогічно сполуці **2.10**.

Вихід: 1.17 г (90%). т.пл. 192–195 °C (із MeNO_2).

Знайдено, %: Br 20.23, N 7.12, S 16.20. $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{BrN}_2\text{OS}_2$. М.м. 395.34. Обраховано, %: Br 20.21, N 7.09, S 16.22.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), □, м.ч., (*J*, Гц): 9.25 (1H, с, H-2), 8.25 (1H, д, $^3J = 3.5$, H-3'''), 8.12 (1H, д, $^3J = 5.0$, H-5'''), 7.88 (1H, д, $^3J = 3.5$, H-3''), 7.83 (1H, д, $^3J = 5.0$, H-5''), 7.82 (1H, с, H-4), 7.68 (1H, с, H-5), 7.64 (1H, с, H-3'), 7.32 (1H, м, H-4'''), 7.21 (1H, м, H-4'''), 5.75 (2H, с, $\text{C}_{(1)}\text{H}_2$), 3.83 (3H, с, NCH_3).

ІЧ спектр, (KBr), □, cm^{-1} : 3048, 1631 (C=O), 1580, 1415, 1242, 1155, 744, 732, 629.

Бромід 1-етил-3-[(2Z)-4-оксо-2,4-дитієніл-2-бутеніл]-1H-імідазол-3-ію (2.41)

Отримано аналогічно сполуці **2.10**.

Вихід: 1.16 г (86%). т.пл. 173–175 °С (із MeNO₂).

Знайдено, %: Br 19.51, N 6.86, S 15.65. C₁₇H₁₇BrN₂OS₂. М.м. 409.37. Обраховано, %: Br 19.52, N 6.84, S 15.67.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (J, Гц): 9.33 (1H, с, Н-2), 8.25 (1H, д, ³J = 3.5, Н-3'''), 8.12 (1H, д, ³J = 5.0, Н-5'''), 7.87 (1H, д, ³J = 3.5, Н-3''), 7.83 (1H, д, ³J = 5.0, Н-5''), 7.81 (2H, с, Н-4, Н-5), 7.64 (1H, с, Н-3'), 7.32 (1H, м, Н-4'''), 7.21 (1H, м, Н-4''), 5.75 (2H, с, C₍₁₎H₂), 4.19 (2H, кв, ³J = 7.5, NCH₂), 1.37 (3H, т, ³J = 7.5, CH₃).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3058, 2986, 1633 (C=O), 1583, 1407, 1239, 1225, 816, 755, 713.

Бромід 1-(2-ціаноетил)-3-[(2Z)-4-оксо-2,4-дитієніл-2-бутеніл]-1H-імідазол-3-ію (2.42).

Отримано аналогічно сполуці **2.10**.

Вихід: 1.17 г (89%). т.пл. 155–156 °С (із MeNO₂).

Знайдено, %: Br 18.35, N 9.68, S 14.80. C₁₈H₁₆BrN₃OS₂. М.м. 434.37. Обраховано, %: Br 18.40, N 9.67, S 14.76.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (J, Гц): 9.40 (1H, с, Н-2), 8.28 (1H, д, ³J = 3.5, Н-3'''), 8.14 (1H, д, ³J = 5.0, Н-5'''), 7.90 (1H, д, ³J = 3.5, Н-3''), 7.87 (1H, д, ³J = 5.0, Н-5''), 7.85 (2H, м, Н-4, Н-5), 7.67 (1H, с, Н-3'), 7.34 (1H, м, Н-4'''), 7.23 (1H, м, Н-4''), 5.80 (2H, с, C₍₁₎H₂), 4.52 (2H, т, ³J = 6.5, -CH₂CN), 3.20 (2H, т, ³J = 6.5, NCH₂-).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3031, 2252 (CN), 1631 (C=O), 1572, 1410, 1234, 1158, 727.

Бромід 1-бензил-3-[(2Z)-4-оксо-2,4-дитієніл-2-бутеніл]-1H-імідазол-3-ію (2.43).

Отримано аналогічно сполуці **2.10**.

Вихід: 1.26 г (81%). т.пл. 158–160 °С (із MeNO₂).

Знайдено, %: Br 16.98, N 5.97, S 13.59. $C_{22}H_{19}BrN_2OS_2$. М.м. 471.43. Обраховано, %: Br 16.95, N 5.94, S 13.60.

Спектр 1H -ЯМР (ДМСО- d_6), □, м.ч., (J , Гц): 9.49 (1H, с, Н-2), 8.25 (1H, д, $^3J = 3.5$, Н-3'''), 8.12 (1H, д, $^3J = 5.0$, Н-5'''), 7.84 (2H, м, Н-3'', Н-5''), 7.81 (1H, с, Н-4), 7.77 (1H, с, Н-5), 7.64 (1H, с, Н-3'), 7.37 (3H, м, Н-3''''–Н-5'''''), 7.31 (3H, м, Н-2''''', Н-6''''', Н-4'''), 7.21 (1H, м, Н-4''), 5.78 (2H, с, $C_{(1)}H_2$).

ІЧ спектр, (KBr), □, cm^{-1} : 3064, 1639 (C=O), 1580, 1415, 1234, 1152, 845, 820, 708, 638.

Бромід 1-вініл-3-[(2Z)-4-оксо-2,4-дитієніл-2-бутеніл]-1H-імідазол-3-ію (2.44)

Отримано аналогічно сполуці **2.10**.

Вихід: 1.18 г (88%). т.пл. 174–176 °C (із MeNO₂).

Знайдено, %: Br 19.65, N 6.89, S 15.75. $C_{17}H_{15}BrN_2OS_2$. М.м. 407.35. Обраховано, %: Br 19.62, N 6.88, S 15.74.

Спектр 1H -ЯМР (ДМСО- d_6), □, м.ч., (J , Гц): 9.58 (1H, с, Н-2), 8.27 (1H, м, Н-3'''), 8.23 (1H, с, Н-4), 8.13 (1H, д, $^3J = 5.0$, Н-5'''), 7.95 (1H, с, Н-5), 7.87 (1H, м, Н-3''), 7.84 (1H, д, $^3J = 5.0$, Н-5''), 7.66 (1H, с, Н-3'), 7.32 (1H, м, Н-4'''), 7.30 (1H, м, NCH=), 7.22 (1H, м, Н-4''), 5.89 (1H, дд, $^3J = 16.0$, $^2J = 1.5$, =CH_AH_B), 5.78 (2H, с, $C_{(1)}H_2$), 5.37 (1H, дд, $^3J = 8.5$, $^2J = 1.5$, =CH_AH_B).

ІЧ спектр, (KBr), □, cm^{-1} : 3081, 3031, 1625 (C=O), 1561, 1410, 1242, 1175, 1071, 993, 747, 724.

Бромід 1-бензил-3-[(2Z)-2-метил-4-оксо-2-пентеніл]-1H-імідазол-3-ію (2.47)

Отримано аналогічно сполуці **2.46** з **1.5** та 1-бензилімідазолу.

Бромід 3-[(2Z)-2-трет-бутил-5,5-диметил-4-оксо-2-гексеніл]-1-метил-1H-імідазол-3-ію (2.48).

Отримано аналогічно сполуці **2.10** з **1.7** та 1-метилімідазолу.

Вихід: 1.01 г (89%). т.пл. 132–134 °C (із Et₂O).

Знайдено, %: С 56.00, Н 7.92, Вr 23.29, N 8.15. $C_{16}H_{27}BrN_2O$. М.м. 343.30.

Обраховано, %: С 55.98, Н 7.93, Вr 23.28, N 8.16.

Спектр 1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 9.01 (1H, с, Н-2), 7.72 (1H, с, Н-4), 7.67 (1H, с, Н-5), 6.91 (1H, с, Н-3'), 4.97 (2H, с, 3- CH_2), 3.88 (3H, с, 1- CH_3), 1.12 (9H, с, 4'- $C(CH_3)_3$), 1.10 (9H, с, 2'- $C(CH_3)_3$).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3092, 2958, 1684 (C=O), 1614, 1474, 1158, 1091, 881, 769, 612.

Бромід 3-[(2Z)-2-трет-бутил-5,5-диметил-4-оксо-2-гексеніл]-1-бензил-1H-імідазол-3-ію (2.50).

Отримано аналогічно сполуці **2.45** з **1.7** та 1-бензилімідазолу, як основний компонент з 85% вмістом у суміші.

Спектр 1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 9.30 (1H, с, Н-2), 7.83 (1H, с, Н-4), 7.69 (1H, с, Н-5), 7.39 (5H, м, Н-2''–Н-6''), 6.89 (1H, с, Н-3'), 5.48 (2H, с, 1- CH_2), 5.02 (2H, с, 3- CH_2), 1.11 (9H, с, 4'- $C(CH_3)_3$), 1.08 (9H, с, 2'- $C(CH_3)_3$).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3064, 2964, 2874, 1681 (C=O), 1614, 1555, 1477, 1457, 1368, 1155, 1091, 713.

Бромід 3-етил-1-[(2Z)-4-оксо-2,4-дифеніл-2-бутеніл]-3H-бензімідазол-1-ію(2.52)

Отримано аналогічно сполуці **2.51**.

Вихід: 1.12 г (76%). т.пл. 180–182 °С (із $MeNO_2$).

Знайдено, %: С 67.09, Н 5.14, Вr 17.88, N 6.25. $C_{25}H_{23}BrN_2O$. М.м. 447.37.

Обраховано, %: С 67.12, Н 5.18, Вr 17.86, N 6.26.

Спектр 1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 10.27 (1H, с, Н-2), 8.14 (2H, д, $^3J = 8.0$, Н-2''', Н-6'''), 8.04 (1H, м, Н-7), 7.98 (1H, м, Н-4), 7.73 (2H, м, Н-2'', Н-6''), 7.70-7.57 (6H, м, Н-5, Н-6, Н-3', Н-3''', Н-5'''), 7.33 (3H, м, Н-3''–Н-5''), 6.25 (2H, с, $C_{(1)}H_2$), 4.53 (2H, кв, $^3J = 7.0$, NCH_2), 1.45 (3H, т, $^3J = 7.0$, CH_3).

Бромід 3-(2-ціаноетил)-1-[(2Z)-4-оксо-2,4-дифеніл-2-бутеніл]-3H-бензімідазол-1-ію(2.53)

Отримано аналогічно сполуці **2.51**.

Вихід: 0.87 г (56%). т.пл. 186–187 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 66.08, Н 4.60, Br 16.91, N 8.92. C₂₆H₂₂BrN₃O. М.м. 472.37.

Обраховано, %: С 66.11, Н 4.69, Br 16.92, N 8.90.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (*J*, Гц): 9.88 (1H, с, Н-2), 8.16 (2H, д, ³*J* = 8.5, Н-2''',6'''), 8.08 (2H, м, Н-4,7), 7.75 (1H, с, Н-3'), 7.71 (3H, м, Н-2'',6'',4'''), 7.66 (2H, м, Н-5,6), 7.60 (2H, т, ³*J* = 8.5, Н-3''',5'''), 7.35 (3H, м, Н-3''–5''), 6.15 (2H, с, C₍₁₎H₂), 4.81 (2H, т, ³*J* = 6.5, –CH₂CN), 3.17 (2H, т, ³*J* = 6.5, NCH₂–).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3014, 2247 (CN), 1648 (C=O), 1600, 1555, 1449, 1371, 1222, 1189, 1029, 769, 691.

Бромід 3-бензил-1-[(2Z)-4-оксо-2,4-дифеніл-2-бутеніл]-3H-бензімідазол-1-ію(2.54)

Отримано аналогічно сполуці **2.51**.

Вихід: 1.28 г (76%). т.пл. 117–118 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 70.65, Н 4.91, Br 15.70, N 5.51. C₃₀H₂₅BrN₂O. М.м. 509.44.

Обраховано, %: С 70.73, Н 4.95, Br 15.68, N 5.50.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (*J*, Гц): 10.03 (1H, с, Н-2), 8.17 (2H, д, ³*J* = 8.0, Н-2''',6'''), 8.04 (1H, д, ³*J* = 8.0, Н-4), 7.80 (1H, д, ³*J* = 8.0, Н-7), 7.73 (1H, т, ³*J* = 8.0, Н-6), 7.68 (3H, м, Н-3',2'',6''), 7.61 (3H, м, Н-5,3''',5'''), 7.56 (1H, т, ³*J* = 8.0, Н-4'''), 7.35 (3H, м, Н-3''–5''), 7.31 (3H, м, Н-3''''–5'''''), 7.11 (2H, м, Н-2''''',6'''''), 6.22 (2H, с, C₍₁₎H₂), 5.71 (2H, с, CH₂).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3064, 1659 (C=O), 1614, 1555, 1449, 1373, 1222, 1177, 761, 705.

Бромід 3-феніл-1-[(2Z)-4-оксо-2,4-дифеніл-2-бутеніл]-3H-бензімідазол-1-ію(2.55)

Отримано аналогічно сполуці **2.51**.

Вихід: 0.78 г (48%). т.пл. 145–148 °С (із MeNO₂).

Знайдено, %: С 70.25, Н 4.61, Br 16.16, N 5.69. C₂₉H₂₃BrN₂O. М.м. 495.41.

Обраховано, %: С 70.31, Н 4.68, Br 16.13, N 5.65.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (J, Гц): 10.36 (1H, с, Н-2), 8.18 (3H, м, Н-4,2''',6'''), 7.78 (2H, м, Н-6,7), 7.74–7.58 (12H, м, Н-5,3',2'',6'', Н-3''''–5''', Н-2''''–6'''), 7.37 (3H, м, Н-3''–5''), 6.27 (2H, с, C₍₁₎H₂).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 2997, 1653 (C=O), 1614, 1552, 1217, 752, 696, 683.

Бромід 3-метил-1-[(2Z)-4-оксо-2,4-біс-(4-метоксифеніл)-2-бутеніл]-3H-бензімідазол-1-ію(2.56)

Отримано аналогічно сполуці **2.51**.

Вихід: 1.43 г (88%). т.пл. 200–203 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 63.23, Н 5.10, Br 16.22, N 5.67. C₂₆H₂₅BrN₂O₃. М.м. 493.39.

Обраховано, %: С 63.29, Н 5.11, Br 16.19, N 5.68.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (J, Гц): 9.73 (1H, с, Н-2), 8.14 (2H, д, ³J = 8.5, Н-2''',6'''), 8.08 (1H, м, Н-4), 7.94 (1H, м, Н-7), 7.74 (3H, м, Н-3',2'',6''), 7.66 (2H, м, Н-5,6), 7.10 (2H, д, ³J = 8.5, Н-3''',5'''), 6.92 (2H, д, ³J = 8.5, Н-3'',5''), 6.05 (2H, с, C₍₁₎H₂), 4.03 (3H, с, NCH₃), 3.87 (3H, с, 4''-OCH₃), 3.73 (3H, с, 4''-OCH₃)

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 2924, 1644 (C=O), 1600, 1569, 1267, 1228, 1186, 1169, 1029, 833, 761, 612.

Бромід 3-бензил-1-[(2Z)-4-оксо-2,4-біс-(4-метоксифеніл)-2-бутеніл]-3H-бензімідазол-1-ію(2.58)

Отримано аналогічно сполуці **2.51**.

Вихід: 1.39 г (74%). т.пл. 170–172 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 67.45, Н 5.07, Вr 14.09, N 4.96. $C_{32}H_{29}BrN_2O_3$. М.м. 569.49.

Обраховано, %: С 67.49, Н 5.13, Вr 14.03, N 4.92.

Спектр 1H -ЯМР (ДМСО- d_6), □, м.ч., (J , Гц): 10.04 (1H, с, Н-2), 8.15 (2H, д, $^3J = 8.0$, Н-2''',6'''), 8.04 (1H, д, $^3J = 8.0$, Н-4), 7.84 (1H, д, $^3J = 8.0$, Н-7), 7.67 (2H, д, $^3J = 8.5$, Н-2'',6''), 7.62 (2H, м, Н-6,3'), 7.57 (1H, т, $^3J = 8.0$, Н-5), 7.29 (3H, м, Н-3''''-5''''), 7.15 (2H, д, $^3J = 8.0$, Н-2''''',6'''''), 7.10 (2H, д, $^3J = 8.5$, Н-3''''',5'''''), 6.90 (2H, д, $^3J = 8.0$, Н-3'',5''), 6.19 (2H, с, $C_{(1)}H_2$), 5.73 (2H, с, CH_2), 3.88 (3H, с, 4'''- OCH_3), 3.74 (3H, с, 4''- OCH_3).

ІЧ спектр, (KBr), □, cm^{-1} : 3008, 1653 (C=O), 1600, 1510, 1258 (C-O), 1225, 1166, 1026, 839, 769.

Бромід 3-метил-1-[(2Z)-4-оксо-2,4-біс-(4-хлорофеніл)-2-бутеніл]-3H-бензімідазол-1-ію(2.59)

Отримано аналогічно сполуці 2.51.

Вихід: 1.44 г (87%). т.пл. 173–175 °C (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 57.34, Н 3.75, Вr 15.89, Cl 14.16, N 5.60. $C_{24}H_{19}BrCl_2N_2O$. М.м. 502.23. Обраховано, %: С 57.40, Н 3.81, Вr 15.91, Cl 14.12, N 5.58.

Спектр 1H -ЯМР (ДМСО- d_6), □, м.ч., (J , Гц): 9.70 (1H, с, Н-2), 8.18 (2H, д, $^3J = 8.0$, Н-2''',6'''), 8.04 (1H, м, Н-4), 8.93 (1H, м, Н-7), 7.77 (3H, м, Н-3',2'',6''), 7.66 (4H, м, Н-5,6,3''',5'''), 7.43 (2H, д, $^3J = 8.0$, Н-3'',5''), 6.06 (2H, с, $C_{(1)}H_2$), 4.01 (3H, с, NCH_3).

ІЧ спектр, (KBr), □, cm^{-1} : 3019, 1653 (C=O), 1591, 1482, 1219, 1091, 1010, 833, 750, 677.

Бромід 3-(2-ціаноетил)-1-[(2Z)-4-оксо-2,4-біс-(4-хлорофеніл)-2-бутеніл]-3H-бензімідазол-1-ію(2.61)

Отримано аналогічно сполуці 2.57.

Бромід 3-бензил-1-[(2Z)-4-оксо-2,4-біс-(4-хлорофеніл)-2-бутеніл]-3H-бензімідазол-1-ію(2.62)

Отримано аналогічно сполуці **2.51**.

Вихід: 1.37 г (72%). т.пл. 191–193 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 62.31, Н 3.92, Br 13.85, Cl 12.21, N 4.83. C₃₀H₂₃BrCl₂N₂O. М.м. 578.33. Обраховано, %: С 62.30, Н 4.01, Br 13.82, Cl 12.26, N 4.84.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (*J*, Гц): 9.99 (1H, с, Н-2), 8.20 (2H, д, ³*J* = 8.5, Н-2''',6'''), 8.02 (1H, д, ³*J* = 8.0, Н-4), 7.82 (1H, д, ³*J* = 8.0, Н-7), 7.70 (4H, м, Н-2'',6'',2''',6'''), 7.67 (1H, с, Н-3'), 7.63 (1H, т, ³*J* = 8.0, Н-6), 7.57 (1H, т, ³*J* = 8.0, Н-5), 7.41 (2H, д, ³*J* = 8.5, Н-3'',5''), 7.33 (3H, м, Н-3''''–5'''), 7.13 (2H, м, Н-2''',6'''), 6.19 (2H, с, C₍₁₎H₂), 5.71 (2H, с, CH₂).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3014, 1656 (C=O), 1589, 1558, 1216, 1192, 1091, 1007, 833, 750.

Бромід 3-феніл-1-[(2Z)-4-оксо-2,4-біс-(4-хлорофеніл)-2-бутеніл]-3H-бензімідазол-1-ію(2.63)

Отримано аналогічно сполуці **2.51**.

Вихід: 0.80 г (43%). т.пл. 172–173 °С (із MeNO₂).

Знайдено, %: С 61.66, Н 3.70, Br 14.17, Cl 12.57, N 4.99. C₂₉H₂₁BrCl₂N₂O. М.м. 564.23. Обраховано, %: С 61.72, Н 3.75, Br 14.16, Cl 12.57, N 4.96.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (*J*, Гц): 10.22 (1H, с, Н-2), 8.17 (3H, м, Н-4,2''',6'''), 7.81 (2H, д, ³*J* = 8.0, Н-2'',6''), 7.76–7.65 (11H, м, Н-5–7, Н-3',3''',5'', Н-2''''–6'''), 7.37 (2H, д, ³*J* = 8.0, Н-3'',5''), 6.19 (2H, с, C₍₁₎H₂).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3014, 1656 (C=O), 1608, 1589, 1555, 1494, 1214, 1091, 1010, 817, 755.

Бромід 3-метил-1-[(2Z)-4-оксо-2,4-біс-(4-бромофеніл)-2-бутеніл]-3H-бензімідазол-1-ію(2.64)

Отримано аналогічно сполуці **2.51**.

Вихід: 1.68 г (86%). т.пл. 173–175 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 48.70, Н 3.19, Br 40.53, N 4.77. C₂₄H₁₉Br₃N₂O. М.м. 591.13.

Обраховано, %: С 48.76, Н 3.24, Br 40.55, N 4.74.

Спектр ¹Н-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (*J*, Гц): 9.74 (1Н, с, Н-2), 8.10 (2Н, д, ³*J* = 8.5, Н-2''',6'''), 8.04 (1Н, м, Н-4), 7.94 (1Н, м, Н-7), 7.81 (2Н, д, ³*J* = 8.0, Н-2'',6''), 7.76 (1Н, с, Н-3'), 7.71 (2Н, д, ³*J* = 8.5, Н-3''',5'''), 7.66 (2Н, м, Н-5,6), 7.56 (2Н, д, ³*J* = 8.0, Н-3'',5''), 6.07 (2Н, с, C₍₁₎H₂), 4.02 (3Н, с, NCH₃).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3019, 2913, 1653 (C=O), 1591, 1580, 1220, 1066, 1007, 831, 758, 677.

Бромід 3-бензил-1-[(2*Z*)-4-оксо-2,4-біс-(4-бромофеніл)-2-бутеніл]-3*H*-бензімідазол-1-ію(2.65)

Отримано аналогічно сполуці **2.51**.

Вихід: 1.61 г (73%). т.пл. 209–211 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 53.97, Н 3.40, Br 35.97, N 4.23. C₃₀H₂₃Br₃N₂O. М.м. 667.23.

Обраховано, %: С 54.00, Н 3.47, Br 35.93, N 4.20.

Спектр ¹Н-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (*J*, Гц): 10.00 (1Н, с, Н-2), 8.11 (2Н, д, ³*J* = 8.0, Н-2''',6'''), 8.02 (1Н, д, ³*J* = 8.0, Н-4), 7.82 (3Н, м, Н-7,2'',6''), 7.68 (1Н, с, Н-3'), 7.63 (3Н, м, Н-6,3''',5'''), 7.57 (1Н, т, ³*J* = 8.0, Н-5), 7.54 (2Н, д, ³*J* = 8.0, Н-3'',5''), 7.33 (3Н, м, Н-3''''–5''''), 7.14 (2Н, м, Н-2''''',6'''''), 6.19 (2Н, с, C₍₁₎H₂), 5.71 (2Н, с, CH₂).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3008, 1656 (C=O), 1605, 1583, 1213, 1071, 1007, 831, 750.

Бромід 3-метил-1-[(2*Z*)-4-оксо-2,4-ди(2-тіеніл)-2-бутеніл]-3*H*-бензімідазол-1-ію (2.66)

Отримано аналогічно сполуці **2.51**.

Вихід: 1.16 г (79%). т.пл. 203–205 °С (із MeNO₂).

Знайдено, %: Br 17.93, N 6.32, S 14.43. $C_{20}H_{17}BrN_2OS_2$. М.м. 445.39. Обраховано, %: Br 17.94, N 6.29, S 14.40.

Спектр 1H -ЯМР (ДМСО- d_6), □, м.ч., (J , Гц): 9.76 (1H, с, Н-2), 8.31 (1H, д, $^3J = 3.5$, Н-3'''), 8.19 (1H, д, $^3J = 8.0$, Н-4), 8.13 (1H, д, $^3J = 5.0$, Н-5'''), 8.00 (1H, д, $^3J = 8.0$, Н-7), 7.86 (1H, д, $^3J = 3.5$, Н-3''), 7.80 (1H, д, $^3J = 5.0$, Н-5''), 7.77 (1H, с, Н-3'), 7.72 (2H, м, Н-5, Н-6), 7.33 (1H, м, Н-4'''), 7.17 (1H, м, Н-4''), 6.06 (2H, с, $C_{(1)}H_2$), 4.06 (3H, с, NCH_3).

ІЧ спектр, (KBr), □, cm^{-1} : 3014, 1625 (C=O), 1572, 1410, 1245, 741.

Бромід 3-(2-ціаноетил)-1-[(2Z)-4-оксо-2,4-ди(2-тієніл)-2-бутеніл]-3H-бензімідазол-1-ію (2.67)

Отримано аналогічно сполуці **2.51**, використовуючи MeCN як розчинник.

Вихід: 1.23 г (77%). т.пл. 198-200°C (із MeNO₂).

Знайдено, %: Br 16.52, N 8.66, S 13.26. $C_{22}H_{18}BrN_3OS_2$. М.м. 484.43. Обраховано, %: Br 16.49, N 8.67, S 13.24.

Спектр 1H -ЯМР (ДМСО- d_6), □, м.ч., (J , Гц): 9.89 (1H, с, Н-2), 8.32 (1H, с, Н-3'''), 8.21 (2H, д, $^3J = 8.0$, Н-4, Н-5'''), 8.14 (1H, д, $^3J = 7.5$, Н-7), 7.86 (1H, с, Н-3''), 7.78 (4H, м, Н-5'', Н-3', Н-5, Н-6), 7.34 (1H, с, Н-4'''), 7.18 (1H, с, Н-4''), 6.12 (2H, с, $C_{(1)}H_2$), 4.82 (2H, т, $^3J = 6.0$, $-CH_2CN$), 3.25 (2H, т, $^3J = 6.0$, NCH_2-).

Бромід 3-бензил-1-[(2Z)-4-оксо-2,4-ди(2-тієніл)-2-бутеніл]-3H-бензімідазол-1-ію (2.68)

Отримано аналогічно сполуці **2.51**.

Вихід: 1.31 г (76%). т.пл. 191–193°C (із MeNO₂).

Знайдено, %: Br 15.34, N 5.38, S 12.31. $C_{26}H_{21}BrN_2OS_2$. М.м. 521.49. Обраховано, %: Br 15.32, N 5.37, S 12.30.

Спектр 1H -ЯМР (ДМСО- d_6), □, м.ч., (J , Гц): 10.08 (1H, с, Н-2), 8.29 (1H, д, $^3J = 3.5$, Н-3'''), 8.13 (1H, д, $^3J = 5.0$, Н-5'''), 8.10 (1H, д, $^3J = 8.0$, Н-4), 7.91 (1H, д, $^3J = 8.0$, Н-7), 7.84 (1H, д, $^3J = 3.5$, Н-3''), 7.80 (1H, д, $^3J = 5.0$, Н-5''), 7.75 (1H, с, Н-3'),

7.68 (1H, т, $^3J = 8.0$, H-6), 7.62 (1H, т, $^3J = 8.0$, H-5), 7.32 (6H, м, H-4''', H-2''''–H-6'''), 7.18 (1H, м, H-4''), 6.14 (2H, с, CH₂), 5.76 (2H, с, NCH₂).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3014, 1631 (C=O), 1575, 1415, 1253, 1192, 825, 744, 713, 699.

Бромід 3-метил-1-[(2Z)-2-метил-4-оксо-2-пентеніл]-3H-бензімідазол-1-ію(2.69)

Отримано аналогічно сполуці **2.57**.

Бромід 1-[(2Z)-2-трет-бутил-5,5-диметил-4-оксо-2-гексеніл]-3-(2-ціаноетил)-3H-бензімідазол-1-ію(2.71)

Отримано аналогічно сполуці **2.70**.

Вихід: 1.08 г (76%). т.пл. 196–198 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 61.08, Н 7.00, Br 18.50, N 9.73. C₂₂H₃₀BrN₃O. М.м. 432.34.

Обраховано, %: С 61.11, Н 6.99, Br 18.48, N 9.72.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (J, Гц): 9.62 (1H, с, H-2), 8.25 (2H, м, H-4, H-7), 7.79 (2H, м, H-5, H-6), 7.07 (1H, с, H-3'), 5.21 (2H, с, 3-CH₂), 4.90 (2H, т, $^3J = 7.0$, 1-CH₂), 3.30 (2H, т, $^3J = 7.0$, CH₂CN), 1.18 (9H, с, 4'-C(CH₃)₃), 1.10 (9H, с, 2'-C(CH₃)₃).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 2964, 2252 (CN), 1681(C=O), 1617, 1564, 1466, 1242, 1203, 1091, 1010, 758, 747.

Бромід 1-[(2Z)-2-трет-бутил-5,5-диметил-4-оксо-2-гексеніл]-3-бензил-3H-бензімідазол-1-ію(2.72)

Отримано аналогічно сполуці **2.70**.

Вихід: 1.30 г (84%). т.пл. 210–212 °С (із MeNO₂).

Знайдено, %: С 66.55, Н 7.10, Br 17.03, N 5.97. C₂₆H₃₃BrN₂O. М.м. 469.46.

Обраховано, %: С 66.52, Н 7.09, Br 17.02, N 5.97.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 9.88 (1H, с, Н-2), 8.20 (1H, д, $^3J = 8.0$, Н-4), 8.01 (1H, д, $^3J = 8.0$, Н-7), 7.74 (1H, т, $^3J = 8.0$, Н-6), 7.69 (1H, т, $^3J = 8.0$, Н-5), 7.43 (2H, м, Н-2'', Н-6''), 7.37 (3H, м, Н-3''–Н-5''), 7.06 (1H, с, Н-3'), 5.84 (2H, с, 1- CH_2), 5.23 (2H, с, 3- CH_2), 1.23 (9H, с, 4'- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.08 (9H, с, 2'- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 2969, 1681 (C=O), 1617, 1561, 1443, 1368, 1194, 1091, 744, 702.

Бромід 1,2-диметил-3-[(2Z)-4-оксо-2,4-дифеніл-2-бутеніл]-1H-імідазол-3-ію (2.73)

Отримано аналогічно сполуці **2.10**.

Вихід: 1.10 г (84%). т.пл. 204–205°C (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 63.41, Н 5.39, Br 20.08, N 7.07. $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{BrN}_2\text{O}$. М.м. 397.31.

Обраховано, %: С 63.48, Н 5.33, Br 20.11, N 7.05.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 8.12 (2H, д, $^3J = 8.0$, Н-2''', Н-6'''), 7.70 (3H, м, Н-2'', Н-6'', Н-4'''), 7.60–7.57 (3H, м, Н-3', Н-3''', Н-5'''), 7.51 (1H, д, $^3J = 2.0$, Н-4), 7.49 (1H, д, $^3J = 2.0$, Н-5), 7.43 (3H, м, Н-3''–Н-5''), 5.77 (2H, с, $\text{C}_{(1')}\text{H}_2$), 3.66 (3H, с, NCH_3), 2.55 (3H, с, 2- CH_3).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3053, 1659 (C=O), 1620, 1220, 1161, 775, 702, 657.

Бромід 1-бензил-2-метил-3-[(2Z)-4-оксо-2,4-дифеніл-2-бутеніл]-1H-імідазол-3-ію (2.75)

Отримано аналогічно сполуці **2.10**.

Вихід: 1.22 г (78%). т.пл. 214–215°C (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 68.53, Н 5.30, Br 16.90, N 5.96. $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{BrN}_2\text{O}$. М.м. 473.40.

Обраховано, %: С 68.50, Н 5.32, Br 16.88, N 5.92.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 8.12 (2H, д, $^3J = 8.0$, Н-2''', Н-6'''), 7.70 (1H, т, $^3J = 8.0$, Н-4'''), 7.66 (1H, д, $^3J = 1.5$, Н-4), 7.62 (2H, д, $^3J = 8.0$, Н-2'', Н-6''), 7.58 (3H, м, Н-5, Н-3''', Н-5'''), 7.52 (1H, с, Н-3'), 7.40 (3H, м, Н-3''–Н-5''),

7.32 (3H, м, Н-3''''–Н-5'''), 6.84 (2H, м, Н-2''', Н-6'''), 5.85 (2H, с, C₍₁₎H₂), 5.33 (2H, с, NCH₂), 2.51 (3H, с, 2-CH₃).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3031, 2975, 1653 (C=O), 1614, 1449, 1220, 1172, 755, 719, 697, 666.

Бромід 1-(4-бромобензил)-2-метил-3-[(2Z)-4-оксо-2,4-дифеніл-2-бутеніл]-1H-імідазол-3-ію (2.76)

Отримано аналогічно сполуці **2.10**.

Вихід: 1.46 г (80%). т.пл. 196–197°C (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 58.67, Н 4.40, Br 28.95, N 5.10. C₂₇H₂₄Br₂N₂O. М.м. 552.30.

Обраховано, %: С 58.72, Н 4.38, Br 28.93, N 5.07.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (*J*, Гц): 8.13 (2H, д, ³*J* = 8.0, Н-2''', Н-6'''), 7.70 (1H, т, ³*J* = 8.0, Н-4'''), 7.68 (1H, д, ³*J* = 1.5, Н-4), 7.65–7.58 (5H, м, Н-5, Н-2'', Н-6'', Н-3''', Н-5'''), 7.54 (3H, м, Н-3', Н-3''', Н-5'''), 7.43 (3H, м, Н-3''–Н-5''), 6.89 (2H, д, ³*J* = 8.0, Н-2''', Н-6'''), 5.86 (2H, с, C₍₁₎H₂), 5.33 (2H, с, NCH₂), 2.52 (3H, с, 2-CH₃).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3126, 2980, 1656 (C=O), 1611, 1449, 1220, 1172, 1015, 752, 702, 691.

Бромід 1,2-диметил-3-[(2Z)-4-оксо-2,4-біс-(4-метоксифеніл)-2-бутеніл]-1H-імідазол-3-ію (2.77)

Отримано аналогічно сполуці **2.74**.

Бромід 1-бензил-2-метил-3-[(2Z)-4-оксо-2,4-біс-(4-метоксифеніл)-2-бутеніл]-1H-імідазол-3-ію (2.78)

Отримано аналогічно сполуці **2.74**.

Бромід 1,2-диметил-3-[(2Z)-4-оксо-2,4-біс-(4-хлорофеніл)-2-бутеніл]-1H-імідазол-3-ію (2.79)

Отримано аналогічно сполуці **2.74**.

Бромід 1-бензил-2-метил-3-[(2Z)-4-оксо-2,4-біс-(4-хлорофеніл)-2-бутеніл]-1H-імідазол-3-ію (2.80)

Отримано аналогічно сполуці **2.74**.

Бромід 1-(4-бромобензил)-2-метил-3-[(2Z)-4-оксо-2,4-біс-(4-хлорофеніл)-2-бутеніл]-1H-імідазол-3-ію (2.81)

Отримано аналогічно сполуці **2.74**.

Бромід 3-[2,4-біс-(4-бромфеніл)-4-оксо-1-бутеніл]-1,2-диметил-1H-імідазол-3-ію (2.82).

Отримано аналогічно сполуці **2.10**.

Вихід: 1.39 г (76%). т.пл. 212–214°C (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 45.48, Н 3.41, Br 43.22, N 5.09. C₂₁H₁₉Br₃N₂O. М.м. 555.10.

Обраховано, %: С 45.44, Н 3.45, Br 43.18, N 5.05.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (*J*, Гц): 7.87 (2H, д, ³*J* = 8.0, H-2''', H-6'''), 7.75 (2H, д, ³*J* = 8.0, H-3''', H-5'''), 7.69 (1H, с, H-1'), 7.62 (2H, д, ³*J* = 8.0, H-2'', H-6''), 7.55 (2H, д, ³*J* = 8.0, H-3'', H-5''), 7.47 (1H, с, H-4), 7.37 (1H, с, H-5), 4.42 (2H, с, C₍₃₎H₂), 3.76 (3H, с, NCH₃), 2.54 (3H, с, 2-CH₃).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3048, 1681 (C=O), 1583, 1485, 1396, 1214, 1071, 1010, 990, 822, 775.

Бромід 3-[(2Z)-2-трет-бутил-5,5-диметил-4-оксо-2-гексеніл]-1,2-диметил-1H-імідазол-3-ію (2.83)

Отримано аналогічно сполуці **2.70**.

Вихід: 0.94 г (80%). т.пл. 148–150°C (із MeNO₂).

Знайдено, %: С 57.01, Н 8.20, Br 22.33, N 7.90. C₁₇H₂₉BrN₂O. М.м. 357.33.

Обраховано, %: С 57.14, Н 8.18, Br 22.36, N 7.84.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 7.62 (1H, с, H-5), 7.19 (1H, с, H-4), 6.89 (1H, с, H-3'), 4.88 (2H, с, $\text{C}_{(1')}\text{H}_2$), 3.81 (3H, с, NCH_3), 2.71 (3H, с, 2- CH_3), 1.13 (9H, с, 4'- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.07 (9H, с, 2'- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3098, 2963, 2868, 1678 (C=O), 1620, 1477, 1368, 1239, 1091, 786.

Бромід 1-бензил-3-[(2Z)-2-трет-бутил-5,5-диметил-4-оксо-2-гексеніл]-2-метил-1H-імідазол-3-ію (2.84)

Отримано аналогічно сполуці 2.70.

Вихід: 1.13 г (79%). т.пл. 198–200°C (із MeNO_2).

Знайдено, %: C 63.65, H 7.70, Br 18.47, N 6.43. $\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{BrN}_2\text{O}$. М.м. 433.42.

Обраховано, %: C 63.74, H 7.67, Br 18.44, N 6.46.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 7.74 (1H, д, $^3J = 2.0$, H-5), 7.43–7.39 (3H, м, H-3'–H-5'), 7.31 (2H, д, $^3J = 7.5$, H-2', H-6'), 7.25 (1H, д, $^3J = 2.0$, H-4), 6.82 (1H, с, H-3'), 5.48 (2H, с, 1- CH_2), 4.94 (2H, с, $\text{C}_{(1')}\text{H}_2$), 2.76 (3H, с, 2- CH_3), 1.16 (9H, с, 4'- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.01 (9H, с, 2'- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3126, 3070, 2969, 2868, 1678 (C=O), 1622, 1477, 1368, 1094, 730, 699.

Бромід 1-[(2Z)-2-трет-бутил-5,5-диметил-4-оксо-2-гексеніл]-2,3-диметил-3H-бензімідазол-1-ію (2.85)

Отримано аналогічно сполуці 2.70.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 8.01 (1H, д, $^3J = 7.5$, H-4), 7.94 (1H, д, $^3J = 7.5$, H-7), 7.80 (2H, м, H-5, H-6), 6.66 (1H, с, H-3'), 5.42 (2H, с, $\text{C}_{(1')}\text{H}_2$), 4.04 (3H, с, 1- CH_3), 3.02 (3H, с, 2- CH_3), 1.27 (9H, с, 4'- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.65 (9H, с, 2'- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

Бромід 4-метил-3-[(2Z)-4-оксо-2,4-біс-(4-метоксифеніл)-2-бутеніл]-1,3-тіазол-3-ію (2.87)

Отримано аналогічно сполуці **2.86**.

Вихід: 0.72 г (48%). т.пл. 152–153°C (із AcOH).

Знайдено, %: С 57.32, Н 4.75, Br 17.38, N 3.05, S 6.95. $C_{22}H_{22}BrNO_3S$. М.м. 460.39. Обраховано, %: С 57.39, Н 4.82, Br 17.36, N 3.04, S 6.97.

Спектр 1H -ЯМР (ДМСО- d_6), □, м.ч., (J , Гц): 10.03 (1H, с, Н-2), 8.11 (2H, д, $^3J = 8.5$, Н-2'', Н-6''), 7.91 (1H, с, Н-5), 7.70 (2H, д, $^3J = 8.5$, Н-2'', Н-6''), 7.62 (1H, с, Н-3'), 7.08 (2H, д, $^3J = 8.5$, Н-3'', Н-5''), 6.96 (2H, д, $^3J = 8.5$, Н-3'', Н-5''), 6.06 (2H, с, $C_{(1)}H_2$), 3.86 (3H, с, 4''-OCH₃), 3.77 (3H, с, 4'-OCH₃), 2.46 (3H, с, 4-CH₃).

ІЧ спектр, (KBr), □, cm^{-1} : 3120, 1670 (C=O), 1611, 1589, 1217, 1091, 839, 806.

Бромід 4-метил-3-[(2Z)-4-оксо-2,4-біс-(4-хлорофеніл)-2-бутеніл]-1,3-тіазол-3-ію (2.88)

Отримано аналогічно сполуці **2.86**.

Вихід: 0.89 г (58%). т.пл. 203–205°C (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 51.12, Н 3.39, Br 17.05, Cl 15.13, N 3.01, S 6.84. $C_{20}H_{16}BrCl_2NOS$. М.м. 469.22. Обраховано, %: С 51.19, Н 3.44, Br 17.03, Cl 15.11, N 2.99, S 6.83.

Спектр 1H -ЯМР (ДМСО- d_6), □, м.ч., (J , Гц): 10.03 (1H, с, Н-2), 8.16 (2H, д, $^3J = 8.5$, Н-2'', Н-6''), 7.90 (1H, с, Н-5), 7.75 (2H, д, $^3J = 8.5$, Н-2'', Н-6''), 7.67 (2H, д, $^3J = 8.5$, Н-3'', Н-5''), 7.64 (1H, с, Н-3'), 7.49 (2H, д, $^3J = 8.5$, Н-3'', Н-5''), 6.08 (2H, с, $C_{(1)}H_2$), 2.44 (3H, с, 4-CH₃).

ІЧ спектр, (KBr), □, cm^{-1} : 3008, 1656 (C=O), 1600, 1583, 1206, 1007, 967, 811.

Бромід 4-метил-3-[(2Z)-4-оксо-2,4-біс-(4-бромфеніл)-2-бутеніл]-1,3-тіазол-3-ію (2.89)

Отримано аналогічно сполуці **2.86**.

Вихід: 0.92 г (50%). т.пл. 174–176°C (із MeNO₂).

Знайдено, %: С 42.92, Н 2.81, Br 42.97, N 2.54, S 5.78. $C_{20}H_{16}Br_3NOS$. М.м. 558.12. Обраховано, %: С 43.04, Н 2.89, Br 42.95, N 2.51, S 5.75.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 10.07 (1H, с, H-2), 8.07 (2H, д, $^3J = 8.5$, H-2'', H-6''), 7.91 (1H, с, H-5), 7.79 (2H, д, $^3J = 8.5$, H-2'', H-6''), 7.67 (2H, д, $^3J = 8.5$, H-3'', H-5''), 7.66 (1H, с, H-3'), 7.61 (2H, д, $^3J = 8.5$, H-3'', H-5''), 6.09 (2H, с, $\text{C}_{(1)}\text{H}_2$), 2.44 (3H, с, 4- CH_3).

Бромід 3-[(2Z)-4-оксо-2,4-дифеніл-2-бутеніл]-1,3-бензтіазол-3-ію (2.90)

Отримано аналогічно сполуці **2.86**.

Вихід: 0.60 г (42%). т.пл. 156–158°C (із MeNO_2).

Знайдено, %: С 63.24, Н 4.10, Br 18.30, N 3.22, S 7.38. $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{BrNOS}$. М.м. 436.37. Обраховано, %: С 63.31, Н 4.16, Br 18.31, N 3.21, S 7.35.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 10.64 (1H, с, H-2), 8.42 (1H, д, $^3J = 8.0$, H-4), 8.34 (1H, д, $^3J = 8.0$, H-7), 8.16 (2H, д, $^3J = 8.0$, H-2'', H-6''), 7.89 (1H, т, $^3J = 8.0$, H-6), 7.79 (1H, т, $^3J = 8.0$, H-5), 7.72 (2H, м, H-3', H-4''), 7.65 (2H, м, H-2'', H-6''), 7.60 (2H, т, $^3J = 8.0$, H-3'', H-5''), 7.33 (3H, м, H-3''–H-5''), 6.51 (2H, с, $\text{C}_{(1)}\text{H}_2$).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3014, 2840, 1640 (C=O), 1594, 1569, 1427, 1214, 957, 763, 691.

Бромід 3-[(2Z)-4-оксо-2,4-біс-(4-хлорофеніл)-2-бутеніл]-1,3-бензтіазол-3-ію (2.91)

Отримано аналогічно сполуці **2.86**.

Вихід: 0.63 г (38%). т.пл. 186–188°C (із MeNO_2).

Знайдено, %: С 54.59, Н 3.09, Br 15.84, Cl 14.00, N 2.77, S 6.36. $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{BrCl}_2\text{NOS}$. М.м. 505.25. Обраховано, %: С 54.67, Н 3.19, Br 15.81, Cl 14.03, N 2.77, S 6.35.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 10.60 (1H, с, H-2), 8.42 (1H, д, $^3J = 8.0$, H-4), 8.32 (1H, д, $^3J = 8.0$, H-7), 8.18 (2H, д, $^3J = 8.5$, H-2'', H-6''), 7.89 (1H, т, $^3J = 8.0$, H-6), 7.80 (1H, т, $^3J = 8.0$, H-5), 7.73 (1H, с, H-3'), 7.67 (4H, м, H-2'', H-6'', H-3'', H-5''), 7.41 (2H, д, $^3J = 8.5$, H-3'', H-5''), 6.46 (2H, с, $\text{C}_{(1)}\text{H}_2$).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3008, 1656 (C=O), 1589, 1220, 1091, 831, 755.

Бромід 1-метил-4-[(2Z)-4-оксо-2,4-біс-(4-метоксифеніл)-2-бутеніл]-1H-1,2,4-тріазол-4-ію (2.93)

Отримано аналогічно сполуці **2.86**.

Вихід: 0.82 г (56%). т.пл. 192–194°C (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 56.71, Н 4.93, Br 18.00, N 9.48. C₂₁H₂₂BrN₃O₃. М.м. 444.32.

Обраховано, %: С 56.77, Н 4.99, Br 17.98, N 9.46.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (J, Гц): 10.08 (1H, с, Н-5), 9.22 (1H, с, Н-3), 8.13 (2H, д, ³J = 7.5, Н-2''', Н-6'''), 7.77 (2H, д, ³J = 7.5, Н-2'', Н-6''), 7.73 (1H, с, Н-3'), 7.09 (2H, д, ³J = 7.5, Н-3''', Н-5'''), 7.00 (2H, д, ³J = 7.5, Н-3'', Н-5''), 5.76 (2H, с, C₍₁₎H₂), 4.00 (3H, с, NCH₃), 3.87 (3H, с, 4'''-OCH₃), 3.80 (3H, с, 4''-OCH₃),

Бромід 1-метил-4-[(2Z)-4-оксо-2,4-біс-(4-хлорофеніл)-2-бутеніл]-1H-1,2,4-тріазол-4-ію (2.94)

Отримано аналогічно сполуці **2.86**.

Вихід: 0.91 г (61%). т.пл. 209–211°C (із MeNO₂).

Знайдено, %: С 50.30, Н 3.51, Br 17.63, Cl 15.67, N 9.28. C₁₉H₁₆BrCl₂N₃O. М.м. 453.16.

Обраховано, %: С 50.36, Н 3.56, Br 17.63, Cl 15.65, N 9.27.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (J, Гц): 10.07 (1H, с, Н-5), 9.20 (1H, с, Н-3), 8.16 (2H, д, ³J = 8.5, Н-2''', Н-6'''), 7.81 (2H, д, ³J = 8.5, Н-2'', Н-6''), 7.79 (1H, с, Н-3'), 7.66 (2H, д, ³J = 8.5, Н-3''', Н-5'''), 7.53 (2H, д, ³J = 8.5, Н-3'', Н-5''), 5.78 (2H, с, C₍₁₎H₂), 4.00 (3H, с, NCH₃).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 2958, 1656 (C=O), 1586, 1216, 1155, 1091, 833.

Бромід 1-метил-4-[(2Z)-4-оксо-2,4-біс-(4-бромофеніл)-2-бутеніл]-1H-1,2,4-тріазол-4-ію (2.95)

Отримано аналогічно сполуці **2.86**.

Вихід: 0.95 г (53%). т.пл. 208–210°C (із MeNO₂).

Знайдено, %: С 42.06, Н 2.96, Br 44.23, N 7.73. C₂₃H₁₆BrCl₂NOS. М.м. 542.06.

Обраховано, %: С 42.10, Н 2.98, Br 44.22, N 7.75.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 10.07 (1H, с, Н-5), 9.20 (1H, с, Н-3), 8.08 (2H, д, $^3J = 8.5$, Н-2''', Н-6'''), 7.81 (2H, д, $^3J = 8.5$, Н-2'', Н-6''), 7.79 (1H, с, Н-3'), 7.74 (2H, д, $^3J = 8.5$, Н-3''', Н-5'''), 7.66 (2H, д, $^3J = 8.5$, Н-3'', Н-5''), 5.78 (2H, с, $\text{C}_{(1)}\text{H}_2$), 4.00 (3H, с, NCH_3).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3003, 1653 (C=O), 1583, 1144, 1004, 828, 811.

Бромід 1-(2-ціаноетил)-4-[(2Z)-4-оксо-2,4-дифеніл-2-бутеніл]-1H-1,2,4-тріазол-4-ію (2.96)

Отримано аналогічно сполуці **2.86**. Залишок використовують для наступної реакції циклізації.

Бромід 1-(2-ціаноетил)-4-[(2Z)-4-оксо-2,4-біс-(4-хлорофеніл)-2-бутеніл]-1H-1,2,4-тріазол-4-ію (2.97)

Отримано аналогічно сполуці **2.86**.

Вихід: 0.86 г (53%). т.пл. 196–197°C (із MeNO_2).

Знайдено, %: С 51.29, Н 3.47, Br 16.20, Cl 14.40, N 11.39. $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{BrCl}_2\text{N}_4\text{O}$. М.м. 492.19. Обраховано, %: С 51.24, Н 3.48, Br 16.23, Cl 14.41, N 11.38.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 10.24 (1H, с, Н-3), 9.33 (1H, с, Н-5), 8.20 (2H, д, $^3J = 8.5$, Н-2''', Н-6'''), 7.83 (3H, м, Н-3', Н-2'', Н-6''), 7.69 (2H, д, $^3J = 8.5$, Н-3''', Н-5'''), 7.54 (2H, д, $^3J = 8.5$, Н-3'', Н-5''), 5.84 (2H, с, 4- CH_2), 4.68 (2H, т, $^3J = 7.0$, 1- CH_2), 3.17 (2H, т, $^3J = 7.0$, CH_2CN).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3076, 2969, 2913, 2258 (CN), 1653 (C=O), 1589, 1220, 1094, 1007, 825.

Бромід 5-аніліно-3-[(2Z)-4-оксо-2,4-дифеніл-2-бутеніл]-1,3,4-гіадіазол-3-ію (2.98)

Отримано аналогічно сполуці **2.92**.

Бромід 4-метил-3-[(2Z)-4-оксо-2,4-ди(2-тієніл)-2-бутеніл]-1,3-тіазол-3-ію (2.99)

Отримано аналогічно сполуці **2.92**.

Бромід 3-[(2Z)-4-оксо-2,4-ди(2-тієніл)-2-бутеніл]-1,3-бензтіазол-3-ію (2.100)

Отримано аналогічно сполуці **2.86**.

Вихід: 0.55 г (37%). т.пл. 194–196°C (із MeNO₂).

Знайдено, %: С 50.90, Н 3.15, Br 17.84, N 3.12, S 21.47. C₁₉H₁₄BrNOS₃. М.м. 448.42. Обраховано, %: С 50.89, Н 3.15, Br 17.82, N 3.12, S 21.45.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (J, Гц): 10.55 (1H, с, Н-2), 8.56 (1H, д, ³J = 7.5, Н-4), 8.50 (1H, д, ³J = 7.5, Н-7), 8.31 (1H, с, Н-5'''), 8.14 (1H, с, Н-5''), 7.99 (1H, т, ³J = 8.0, Н-6), 7.90-7.80 (4H, м, Н-5, Н-3', Н-3''', Н-4'''), 7.34 (1H, с, Н-4''), 7.20 (1H, с, Н-3''), 6.41 (2H, с, C₍₁₎H₂).

Бромід 1-метил-4-[(2Z)-4-оксо-2,4-ди(2-тієніл)-2-бутеніл]-1H-1,2,4-тріазол-4-ію (2.101)

Отримано аналогічно сполуці **2.86**.

Вихід: 0.98 г (75%). т.пл. 187–189°C (із MeNO₂).

Знайдено, %: Br 20.15, N 10.63, S 16.20. C₁₅H₁₄BrN₃OS₂. М.м. 396.33. Обраховано, %: Br 20.16, N 10.60, S 16.18.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (J, Гц): 10.17 (1H, с, Н-3), 9.36 (1H, с, Н-5), 8.27 (1H, д, ³J = 3.5, Н-3'''), 8.13 (1H, д, ³J = 5.0, Н-5'''), 7.93 (1H, д, ³J = 3.5, Н-3''), 7.87 (1H, д, ³J = 5.0, Н-5''), 7.66 (1H, с, Н-3'), 7.32 (1H, м, Н-4'''), 7.24 (1H, м, Н-4''), 5.80 (2H, с, C₍₁₎H₂), 4.04 (3H, с, NCH₃).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3008, 1631 (C=O), 1578, 1410, 1242, 1150, 816, 705, 624.

Бромід 1-метил-4-[(2E)-4-оксо-2-пентеніл]-1H-тріазол-4-ію (2.102)

Отримано аналогічно сполуці **2.45**. Час реакції 2-3 доби.

Бромід 1-метил-4-[2-метил-4-оксо-2-пентеніл]-1*H*-тріазол-4-ію(2.103)

Отримано аналогічно сполуці **2.102**.

Бромід 4-[(2*Z*)-2-*трет*-бутил-5,5-диметил-4-оксо-2-гексеніл]-4-метил-1,3-тіазол-3-ію (2.104)

Отримано аналогічно сполуці **2.86**.

Вихід: 0.90 г (76%). т.пл. 192–194°C (із MeNO₂).

Знайдено, %: C 53.35, H 7.27, Br 22.18, N 3.90, S 8.90. C₁₆H₂₆BrNOS. М.м. 360.35.

Обраховано, %: C 53.33, H 7.27, Br 22.17, N 3.89, S 8.90.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (J, Гц): 9.67 (1H, с, Н-2), 8.08 (1H, с, Н-5), 6.98 (1H, с, Н-3'), 5.06 (2H, с, 3-CH₂), 2.66 (3H, с, 4-CH₃), 1.16 (9H, с, 4'-C(CH₃)₃), 1.05 (9H, с, 2'-C(CH₃)₃).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3109, 2964, 1676 (C=O), 1603, 1580, 1477, 1368, 1323, 1208, 1091, 1007, 862.

Бромід 4-[(2*Z*)-2-*трет*-бутил-5,5-диметил-4-оксо-2-гексеніл]-1-метил-1*H*-тріазол-4-ію(2.105)

Отримано аналогічно сполуці **2.102**. З 80% вмістом **2.105**.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (J, Гц): 10.09 (1H, с, Н-4), 9.24 (1H, с, Н-2), 6.92 (1H, с, Н-3'), 5.06 (2H, с, 3-CH₂), 4.11 (3H, с, 1-CH₃), 1.12 (18H, с, 4'-C(CH₃)₃, 2'-C(CH₃)₃)

2,4-Біс(4-метоксифеніл)фуран (2.106).

Розчин 0.4 г (1.1 ммоль) сполуки **2.1** в 10 мл етанолу кип'ятять 40 хв. Після охолодження осад відфільтровують, промивають спиртом і кристалізують із етанолу.

Вихід: 0.25 г (80%). т.пл. 190–192 °С (із EtOH), Літ. [207] т.пл.: 192 °С.

2,4-Біс(4-хлорфеніл)фуран (2.107).

До розчину 0.4 г (1.08 ммоль) сполуки **2.2** в 10 мл етанолу додають 1 мл HCl (конц.) і кип'яють 1 год. Після охолодження осад відфільтровують, промивають спиртом і кристалізують із етанолу.

Вихід: 0.17 г (56%). т.пл. 127–129 °С (із EtOH), Літ. [211] т.пл.: 128 °С.

2,4-Біс(4-бромфеніл)фуран (2.108).

До розчину 0.4 г (0.87 ммоль) сполуки **2.3** в 20 мл етанолу додають 0.1 г (1.0 ммоль) Na₂CO₃ і кип'яють 3 год. Охолоджують, осад відфільтровують і промивають водою і спиртом. Кристалізують із нітрометану.

Вихід: 0.13 г (40%). т.пл. 159–160 °С (із MeNO₂), Літ. [211] т.пл.: 160 °С.

2,4-Біс(4-хлорфеніл)-1-(4-метилфеніл)-1H-пірол (2.109).

Суміш 1.23 г (3.32 ммоль) сполуки **2.2**, 0.27 г ацетату натрію і 0.35 г (3.32 ммоль) *пара*-толуїдину сплавляють на масляній бані при 120-130°C протягом 15 хв. Після охолодження до сплаву додають 10 мл води і ретельно розтирають. Відфільтровують твердий осад, промивають водою, пропанолом-2 і кристалізують.

Вихід: 1.13 г (90%). т.пл. 175–176 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 73.04, Н 4.53, Cl 18.72, N 3.70. C₂₃H₁₇Cl₂N. М.м. 378.29.

Обраховано, %: С 73.02, Н 4.53, Cl 18.74, N 3.70.

Спектр ¹H-ЯМР (DMCO-d₆), □, м.ч., (J, Гц): 7.59 (2H, д, ³J = 8.0, H-2'', H-6''), 7.41 (1H, с, H-5), 7.32 (2H, д, ³J = 8.0, H-3'', H-5''), 7.23 (2H, д, ³J = 8.0, H-2', H-6'), 7.19 (2H, д, ³J = 8.0, H-2''', H-6'''), 7.10 (4H, м, H-3', H-5', H-3''', H-5'''), 6.76 (1H, с, H-3), 2.37 (3H, с, CH₃).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3031, 2924, 1513, 1485, 1239, 1091, 825, 806.

2,4-Біс(4-бромфеніл)-1-(4-метилфеніл)-1H-пірол (2.110).

Отримано аналогічно сполуці **2.109**.

Вихід: 1.34 г (87%). т.пл. 210–211 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 59.15, Н 3.67, Br 34.20, N 3.00. C₂₃H₁₇Br₂N. М.м. 467.19.

Обраховано, %: С 59.13, Н 3.67, Br 34.21, N 3.00.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (*J*, Гц): 7.53 (2H, д, ³J = 8.0, H-2'', H-6''), 7.44 (2H, д, ³J = 8.0, H-3'', H-5''), 7.43 (1H, с, H-5), 7.37 (2H, д, ³J = 8.0, H-2', H-6'), 7.19 (2H, д, ³J = 8.0, H-2''', H-6'''), 7.09 (2H, д, ³J = 8.0, H-3''', H-5'''), 7.05 (2H, д, ³J = 8.0, H-3', H-5'), 6.77 (1H, с, H-3), 2.37 (3H, с, CH₃).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3036, 2924, 1513, 1483, 1239, 1071, 1007, 825, 803.

2,4-Ди-*трет*-бутил-1-(4-метилфеніл)-1H-пірол (2.111).

Отримано аналогічно сполуці **2.109**.

Вихід: 0.73 г (82 %). т.пл. 98–99 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 84.75, Н 10.11, N 5.20. C₁₉H₂₇N. М.м. 269.42. Обраховано, %: С 84.70, Н 10.10, N 5.20.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (*J*, Гц): 7.19 (4H, м, H-2', H-3', H-5', H-6'), 6.15 (1H, с, H-5), 5.78 (1H, с, H-3), 2.39 (3H, с, CH₃), 1.19 (9H, с, 2-C(CH₃)₃), 1.10 (9H, с, 4-C(CH₃)₃).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3036, 2964, 2902, 2868, 1513, 1362, 1248, 828, 797.

2,4-Біс(4-метоксифеніл)тіофен (2.112).

До розчину 0.72 г (2.0 ммоль) сполуки **2.1** в 30 мл етанолу додають 0.15 г (2.0 ммоль) тіоацетаміда і кип'яють одержану суміш 10 хв. Охолоджують, осад відфільтровують і промивають спиртом.

Вихід: 0.30 г (51%). т.пл. 219–220 °С (із EtOH), Літ. [207] т.пл.: 221 °С.

2,4-Біс(4-хлорфеніл)тіофен (2.113).

Отримано аналогічно сполуці **2.112**. Кип'яють 50 хв.

Вихід: 0.38 г (62%). т.пл. 139–140 °С (із MeNO₂), Літ. т.пл.: [213] 140 °С.

2,4-Біс(4-бромфеніл)тіофен (2.114).

Отримано аналогічно сполуці **2.112**. Кип'ятять 2 год.

Вихід: 0.44 г (56%). т.пл. 173–175 °С (із MeNO₂), Літ. [207] т.пл.: 174.5 °С.

[(2*R*,3*S*)-3-(Бромметил)-3-(4-хлорфеніл)-2-оксираніл](4-хлорфеніл)метанон (2.115).

До розчину 0.25 (0.65 ммоль) сполуки **2.2** в 10 мл етанолу додають при перемішуванні 2 мл 30% H₂O₂ і 1 мл 1N розчину NaOH. Суміш перемішують при 40-50 °С 1 год. Додають 30 мл води, осад відфільтровують і промивають водою та спиртом. Кристалізують із 2-пропанола.

Вихід: 0.14 г (54%). т.пл. 131–132 °С (із *i*-PrOH), Літ. [207] т.пл.: 131 °С.

[(2*R*,3*S*)-3-(Бромметил)-3-(4-бромфеніл)-2-оксираніл](4-бромфеніл)метанон (2.116).

Отримано аналогічно сполуці **2.115**.

Вихід: 0.20 г (65%). т.пл. 119–120 °С (із *i*-PrOH), Літ. [207] т.пл.: 119 °С.

Додаток Б

Бромід 1-етил-6,8-дифеніл-1*H*-імідазо[1,2-*a*]піридин-4-ію (3.26)

Отримано аналогічно сполуці 3.24.

Вихід: 0.66 г (87 %). т.пл. 262–264 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 66.45, Н 5.00, Br 21.10, N 7.41. C₂₁H₁₉BrN₂. М.м. 379.29.

Обраховано, %: С 66.50, Н 5.05, Br 21.07, N 7.39.

Мас-спектр: 299.3 ([M-Br]⁺, 100%), 300.3 (30%).

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (*J*, Гц): 9.73 (1H, с, Н-5), 8.75 (1H, с, Н-3), 8.47 (1H, с, Н-2), 8.05 (1H, с, Н-7), 7.85 (2H, д, ³*J* = 7.5, Н-2',6'), 7.65 (2H, м, Н-2'',6''), 7.60 (3H, м, Н-3''-5''), 7.50 (2H, т, ³*J* = 7.5, Н-3',5'), 7.48 (1H, т, ³*J* = 7.5, Н-4'), 3.97 (2H, кв, ³*J* = 6.0, CH₂), 1.11 (3H, с, ³*J* = 6.0, CH₃).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3030, 1500, 1300, 780, 700.

Бромід 1-вініл-6,8-дифеніл-1*H*-імідазо[1,2-*a*]піридин-4-ію (3.27)

Отримано аналогічно сполуці 3.25.

Вихід: 0.61 г (81 %). т.пл. 269–271 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 66.80, Н 4.48, Br 21.20, N 7.41. C₂₁H₁₇BrN₂. М.м. 377.27.

Обраховано, %: С 66.85, Н 4.54, Br 21.18, N 7.43.

Мас-спектр: 299.2 ([M-Br]⁺, 100%), 271.2 (30%).

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (*J*, Гц): 9.51 (1H, с, Н-5), 8.67 (1H, д, ³*J* = 1.5, Н-3), 8.64 (1H, д, ³*J* = 1.5, Н-2), 8.27 (1H, с, Н-7), 7.90 (2H, д, ³*J* = 8.0, Н-2',6'), 7.61 (5H, м, Н-2''-6''), 7.56 (2H, т, ³*J* = 8.0, Н-3',5'), 7.51 (1H, м, Н-4'), 6.36 (1H, д, д, ³*J* = 15.5, ³*J* = 9.0, NCH=), 5.77 (1H, д,д, ³*J* = 15.5, ²*J* = 2.5, =CH_AH_B), 5.10 (1H, д, д, ³*J* = 9.0, ²*J* = 2.5, =CH_AH_B).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3031, 1645 (C=C), 1513, 1488, 1272, 1245, 895, 878, 760, 741, 699, 629.

Бромід 1-аліл-6,8-дифеніл-1*H*-імідазо[1,2-*a*]піридин-4-ію (3.28)

Отримано аналогічно сполуці **3.24**.

Вихід: 0.65 г (84 %). т.пл. 232–234 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 67.49, Н 4.85, Br 20.44, N 7.20. C₂₂H₁₉BrN₂. М.м. 391.30.

Обраховано, %: С 67.53, Н 4.89, Br 20.42, N 7.14.

Мас-спектр: 313.2 ([M-Br]⁺, 50%).

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (*J*, Гц): 9.43 (1H, с, Н-5), 8.50 (1H, с, Н-3), 8.24 (1H, с, Н-2), 8.17 (1H, с, Н-7), 7.88 (2H, д, ³*J* = 8.0, Н-2',6'), 7.64–7.57 (7H, м, Н-3',5', Н-2"-6"), 7.50 (1H, м, Н-4'), 5.63 (1H, м, –CH=), 5.09 (1H, д, ³*J* = 10.0, =CH_AH_B), 4.77 (1H, д, ³*J* = 17.0, =CH_AH_B), 4.51 (2H, д, ³*J* = 4.5, NCH₂).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3053, 1521, 1494, 1421, 1287, 1273, 934, 758, 738, 710, 697.

Бромід 1-бутил-6,8-дифеніл-1*H*-імідазо[1,2-*a*]піридин-4-ію (3.30)

Отримано аналогічно сполуці **3.24**.

Вихід: 0.65 г (82 %). т.пл. 220–222 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 67.80, Н 5.70, Br 19.63, N 6.88. C₂₃H₂₃BrN₂. М.м. 407.35.

Обраховано, %: С 67.82, Н 5.69, Br 19.62, N 6.88.

Мас-спектр: 329.2 ([M-Br]⁺, 50%).

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (*J*, Гц): 9.39 (1H, с, Н-5), 8.46 (1H, с, Н-3), 8.31 (1H, с, Н-2), 8.15 (1H, с, Н-7), 7.87 (2H, д, ³*J* = 8.0, Н-2',6'), 7.67 (2H, м, Н-2",6"), 7.62 (3H, м, Н-3"-5"), 7.55 (2H, т, ³*J* = 7.5, Н-3',5'), 7.50 (1H, т, ³*J* = 7.5, Н-4'), 3.84 (2H, т, ³*J* = 7.0, NCH₂), 1.38 (2H, кв, ³*J* = 7.0, NCH₂CH₂), 0.85 (2H, кв, ³*J* = 7.0, CH₂CH₃), 0.61 (3H, т, ³*J* = 6.0, CH₃).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 2957, 1527, 1490, 1295, 769, 710.

Бромід 1-бензил-6,8-дифеніл-1*H*-імідазо[1,2-*a*]піридин-4-ію (3.31)

Отримано аналогічно сполуці **3.25**.

Вихід: 0.76 г (86 %). т.пл. 273–275 °С (із AcOH).

Знайдено, %: С 70.70, Н 4.76, Вr 18.13, N 6.37. $C_{26}H_{21}BrN_2$. М.м. 441.36.

Обраховано, %: С 70.75, Н 4.80, Вr 18.10, N 6.35.

Мас-спектр: 363.2 ($[M-Br]^+$, 100%), 361.2 (70%).

Спектр 1H -ЯМР (ДМСО- d_6), □, м.ч., (J , Гц): 9.53 (1H, с, Н-5), 8.60 (1H, с, Н-3), 8.37 (1H, с, Н-2), 8.12 (1H, с, Н-7), 7.88 (2H, д, $^3J = 8.0$, Н-2',6'), 7.55 (3H, м, Н-3'-5'), 7.44 (5H, м, Н-2''-6''), 7.21 (3H, м, Н-3'''-5'''), 6.65 (2H, д, $^3J = 7.5$, Н-2''',6'''), 5.24 (2H, с, CH_2).

ІЧ спектр, (KBr), □, cm^{-1} : 3037, 1527, 1499, 1284, 1206, 892, 761, 738, 716, 705.

Бромід 6,8-дифеніл-1-піридин-2-іл-1H-імідазо[1,2-*a*]піридин-4-ію (3.32)

Отримано аналогічно сполуці **3.24**.

Вихід: 0.56 г (65 %). т.пл. 295–296 °С (із Me_2CO).

Знайдено, %: С 67.28, Н 4.20, Вr 18.66, N 9.82. $C_{24}H_{18}BrN_3$. М.м. 428.32.

Обраховано, %: С 67.30, Н 4.24, Вr 18.66, N 9.81.

Спектр 1H -ЯМР (ДМСО- d_6), □, м.ч., (J , Гц): 9.83 (1H, с, Н-5), 8.91 (1H, с, Н-3), 8.58 (1H, с, Н-2), 8.29 (1H, с, Н-7), 8.13 (1H, д, $^3J = 3.5$, Н-6 (Py)), 7.82 (2H, д, $^3J = 7.5$, Н-2',6'), 7.67 (1H, м, Н-4 (Py)), 7.57 (2H, м, Н-2'',6''), 7.51 (1H, т, $^3J = 7.5$, Н-5 (Py)), 7.41 (1H, д, $^3J = 8.0$, Н-3 (Py)), 7.30 (1H, т, $^3J = 7.5$, Н-4'), 7.20-7.12 (5H, м, Н-3''-5'', Н-3',5'),

ІЧ спектр, (KBr), □, cm^{-1} : 3010, 1590, 1500, 1460, 1300, 780, 700.

Бромід 1-метил-6,8-біс(4-метоксифеніл)-1H-імідазо[1,2-*a*]піридин-4-ію (3.33)

Отримано аналогічно сполуці **3.25**.

Вихід: 0.75 г (89 %). т.пл. 227–229 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 62.08, Н 4.97, Вr 18.80, N 6.61. $C_{22}H_{21}BrN_2O_2$. М.м. 425.32.

Обраховано, %: С 62.13, Н 4.98, Вr 18.79, N 6.59.

Мас-спектр: 347.2 ($[M-Br]^+$, 100%).

Спектр 1H -ЯМР (ДМСО- d_6), □, м.ч., (J , Гц): 9.31 (1H, с, Н-5), 8.41 (1H, д, $^3J = 1.5$, Н-3), 8.21 (1H, д, $^3J = 1.5$, Н-2), 8.06 (1H, д, $^4J = 1.0$, Н-7), 7.81 (2H, д, $^3J =$

8.5, H-2',6'), 7.57 (2H, д, $^3J = 8.5$, H-2'',6''), 7.12 (4H, м, H-3',5',3'',5''), 3.85 (3H, с, 4'''-OCH₃), 3.82 (3H, с, 4''-OCH₃), 3.48 (3H, с, NCH₃).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3047, 1611 (C=N), 1510, 1289, 1253 (C-O), 1188, 1029 (C-O), 836, 733.

Бромід 2-хлоро-1-метил-6,8-біс(4-метоксифеніл)-1H-імідазо[1,2-a]піридин-4-ію (3.34)

Отримано аналогічно сполуці **3.25**.

Вихід: 0.75 г (82 %). т.пл. 229–231 °C (із AcOH).

Знайдено, %: C 57.39, H 4.35, Br 17.40, Cl 7.70, N 6.09. C₂₂H₂₀BrClN₂O₂. М.м. 459.76. Обраховано, %: C 57.47, H 4.38, Br 17.38, Cl 7.71, N 6.09.

Мас-спектр: 386.0 (40%), 397.2 (100%), 361.2 (50%).

Спектр ¹H-ЯМР (DMCO-d₆), □, м.ч., (J, Гц): 8.28 (1H, с, H-3), 7.76 (1H, с, H-5), 7.52 (2H, д, $^3J = 8.5$, H-2', H-6'), 7.46 (2H, д, $^3J = 8.5$, H-2'', H-6''), 7.30 (1H, с, H-7), 6.99 (4H, д, $^3J = 8.5$, H-3', H-5', H-3'', H-5''), 3.78 (3H, с, 4'''-OCH₃), 3.76 (3H, с, 4''-OCH₃), 3.43 (3H, с, NCH₃).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3092, 1611, 1513, 1250 (C-O), 1175, 1035, 816.

Бромід 1-вініл-6,8-біс(4-метоксифеніл)-1H-імідазо[1,2-a]піридин-4-ію (3.35)

Отримано аналогічно сполуці **3.25**.

Вихід: 0.71 г (81 %). т.пл. 254–256 °C (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: C 63.15, H 4.84, Br 18.29, N 6.41. C₂₃H₂₁BrN₂O₂. М.м. 437.33.

Обраховано, %: C 63.17, H 4.84, Br 18.27, N 6.41.

Мас-спектр: 359.2 ([M-Br]⁺, 100%).

Спектр ¹H-ЯМР (DMCO-d₆), □, м.ч., (J, Гц): 9.35 (1H, с, H-5), 8.62 (1H, с, H-3), 8.54 (1H, с, H-2), 8.17 (1H, с, H-7), 7.84 (2H, д, $^3J = 8.5$, H-2',6'), 7.55 (2H, д, $^3J = 8.5$, H-2'',6''), 7.14 (4H, м, H-3',5',3'',5''), 6.44 (1H, д, д, $^3J = 15.5$, $^3J = 9.0$, NCH=), 5.76 (1H, д, $^3J = 15.5$, =CH_AH_B), 5.13 (1H, д, $^3J = 9.0$, =CH_AH_B), 3.85 (3H, с, 4'''-OCH₃), 3.82 (3H, с, 4''-OCH₃).

Бромід 1-аліл-6,8-біс(4-метоксифеніл)-1*H*-імідазо[1,2-*a*]піридин-4-ію (3.36)

Отримано аналогічно сполуці **3.25**.

Вихід: 0.77 г (85 %). т.пл. 214–216 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 63.89, Н 5.15, Br 17.71, N 6.21. C₂₄H₂₃BrN₂O₂. М.м. 451.37.

Обраховано, %: С 63.86, Н 5.14, Br 17.70, N 6.21.

Мас-спектр: 373.2 ([M-Br]⁺, 100%), 375.2 (40%).

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (*J*, Гц): 9.38 (1H, с, Н-5), 8.50 (1H, с, Н-3), 8.23 (1H, с, Н-2), 8.07 (1H, с, Н-7), 7.81 (2H, д, ³*J* = 7.5, Н-2',6'), 7.54 (2H, д, ³*J* = 7.5, Н-2'',6''), 7.12 (4H, м, Н-3',5',3'',5''), 5.63 (1H, м, -CH=), 5.09 (1H, д, ³*J* = 10.0, =CH_AH_B), 4.78 (1H, д, ³*J* = 17.0, =CH_AH_B), 4.55 (2H, д, ³*J* = 4.0, NCH₂), 3.84 (3H, с, 4'''-OCH₃), 3.80 (3H, с, 4''-OCH₃)

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3008, 2974, 1608 (C=N), 1504, 1281, 1247 (C-O), 1029, 825, 724.

Бромід 1-(2-ціаноетил)-6,8-біс(4-метоксифеніл)-1*H*-імідазо[1,2-*a*]піридин-4-ію (3.37)

Отримано аналогічно сполуці **3.29**.

Вихід: 0.66 г (71 %). т.пл. 242–244 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 62.10, Н 4.78, Br 17.20, N 9.06. C₂₄H₂₂BrN₃O₂. М.м. 464.35.

Обраховано, %: С 62.08, Н 4.78, Br 17.21, N 9.05.

Мас-спектр: 331.2 ([M-(Br+CH₂CH₂CN)]⁺, 100%), 332.2 (30%).

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (*J*, Гц): 9.38 (1H, с, Н-5), 8.50 (1H, с, Н-3), 8.32 (1H, с, Н-2), 8.14 (1H, с, Н-7), 7.84 (2H, д, ³*J* = 8.5, Н-2', Н-6'), 7.63 (2H, д, ³*J* = 8.5, Н-2'', Н-6''), 7.19 (2H, д, ³*J* = 8.5, Н-3', Н-5'), 7.13 (2H, д, ³*J* = 8.5, Н-3'', Н-5''), 4.18 (2H, м, 1-CH₂), 3.87 (3H, с, 4'''-OCH₃), 3.84 (3H, с, 4''-OCH₃), 2.79 (2H, м, CH₂CN).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3036, 2840, 2252 (CN), 1611, 1508, 1290, 1256 (C-O), 1183, 1027, 836, 736.

Бромід 1-бензил-6,8-біс(4-метоксифеніл)-1*H*-імідазо[1,2-*a*]піридин-4-ію (3.38)

Отримано аналогічно сполуці **3.24**.

Вихід: 0.80 г (80 %). т.пл. 242–245 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 67.00, Н 4.99, Br 15.95, N 5.59. C₂₈H₂₅BrN₂O₂. М.м. 501.41.

Обраховано, %: С 67.07, Н 5.03, Br 15.94, N 5.59.

Мас-спектр: 423.2 ([M-Br]⁺, 100%).

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (*J*, Гц): 9.37 (1H, д, ⁴*J* = 1.0, H-5), 8.50 (1H, д, ³*J* = 1.5, H-3), 8.30 (1H, д, ³*J* = 1.5, H-2), 8.04 (1H, д, ⁴*J* = 1.0, H-7), 7.80 (2H, д, ³*J* = 8.5, H-2',6'), 7.36 (2H, д, ³*J* = 8.5, H-2'',6''), 7.21 (3H, м, H-3'''–5'''), 7.10 (2H, д, ³*J* = 8.5, H-3',5'), 6.98 (2H, д, ³*J* = 8.5, H-3'',5''), 6.68 (2H, д, ³*J* = 8.0, H-2''',6'''), 5.24 (2H, с, CH₂), 3.82 (6H, с, OCH₃).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3036, 2997, 1608 (C=N), 1508, 1250 (C–O), 1183, 1032 (C–O), 833, 716.

Бромід 2-хлоро-1-метил-6,8-біс(4-хлорофеніл)-1*H*-імідазо[1,2-*a*]піридин-4-ію (3.40)

Отримано аналогічно сполуці **3.25**.

Вихід: 0.70 г (75 %). т.пл. 262–263 °С (із AcOH).

Знайдено, %: С 51.21, Н 2.98, Br 17.06, Cl 22.71, N 6.00. C₂₀H₁₄BrCl₃N₂. М.м. 468.60. Обраховано, %: С 51.26, Н 3.01, Br 17.05, Cl 22.70, N 5.98.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (*J*, Гц): 9.43 (1H, с, H-5), 8.79 (1H, с, H-3), 8.28 (1H, с, H-7), 7.93 (2H, д, ³*J* = 8.0, H-2', H-6'), 7.64 (2H, д, ³*J* = 8.0, H-2'', H-6''), 7.56 (2H, д, ³*J* = 8.0, H-3', H-5'), 7.51 (2H, д, ³*J* = 8.0, H-3'', H-5''), 3.37 (3H, с, NCH₃).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3070, 1527, 1494, 1094, 828.

Бромід 1-етил-6,8-біс(4-хлорофеніл)-1*H*-імідазо[1,2-*a*]піридин-4-ію (3.41)

Отримано аналогічно сполуці **3.25**.

Вихід: 0.80 г (89 %). т.пл. 264–266 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 56.30, Н 3.81, Br 17.80, Cl 15.85, N 6.25. C₂₁H₁₇BrCl₂N₂. М.м. 448.18. Обраховано, %: С 56.28, Н 3.82, Br 17.83, Cl 15.82, N 6.25.

Мас-спектр: 369.0 ([M-Br]⁺, 100%), 367.0 (50%).

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (J, Гц): 9.46 (1H, с, Н-5), 8.48 (1H, с, Н-3), 8.35 (1H, с, Н-2), 8.17 (1H, с, Н-7), 7.91 (2H, д, ³J = 8.5, Н-2',6'), 7.74–7.67 (4H, м, Н-2'',3',5',6''), 7.63 (2H, д, ³J = 8.5, Н-3'',5''), 3.88 (2H, д.д., ³J = 7.0, NCH₂), 1.09 (3H, т, ³J = 7.0, СН₃)

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3030, 2980, 1524, 1490, 1295, 1090, 1012, 830.

Бромід 1-вініл-6,8-біс(4-хлорофеніл)-1H-імідазо[1,2-а]піридин-4-ію (3.42)

Отримано аналогічно сполуці 3.25.

Вихід: 0.74 г (83 %). т.пл. 299–301 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 56.50, Н 3.40, Br 17.91, Cl 15.92, N 6.27. C₂₁H₁₅BrCl₂N₂. М.м. 446.17. Обраховано, %: С 56.53, Н 3.39, Br 17.91, Cl 15.89, N 6.28.

Мас-спектр: 367.0 ([M-Br]⁺, 100%), 369.0 (70%).

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (J, Гц): 9.51 (1H, с, Н-5), 8.64 (1H, с, Н-3), 8.60 (1H, с, Н-2), 8.29 (1H, с, Н-7), 7.84 (2H, д, ³J = 8.0, Н-2',6'), 7.65 (6H, м, Н-2'',6'',3',5',3'',5''), 6.43 (1H, д. д, ³J = 15.0, ³J = 8.0, NCH=), 5.79 (1H, д, ³J = 15.0, =CH_AH_B), 5.20 (1H, д, ³J = 8.0, =CH_AH_B).

Бромід 1-аліл-6,8-біс(4-хлорофеніл)-1H-імідазо[1,2-а]піридин-4-ію (3.43)

Отримано аналогічно сполуці 3.24.

Вихід: 0.73 г (80 %). т.пл. 219–221 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 57.38, Н 3.70, Br 17.36, Cl 15.40, N 6.10. C₂₂H₁₇BrCl₂N₂. М.м. 460.19. Обраховано, %: С 57.42, Н 3.72, Br 17.36, Cl 15.41, N 6.09.

Мас-спектр: 381.0 ([M-Br]⁺, 100%), 383.0 (60%).

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (J, Гц): 9.47 (1H, с, Н-5), 8.49 (1H, с, Н-3), 8.25 (1H, с, Н-2), 8.20 (1H, с, Н-7), 7.91 (2H, д, ³J = 7.5, Н-2',6'), 7.64 (6H, м, Н-

2'',6'',3',5',3'',5''), 5.69 (1H, м, $-\text{CH}=\text{}$), 5.10 (1H, д, ${}^3J = 12.0$, $=\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$), 4.78 (1H, д, ${}^3J = 17.5$, $=\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$), 4.55 (2H, д, ${}^3J = 4.0$, NCH_2).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3025, 2980, 1524, 1490, 1289, 1090, 1012, 830.

Бромід 1-(2-ціаноетил)-6,8-біс(4-хлорофеніл)-1H-імідазо[1,2-а]піридин-4-ію (3.44)

Отримано аналогічно сполуці **3.29**.

Вихід: 0.66 г (79 %). т.пл. 303–304 °C (із AcOH).

Знайдено, %: C 55.89, H 3.40, Br 16.90, Cl 14.99, N 8.86. $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{BrCl}_2\text{N}_3$. М.м. 473.19. Обраховано, %: C 55.84, H 3.41, Br 16.89, Cl 14.98, N 8.88.

Мас-спектр: 339.0 ($[\text{M}-(\text{Br}+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})]^+$, 100%), 341.0 (70%).

Спектр ${}^1\text{H}$ -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 9.57 (1H, с, H-5), 8.58 (1H, с, H-3), 8.40 (1H, с, H-2), 8.26 (1H, с, H-7), 7.95 (2H, д, ${}^3J = 8.5$, H-2', H-6'), 7.77–7.71 (4H, м, H-3', H-5', H-2'', H-6''), 7.66 (2H, д, ${}^3J = 8.5$, H-3'', H-5''), 4.19 (2H, т, ${}^3J = 7.0$, $1-\text{CH}_2$), 2.85 (2H, т, ${}^3J = 7.0$, CH_2CN).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3064, 3025, 2975, 2252 (CN), 1491, 1452, 1290, 1091, 1012, 831, 741.

Бромід 1-бутил-6,8-біс(4-хлорофеніл)-1H-імідазо[1,2-а]піридин-4-ію (3.45)

Отримано аналогічно сполуці **3.24**.

Вихід: 0.78 г (82 %). т.пл. 214–216 °C (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: C 58.05, H 4.44, Br 16.80, Cl 14.90, N 5.88. $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{BrCl}_2\text{N}_2$. М.м. 476.24. Обраховано, %: C 58.01, H 4.44, Br 16.78, Cl 14.89, N 5.88.

Мас-спектр: 397.0 ($[\text{M}-\text{Br}]^+$, 100%), 399.0 (70%).

Спектр ${}^1\text{H}$ -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 9.46 (1H, с, H-5), 8.47 (1H, с, H-3), 8.33 (1H, с, H-2), 8.19 (1H, с, H-7), 7.91 (2H, д, ${}^3J = 8.5$, H-2',6'), 7.71 (4H, м, H-2'',3',5',6''), 7.63 (2H, д, ${}^3J = 8.5$, H-3'',5''), 3.87 (2H, т, ${}^3J = 7.5$, NCH_2), 1.39 (2H, кв, ${}^3J = 7.5$, NCH_2CH_2), 0.89 (2H, кв, ${}^3J = 7.5$, CH_2CH_3), 0.64 (3H, т, ${}^3J = 6.5$, CH_3).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3025, 2957, 1518, 1490, 1295, 1090, 1015, 830, 744.

Бромід 1-бензил-6,8-біс(4-хлорофеніл)-1*H*-імідазо[1,2-*a*]піридин-4-ію (3.46)

Отримано аналогічно сполуці 3.25.

Вихід: 0.78 г (77 %). т.пл. 239–241 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 61.17, Н 3.73, Br 15.66, Cl 13.93, N 5.50. C₂₆H₁₉BrCl₂N₂. М.м. 510.25. Обраховано, %: С 61.20, Н 3.75, Br 15.66, Cl 13.90, N 5.49.

Мас-спектр: 433.0 ([M-Br]⁺, 100%).

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (*J*, Гц): 9.57 (1H, д, ⁴*J* = 1.0, H-5), 8.58 (1H, с, H-3), 8.38 (1H, с, H-2), 8.15 (1H, д, ⁴*J* = 1.0, H-7), 7.91 (2H, д, ³*J* = 8.0, H-2',6'), 7.63 (2H, д, ³*J* = 8.0, H-3',5'), 7.43 (4H, м, H-2'',3'',5'',6''), 7.20 (3H, м, H-3'''–5'''), 6.64 (2H, м, H-2''',6'''), 5.28 (2H, с, CH₂).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3031, 1491, 1091, 828, 724.

Бромід 1-(2-оксо-2-фенілетил)-6,8-біс(4-хлорофеніл)-1*H*-імідазо[1,2-*a*]піридин-4-ію (3.47)

Отримано аналогічно сполуці 3.39.

Вихід: 0.88 г (82 %). т.пл. 170–172 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 60.20, Н 3.55, Br 14.85, Cl 13.18, N 5.20. C₂₇H₁₉BrCl₂N₂O. М.м. 538.26. Обраховано, %: С 60.25, Н 3.56, Br 14.84, Cl 13.17, N 5.20.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (*J*, Гц): 9.59 (1H, с, H-5), 8.60 (1H, с, H-3), 8.29 (1H, с, H-2), 8.24 (1H, с, H-7), 7.95 (2H, д, ³*J* = 8.0, H-2', H-6'), 7.74 (1H, т, ³*J* = 8.0, H-4'''), 7.67 (4H, м, H-3', H-5', H-2'', H-6''), 7.51 (2H, т, ³*J* = 8.0, H-3''', H-5'''), 7.46 (2H, д, ³*J* = 8.0, H-2'', H-6''), 7.28 (2H, д, ³*J* = 8.0, H-3'', H-5'')

Бромід 1-метил-6,8-біс(4-бромофеніл)-1*H*-імідазо[1,2-*a*]піридин-4-ію (3.48)

Отримано аналогічно сполуці 3.39.

Вихід: 0.89 г (85 %). т.пл. 317–319 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 45.87, Н 2.86, Br 45.81, N 5.38. C₂₀H₁₅Br₃N₂. М.м. 523.06.

Обраховано, %: С 45.92, Н 2.89, Br 45.83, N 5.36.

Мас-спектр: 444.8 ([M-Br]⁺, 100%), 442.8 (70%).

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 9.44 (1H, д, $^4J = 1.0$, H-5), 8.44 (1H, д, $^3J = 1.0$, H-3), 8.26 (1H, д, $^3J = 1.0$, H-3), 8.18 (1H, д, $^4J = 1.0$, H-7), 7.84 (2H, д, $^3J = 8.0$, H-2',6'), 7.79 (4H, м, H-3',5',2'',6''), 7.62 (2H, д, $^3J = 8.0$, H-3'',5''), 3.48 (3H, с, NCH_3).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3025, 2980, 1483, 1287, 1007, 828, 730, 713, 699.

Бромід 1-етил-6,8-біс(4-бромофеніл)-1H-імідазо[1,2-а]піридин-4-ію (3.49)

Отримано аналогічно сполучі 3.25.

Вихід: 0.84 г (78 %). т.пл. 268–270 °C (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 46.91, Н 3.17, Br 44.66, N 5.23. $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{Br}_3\text{N}_2$. М.м. 537.08.

Обраховано, %: С 46.96, Н 3.19, Br 44.63, N 5.22.

Мас-спектр: 458.8 ($[\text{M}-\text{Br}]^+$, 100%), 456.8 (70%).

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 9.48 (1H, д, $^4J = 1.5$, H-5), 8.50 (1H, с, H-3), 8.37 (1H, с, H-2), 8.17 (1H, д, $^4J = 1.5$, H-7), 7.83 (4H, м, H-2',6',2'',6''), 7.77 (2H, д, $^3J = 8.0$, H-3',5'), 7.65 (2H, д, $^3J = 8.0$, H-3'',5''), 3.88 (2H, кв, $^3J = 7.0$, NCH_2), 1.09 (3H, т, $^3J = 7.0$, CH_3).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3036, 1485, 1292, 1071, 1007, 839, 825, 814.

Бромід 1-вініл-6,8-біс(4-бромофеніл)-1H-імідазо[1,2-а]піридин-4-ію (3.50)

Отримано аналогічно сполучі 3.39.

Вихід: 0.88 г (83 %). т.пл. 326–328 °C (із AcOH).

Знайдено, %: С 47.11, Н 2.83, Br 44.82, N 5.25. $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{Br}_3\text{N}_2$. М.м. 535.07.

Обраховано, %: С 47.14, Н 2.83, Br 44.80, N 5.24.

Мас-спектр: 456.8 ($[\text{M}-\text{Br}]^+$, 100%), 458.0 (40%).

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 9.50 (1H, д, $^4J = 2.5$, H-5), 8.64 (1H, с, H-3), 8.59 (1H, с, H-2), 8.29 (1H, с, H-7), 7.86 (2H, м, H-2',6'), 7.79 (4H, м, H-3',5',2'',6''), 7.58 (2H, д, $^3J = 7.5$, H-3'',5''), 6.42 (1H, д, д, $^3J = 17.0$, $^3J = 8.0$, $\text{NCH}=\text{C}$), 5.79 (1H, д, $^3J = 17.0$, $=\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$), 5.20 (1H, д, $^3J = 8.0$, $=\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$).

Бромід 1-бензил-6,8-біс(4-бромофеніл)-1*H*-імідазо[1,2-*a*]піридин-4-ію (3.51)

Отримано аналогічно сполуці 3.39.

Вихід: 0.98 г (82 %). т.пл. 257–258 °С (із АсОН).

Знайдено, %: С 52.09, Н 3.18, Вг 40.05, N 4.70. C₂₆H₁₉Br₃N₂. М.м. 599.15.

Обраховано, %: С 52.12, Н 3.20, Вг 40.01, N 4.68.

Мас-спектр: 518.8 ([M-Br]⁺, 100%), 516.8 (80%), 522.0 (50%).

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (J, Гц): 9.54 (1H, с, Н-5), 8.56 (1H, д, ³J = 1.0, Н-3), 8.36 (1H, д, ³J = 1.0, Н-2), 8.15 (1H, с, Н-7), 7.84 (2H, д, ³J = 8.0, Н-2',6'), 7.77 (2H, д, ³J = 8.0, Н-3',5'), 7.59 (2H, д, ³J = 8.0, Н-2'',6''), 7.35 (2H, д, ³J = 8.0, Н-3'',5''), 7.19 (3H, м, Н-3'''–5'''), 6.64 (2H, м, Н-2'''',6'''), 5.27 (2H, с, СН₂).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3025, 2980, 1524, 1482, 1449, 1287, 1007, 828, 730, 713, 699.

Бромід 1-метил-6,8-ди-(2-тіеніл)-1*H*-імідазо[1,2-*a*]піридин-4-ію (3.54)

Отримано аналогічно сполуці 3.39.

Вихід: 0.69 г (92 %). т.пл. 344–347 °С (із АсОН).

Знайдено, %: Вг 21.20, N 7.45, S 17.03. C₁₆H₁₃BrN₂S₂. М.м. 377.34. Обраховано, %: Вг 21.18, N 7.42, S 17.00.

Мас-спектр: 299.2 ([M-Br]⁺, 100%).

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (J, Гц): 9.45 (1H, д, ³J = 1.7, Н-5), 8.49 (1H, д, ³J = 2.2, Н-3), 8.28 (1H, д, ³J = 2.2, Н-2), 8.26 (1H, д, ³J = 1.7, Н-7), 7.92 (1H, д, ³J = 5.2, Н-5''), 7.84 (1H, д, ³J = 3.7, Н-3'), 7.75 (1H, д, ³J = 5.0, Н-5'), 7.49 (1H, д, ³J = 3.5, Н-3'''), 7.30 (1H, дд, ³J = 3.5, ³J = 5.2, Н-4''), 7.23 (1H, дд, ³J = 3.7, ³J = 5.0, Н-4'), 3.54 (3H, с, NCH₃).

Спектр ¹³C-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.д.: 137.1 (С-8а), 136.9 (С-2'), 134.6 (С-7), 132.6 (С-2''), 132.3 (С-3''), 130.1 (С-5''), 129.6 (С-4'), 129.3 (С-2), 128.8 (С-5'), 128.2 (С-4''), 127.9 (С-3'), 125.5 (С-5), 124.2 (С-6), 120.95 (С-8), 115.9 (С-3), 37.4 (СН₃).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3036, 2986, 1541, 1301, 884, 850, 820, 733, 705.

Бромід 1-етил-6,8-ди-(2-тієніл)-1*H*-імідазо[1,2-*a*]піридин-4-ію (3.55)

Отримано аналогічно сполуці **3.25**.

Вихід: 0.69 г (88 %). т.пл. 238–241 °С (із AcOH).

Знайдено, %: Br 20.41, N 7.18, S 16.41. C₁₇H₁₅BrN₂S₂. М.м. 391.35. Обраховано, %: Br 20.42, N 7.16, S 16.39.

Мас-спектр: 313.2 ([M-Br]⁺, 100%).

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (*J*, Гц): 9.41 (1H, с, H-5), 8.49 (1H, д, ³*J* = 1.5, H-3), 8.34 (1H, д, ³*J* = 1.5, H-2), 8.25 (1H, с, H-7), 7.92 (1H, д, ³*J* = 4.0, H-5''), 7.83 (1H, м, H-3'), 7.74 (1H, д, ³*J* = 4.0, H-5'), 7.51 (1H, м, H-3''), 7.30 (1H, м, H-4''), 7.22 (1H, м, H-4'), 3.94 (2H, кв, ³*J* = 7.5, NCH₂), 1.60 (3H, т, ³*J* = 7.5, CH₃)

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3036, 2958, 1580, 1513, 1290, 1248, 887, 853, 758, 708.

Бромід 1-(2-ціаноетил)-6,8-ди-(2-тієніл)-1*H*-імідазо[1,2-*a*]піридин-4-ію (3.56)

Отримано аналогічно сполуці **3.29**.

Вихід: 0.53 г (63 %). т.пл. 239–241 °С (із AcOH).

Знайдено, %: Br 19.22, N 10.08, S 15.45. C₁₈H₁₄BrN₃S₂. М.м. 416.35. Обраховано, %: Br 19.19, N 10.09, S 15.40.

Мас-спектр: 283.2 ([M-(Br+CH₂CH₂CN)]⁺, 100%).

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (*J*, Гц): 9.46 (1H, с, H-5), 8.53 (1H, д, ³*J* = 1.5, H-3), 8.33 (2H, м, H-2, H-7), 7.97 (1H, м, H-5''), 7.86 (1H, с, H-3'), 7.78 (1H, м, H-5'), 7.56 (1H, с, H-3''), 7.33 (1H, м, H-4''), 7.25 (1H, м, H-4'), 4.22 (2H, т, ³*J* = 6.5, -CH₂CN), 2.91 (2H, т, ³*J* = 6.5, NCH₂-).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3081, 3048, 2963, 2902, 2247 (CN), 1538, 1510, 1290, 1248, 850, 733, 713, 699.

Кристалографічні дані: Кристали **3.56** моноклінні, C₁₈H₁₄BrN₃S₂, при 293 К, *a* = 16.4323(3) Å, *b* = 14.8654(3) Å, *c* = 7.3236(2) Å, α = 90°, β = 92.853(2)°, γ = 90°, *V* = 1786.74(7) Å³, *M_r* = 416.35, *Z* = 4, просторова група P2₁/с, *d*_{вир} = 1.548 мг/м³, μ(МоК_α) = 2.538 мм⁻¹, F(000) = 840. Параметри елементарної комірки і інтенсивності 25680 відбиттів (5173 незалежних, R_{int} = 0.0423) виміряні на

дифрактометрі «Xcalibur 3» (MoK_α випромінення, CCD-детектор, графітовий монохроматор, ω-сканування, $2\theta_{\text{макс}} = 60^\circ$). Структура розшифрована прямим методом по комплексу програм SHELX-97. Положення атомів водню виявленні із різницевого синтезу електронної густини і уточнені по моделі «наїзника» з $U_{\text{ізо}} = 1.2U_{\text{екв}}$ неводневого атома, зв'язаного с даним водневим. Структура уточнена по F^2 повноматричним МНК в анізотропному наближенні для не водневих атомів до $wR_2 = 0.0637$ по 5153 відбиттів ($R_1 = 0.036$ по 2993 відбиттям с $F > 4\sigma(F)$, $S = 0.86$). Реєстраційний номер в Кембриджському банку структурних даних – CCDC 740757.

Бромід 1-бензил-6,8-ди-(2-тієніл)-1*H*-імідазо[1,2-*a*]піридин-4-ію (3.57)

Отримано аналогічно сполуці **3.39**.

Вихід: 0.77 г (85 %). т.пл. 233–235 °С (із АсОН).

Знайдено, %: Br 17.64, N 6.18, S 14.13. C₂₂H₁₇BrN₂S₂.М.м. 453.42. Обраховано, %: Br 17.62, N 6.18, S 14.14.

Мас-спектр: 375.2 ([M-Br]⁺, 100%).

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (*J*, Гц): 9.48 (1H, с, Н-5), 8.57 (1H, д, ³*J* = 1.5, Н-3), 8.31 (1H, д, ³*J* = 1.5, Н-2), 8.24 (1H, с, Н-7), 7.83 (1H, м, Н-3'), 7.80 (1H, д, ³*J* = 4.0, Н-5''), 7.75 (1H, д, ³*J* = 4.0, Н-5'''), 7.30 (1H, м, Н-3''), 7.24 (4H, м, Н-4', Н-4'', Н-3''', Н-5'''), 7.18 (1H, м, Н-4'''), 6.80 (2H, м, Н-2''', Н-6'''), 5.31 (2H, с, NCH₂).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3042, 1536, 1505, 1446, 1273, 1242, 733, 719, 705.

Бромід 1-вініл-6,8-ди-(2-тієніл)-1*H*-імідазо[1,2-*a*]піридин-4-ію (3.58)

Отримано аналогічно сполуці **3.39**.

Вихід: 0.70 г (90 %). т.пл. 288–291 °С (із АсОН).

Знайдено, %: Br 20.55, N 7.22, S 16.45. C₁₇H₁₃BrN₂S₂.М.м. 389.33. Обраховано, %: Br 20.52, N 7.20, S 16.47.

Мас-спектр: 311.2 ([M-Br]⁺, 100%).

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 9.43 (1H, с, H-5), 8.63 (1H, с, H-3), 8.57 (1H, с, H-2), 8.37 (1H, с, H-7), 7.93 (1H, д, $^3J = 5.0$, H-5''), 7.87 (1H, м, H-3'), 7.77 (1H, д, $^3J = 5.0$, H-5'), 7.42 (1H, м, H-3''), 7.30 (1H, м, H-4''), 7.24 (1H, м, H-4'), 6.43 (1H, дд, $^3J = 15.5$, $^3J = 8.5$, NCH=), 5.79 (1H, д, $^3J = 15.5$, =CH_AH_B), 5.19 (1H, д, $^3J = 8.5$, =CH_AH_B).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3036, 2975, 1653 (C=C), 1533, 1505, 1284, 1245, 951, 730, 702.

Бромід 1,6,8-триметил-1*H*-імідазо[1,2-*a*]піридин-4-ію (3.60)

Отримано аналогічно сполуці 3.59.

Вихід: 0.61 г (63 %). т.пл. 216–218 °C (із EtOH).

Знайдено, %: C 49.75, H 5.41, Br 33.10, N 11.65. C₁₀H₁₃BrN₂.М.м. 241.12.

Обраховано, %: C 49.81, H 5.43, Br 33.14, N 11.62.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 8.63 (1H, с, H-5), 8.31 (1H, с, H-3), 8.17 (1H, с, H-2), 7.64 (1H, с, H-7), 4.26 (3H, с, 1-CH₃), 2.80 (3H, с, 6-CH₃), 2.35 (3H, с, 8-CH₃).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3062, 3002, 1526, 1459, 1311, 1103, 860, 742.

Бромід 1-бензил-6,8-диметил-1*H*-імідазо[1,2-*a*]піридин-4-ію (3.61)

Отримано аналогічно сполуці 3.59.

Вихід: 0.72 г (57 %). т.пл. 204–206 °C (із EtOH).

Знайдено, %: C 60.61, H 5.42, Br 25.15, N 8.82. C₁₆H₁₇BrN₂.М.м. 317.22.

Обраховано, %: C 60.58, H 5.40, Br 25.19, N 8.83.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 8.74 (1H, с, H-5), 8.45 (1H, с, H-3), 8.29 (1H, с, H-2), 7.68 (1H, с, H-7), 7.39 (2H, м, H-3', H-5'), 7.36 (1H, м, H-4'), 7.12 (2H, д, $^3J = 7.5$, H-2', H-6'), 5.93 (2H, с, 1-CH₂), 2.57 (3H, с, 6-CH₃), 2.38 (3H, с, 8-CH₃).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3053, 3001, 1632, 1515, 1452, 1415, 1281, 1198, 775, 736, 703.

Бромід 1-бензил-6,8-дитрет-бутил-1*H*-імідазо[1,2-*a*]піридин-4-ію (3.63)

Отримано аналогічно сполуці 3.59.

Вихід: 0.68 г (85 %). т.пл. 210–212 °С (із MeOH).

Знайдено, %: С 65.80, Н 7.29, Br 19.95, N 7.00. C₂₂H₂₉BrN₂.М.м. 401.38.

Обраховано, %: С 65.83, Н 7.28, Br 19.91, N 6.98.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (J, Гц): 8.92 (1H, с, Н-5), 8.51 (1H, с, Н-3), 8.03 (1H, с, Н-2), 7.95 (1H, с, Н-7), 7.39 (3H, м, Н-3'-Н-5'), 7.07 (2H, д, ³J = 7.5, Н-2', Н-6'), 6.03 (2H, с, 1-CH₂), 1.53 (9H, с, 6-C(CH₃)₃), 1.41 (9H, с, 8-C(CH₃)₃)

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3059, 2964, 2874, 1499, 1452, 1376, 1368, 1295, 1175, 881, 755, 733.

Бромід 6,8-дитрет-бутил-8-гідрокси-1-метил-7,8-дигідро-1*H*-імідазо[1,2-*a*]піридин-4-ію (3.65)

Розчиняють 1.03 г (3.00 ммоль) солі 2.48 в 30 мл As₂O і нагрівають 30 хв. при 50 °С. Розчинник упарюють у вакуумі і одержують олієподібний залишок, що містить 78% продукту 3.65, 20% вихідної солі 2.48 і < 10% броміду імідазо[1,2-*a*]піридинію 3.62. Суміш приводить до продукту 3.62 за методикою одержання сполуки 3.59.

Вихід: 0.79 г (81 %).

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (J, Гц): 7.85 (1H, д, ³J = 1.0, Н-3), 7.76 (1H, д, ³J = 1.0, Н-2), 6.97 (1H, с, Н-5), 4.06 (3H, с, 1-CH₃), 4.00 (уш. 8-OH + H₂O), 2.92 (1H, д, ²J = 15.0, Н_A-7), 2.83 (1H, д, ²J = 15.0, Н_A-7), 1.14 (9H, с, 8-C(CH₃)₃), 0.93 (9H, с, 6-C(CH₃)₃).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3227 (ОН).

Бромід 5-метил-2,4-дифеніл-5*H*-піридо[1,2-*a*]бензімідазол-10-ію (3.66)

Отримано аналогічно сполуці 3.25.

Вихід: 0.66 г (79%). т.пл. 292–294 °С (із CH₃CN).

Знайдено, %: С 69.37, Н 4.56, Br 19.26, N 6.75. $C_{24}H_{19}BrN_2$. М.м. 415.32.

Обраховано, %: С 69.41, Н 4.61, Br 19.24, N 6.74.

Мас-спектр: 337.2 ($[M-Br]^+$, 100%), 339.2 (40%).

Спектр 1H -ЯМР (ДМСО- d_6), □, м.ч., (J , Гц): 10.13 (1H, с, Н-1), 9.05 (1H, д, $^3J = 8.0$, Н-9), 8.41 (1H, с, Н-3), 8.13 (1H, д, $^3J = 8.0$, Н-6), 8.04 (2H, д, $^3J = 8.0$, Н-2',6'), 7.91 (1H, т, $^3J = 8.0$, Н-7), 7.79 (1H, т, $^3J = 8.0$, Н-8), 7.73 (2H, м, Н-2'',6''), 7.64 (3H, м, Н-3''-5''), 7.58 (2H, т, $^3J = 8.0$, Н-3',5'), 7.51 (1H, т, $^3J = 8.0$, Н-4'), 3.65 (3H, с, CH_3).

ІЧ спектр, (KBr), □, cm^{-1} : 1620 ($C=N$)⁺, 1530, 1490, 770, 700.

Бромід 5-етил-2,4-дифеніл-5H-піридо[1,2-*a*]бензімідазол-10-ію (3.67)

Отримано аналогічно сполуці **3.24**.

Вихід: 0.62 г (72%). т.пл. 310–311 °С (із CH_3CN).

Знайдено, %: С 69.89, Н 4.91, Br 18.60, N 6.54. $C_{25}H_{21}BrN_2$. М.м. 429.35.

Обраховано, %: С 69.94, Н 4.93, Br 18.61, N 6.52.

Мас-спектр: 351.2 ($[M-Br]^+$, 100%), 321.0 (20%).

Спектр 1H -ЯМР (ДМСО- d_6), □, м.ч., (J , Гц): 10.07 (1H, с, Н-1), 9.01 (1H, д, $^3J = 8.0$, Н-9), 8.46 (1H, с, Н-3), 8.15 (1H, д, $^3J = 8.0$, Н-6), 8.07 (2H, д, $^3J = 8.0$, Н-2',6'), 7.91 (1H, т, $^3J = 8.0$, Н-7), 7.80 (1H, т, $^3J = 8.0$, Н-8), 7.75 (2H, м, Н-2'',6''), 7.66 (3H, м, Н-3''-5''), 7.57 (2H, т, $^3J = 8.0$, Н-3',5'), 7.50 (1H, т, $^3J = 8.0$, Н-4'), 4.11 (2H, кв, $^3J = 6.8$, CH_2), 1.06 (3H, т, $^3J = 6.8$, CH_3).

Спектр ^{13}C -ЯМР (ДМСО- d_6), □, м.ч.: 140.0 (C-4a), 139.5 (C-3), 134.42 (C-1', C-1'), 133.39 (C-5a), 130.52 (C-4'), 130.48 (C-7), 130.33 (C-2', C-6'), 129.96 (C-3', C-5'), 129.83 (C-4'), 129.57 (C-2), 129.45 (C-3', C-5'), 128.15 (C-2', C-6'), 127.46 (C-9a), 127.06 (C-4), 126.53 (C-1), 125.67 (C-8), 115.6 (C-9), 113.4 (C-6), 41.42 (CH_2), 14.51 (CH_3).

ІЧ спектр, (KBr), □, cm^{-1} : 1620 ($C=N$)⁺, 1500, 1480, 780, 700.

Бромід 5-(2-ціаноетил)-2,4-дифеніл-5H-піридо[1,2-а]бензімідазол-10-ію (3.68)

Отримано аналогічно сполуці **3.25**.

Вихід: 0.76 г (84%). т.пл. 274–276 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 68.70, Н 4.46, Br 17.60, N 9.25. C₂₆H₂₀BrN₃. М.м. 454.36.

Обраховано, %: С 68.73, Н 4.44, Br 17.59, N 9.25.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (*J*, Гц): 10.08 (1H, с, Н-1), 8.96 (1H, д, ³*J* = 8.0, Н-9), 8.54 (1H, с, Н-3), 8.28 (1H, д, ³*J* = 8.0, Н-6), 8.07 (2H, д, ³*J* = 7.5, Н-2',6'), 7.94 (1H, т, ³*J* = 8.0, Н-7), 7.83 (1H, т, ³*J* = 8.0, Н-8), 7.75 (2H, м, Н-2'',6''), 7.69 (3H, м, Н-3''–5''), 7.61 (2H, т, ³*J* = 7.5, Н-3',5'), 7.53 (1H, т, ³*J* = 7.5, Н-4'), 4.41 (2H, т, ³*J* = 7.0, –CH₂CN), 2.77 (2H, т, ³*J* = 7.0, NCH₂–).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3019, 2247 (CN), 1524, 1502, 1477, 766, 752, 705.

Бромід 5-бензил-2,4-дифеніл-5H-піридо[1,2-а]бензімідазол-10-ію (3.69)

Розчиняють 0.25 г (11.0 ммоль) Na в 15 мл MeOH. До розчину MeONa додають при перемішуванні 2.5 ммоль солі **2.54**. Продовжують перемішування 1.5 год. при 25-30 °С. Відфільтровують осад, промивають водою, 2-пропанолом. Вихід: 0.55 г(45%).

Отримано аналогічно сполуці **3.25**.

Вихід: 0.87 г (89%). т.пл. 235–237 °С (із AcOH).

Знайдено, %: С 73.25, Н 4.69, Br 16.25, N 5.72. C₃₀H₂₃BrN₂. М.м. 491.42.

Обраховано, %: С 73.32, Н 4.72, Br 16.26, N 5.70.

Мас-спектр: 413.2 ([M-Br]⁺, 100%).

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (*J*, Гц): 10.12 (1H, с, Н-1), 9.01 (1H, д, ³*J* = 8.0, Н-9), 8.48 (1H, с, Н-3), 8.07 (2H, д, ³*J* = 8.0, Н-2',6'), 7.90 (1H, д, ³*J* = 8.0, Н-6), 7.83 (2H, м, Н-7,8), 7.61 (2H, т, ³*J* = 8.0, Н-3',5'), 7.54 (4H, м, Н-4',2'',4'',6''), 7.42 (2H, т, ³*J* = 8.5, Н-3''–5''), 7.22 (3H, м, Н-3'''–5'''), 6.82 (2H, м, Н-2''',6'''), 5.44 (2H, с, CH₂).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3042, 1518, 1494, 1480, 1441, 761, 705.

Бромід 2,4,5-трифеніл-5*H*-піридо[1,2-*a*]бензімідазол-10-ію (3.70)

Отримано аналогічно сполуці **3.69**. Вихід: 0.68 г(57%).

Отримано аналогічно сполуці **3.25**.

Вихід: 0.79 г (83%). т.пл. 361–362 °С (із AcOH).

Знайдено, %: С 72.91, Н 4.45, Br 16.75, N 5.88. C₂₉H₂₁BrN₂. М.м. 477.39.

Обраховано, %: С 72.96, Н 4.43, Br 16.74, N 5.87.

Мас-спектр: 399.2 ([M-Br]⁺, 100%).

Спектр ¹H-ЯМР (DMCO-d₆), □, м.ч., (*J*, Гц): 10.17 (1H, с, Н-1), 9.06 (1H, д, ³*J* = 8.0, Н-9), 8.56 (1H, с, Н-3), 8.11 (2H, д, ³*J* = 8.0, Н-2',6'), 7.86 (2H, м, Н-7,8), 7.62 (2H, м, Н-3',5'), 7.56 (1H, м, Н-4'), 7.50 (1H, м, Н-6), 7.36 (3H, м, Н-2'',6'',4''), 7.27 (4H, м, Н-2'',6'',3'',5''), 7.19 (1H, м, Н-4''), 7.09 (2H, м, Н-3'',5'').

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 1500, 1475, 1375, 750.

Бромід 5-метил-2,4-біс(4-метоксифеніл)-5*H*-піридо[1,2-*a*]бензімідазол-10-ію (3.71)

Отримано аналогічно сполуці **3.25**.

Вихід: 0.86 г (91%). т.пл. 268–271 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 65.65, Н 4.85, Br 16.83, N 5.90. C₂₆H₂₃BrN₂O₂. М.м. 475.37.

Обраховано, %: С 65.69, Н 4.88, Br 16.81, N 5.89.

Мас-спектр: 397.2 ([M-Br]⁺, 100%).

Спектр ¹H-ЯМР (DMCO-d₆), □, м.ч., (*J*, Гц): 9.90 (1H, с, Н-1), 8.90 (1H, д, ³*J* = 8.0, Н-9), 8.40 (1H, с, Н-3), 8.09 (1H, д, ³*J* = 8.0, Н-6), 8.00 (2H, д, ³*J* = 8.0, Н-2',6'), 7.90 (1H, м, Н-7), 7.79 (1H, м, Н-8), 7.64 (2H, д, ³*J* = 8.0, Н-2'',6''), 7.19 (2H, д, ³*J* = 8.0, Н-3'',5''), 7.14 (2H, д, ³*J* = 8.0, Н-3',5'), 3.87 (3H, с, 4''-OCH₃), 3.84 (3H, с, 4''-OCH₃), 3.59 (3H, с, NCH₃).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3008, 2964, 1611 (C=N), 1510, 1248 (C–O), 1192, 1029 (C–O), 848, 766.

Бромід 5-(2-ціаноетил)-2,4-біс(4-метоксифеніл)-5H-піридо[1,2-*a*]бензімідазол-10-ію (3.72)

Отримано аналогічно сполуці **3.39**.

Вихід: 0.89 г (87%). т.пл. 210–212 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 65.40, Н 4.71, Br 15.50, N 8.17. $C_{28}H_{24}BrN_3O_2$. М.м. 514.41.

Обраховано, %: С 65.38, Н 4.70, Br 15.53, N 8.17.

Спектр 1H -ЯМР (ДМСО- d_6), □, м.ч., (*J*, Гц): 10.00 (1H, с, Н-1), 8.97 (1H, д, $^3J = 8.0$, Н-9), 8.47 (1H, с, Н-3), 8.28 (1H, д, $^3J = 8.0$, Н-6), 8.05 (2H, д, $^3J = 9.0$, Н-2', Н-6'), 7.95 (1H, т, $^3J = 8.0$, Н-7), 7.83 (1H, т, $^3J = 8.0$, Н-8), 7.69 (2H, д, $^3J = 9.0$, Н-2'', Н-6''), 7.24 (2H, д, $^3J = 9.0$, Н-3', Н-5'), 7.17 (2H, д, $^3J = 9.0$, Н-3'', Н-5''), 4.48 (2H, м, 5-CH₂), 3.89 (3H, с, 2-OCH₃), 3.86 (3H, с, 4-OCH₃), 2.81 (2H, м, CH₂CN).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 2913, 2706, 2258 (CN), 1608, 1508, 1248 (C-O), 1102 (C-O), 831, 769.

Бромід 5-бензил-2,4-біс(4-метоксифеніл)-5H-піридо[1,2-*a*]бензімідазол-10-ію (3.73)

Отримано аналогічно сполуці **3.25**.

Вихід: 0.90 г (82%). т.пл. 251–253 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 69.64, Н 4.91, Br 14.50, N 5.10. $C_{32}H_{27}BrN_2O_2$. М.м. 551.47.

Обраховано, %: С 69.69, Н 4.93, Br 14.49, N 5.08.

Мас-спектр: 473.2 ([M-Br]⁺, 100%).

Спектр 1H -ЯМР (ДМСО- d_6), □, м.ч., (*J*, Гц): 9.99 (1H, с, Н-1), 8.96 (1H, д, $^3J = 8.0$, Н-9), 8.40 (1H, с, Н-3), 8.01 (2H, д, $^3J = 8.5$, Н-2', 6'), 7.90 (1H, д, $^3J = 8.0$, Н-6), 7.84 (1H, т, $^3J = 8.0$, Н-7), 7.81 (1H, т, $^3J = 8.0$, Н-8), 7.43 (2H, д, $^3J = 8.5$, Н-3', 5'), 7.19 (3H, м, Н-3'''–5'''), 7.15 (2H, д, $^3J = 8.5$, Н-2'', 6''), 6.97 (2H, д, $^3J = 8.5$, Н-3'', 5''), 6.84 (2H, д, $^3J = 8.0$, Н-2''', 6'''), 5.47 (2H, с, CH₂), 3.85 (3H, с, 4'''-OCH₃), 3.81 (3H, с, 4''-OCH₃).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3030, 1608 (C=N), 1505, 1477, 1253 (C-O), 1186, 1027 (C-O), 839, 755, 699.

Бромід 5-метил-2,4-біс(4-хлорофеніл)-5H-піридо[1,2-а]бензімідазол-10-ію (3.74)

Отримано аналогічно сполуці **3.62**. Після охолодження осад відфільтровують, розчинник упарюють, додають ацетон та відфільтровують осад.

Вихід: 0.85 г (88%). т.пл. 305–307 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 59.50, Н 3.50, Br 16.51, Cl 14.64, N 5.80. $C_{24}H_{17}BrCl_2N_2$. М.м. 484.21. Обраховано, %: С 59.53, Н 3.54, Br 16.50, Cl 14.64, N 5.79.

Мас-спектр: 405.2 ($[M-Br]^+$, 100%), 406.0 (70%).

Спектр 1H -ЯМР (ДМСО- d_6), □, м.ч., (*J*, Гц): 10.07 (1H, д, $^4J = 1.0$, Н-1), 8.93 (1H, д, $^3J = 8.0$, Н-9), 8.53 (1H, д, $^4J = 1.0$, Н-3), 8.12 (3H, м, Н-6,2',6'), 7.93 (1H, т, $^3J = 8.0$, Н-7), 7.81 (1H, т, $^3J = 8.0$, Н-8), 7.74 (4H, м, Н-2'',3'',5'',6''), 7.67 (2H, д, $^3J = 8.0$, Н-3',5'), 3.60 (3H, с, NCH₃).

ІЧ спектр, (KBr), □, cm^{-1} : 3014, 1527, 1494, 1480, 1091, 833, 758.

Бромід 5-етил-2,4-біс(4-хлорофеніл)-5H-піридо[1,2-а]бензімідазол-10-ію (3.75)

Отримано аналогічно сполуці **3.25**.

Вихід: 0.80 г (81%). т.пл. 299–301 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 60.30, Н 3.85, Br 16.00, Cl 14.24, N 5.61. $C_{25}H_{19}BrCl_2N_2$. М.м. 498.24. Обраховано, %: С 60.27, Н 3.84, Br 16.04, Cl 14.23, N 5.62.

Мас-спектр: 419.2 ($[M-Br]^+$, 100%), 420.0 (80%).

Спектр 1H -ЯМР (ДМСО- d_6), □, м.ч., (*J*, Гц): 10.07 (1H, д, $^4J = 1.5$, Н-1), 8.93 (1H, д, $^3J = 8.0$, Н-9), 8.51 (1H, д, $^4J = 1.0$, Н-3), 8.16 (1H, д, $^3J = 8.5$, Н-6), 8.10 (2H, д, $^3J = 8.5$, Н-2',6'), 7.91 (1H, т, $^3J = 8.0$, Н-7), 7.82 (1H, т, $^3J = 8.0$, Н-8), 7.75 (4H, м, Н-2'',3'',5'',6''), 7.68 (2H, д, $^3J = 8.5$, Н-3',5'), 4.14 (2H, кв, $^3J = 6.8$, CH₂), 1.09 (3H, т, $^3J = 6.8$, CH₃).

ІЧ спектр, (KBr), □, cm^{-1} : 3014, 2969, 1518, 1493, 1088, 830, 760.

Бромід 2,4-біс(4-хлорофеніл)-5-(2-ціаноетил)-5H-піридо[1,2-а]бензімідазол-10-ію (3.76)

Отримано аналогічно сполуці **3.39**.

Вихід: 0.87 г (83%). т.пл. 360–362 °С (із AcOH).

Знайдено, %: С 59.70, Н 3.47, Br 15.25, Cl 13.55, N 8.01. C₂₆H₁₈BrCl₂N₃. М.м. 523.25. Обраховано, %: С 59.68, Н 3.47, Br 15.27, Cl 13.55, N 8.03.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (J, Гц): 10.12 (1H, с, Н-1), 8.94 (1H, д, ³J = 8.0, Н-9), 8.59 (1H, с, Н-3), 8.32 (1H, д, ³J = 8.0, Н-6), 8.13 (2H, д, ³J = 8.5, Н-2', Н-6'), 7.97 (1H, т, ³J = 8.0, Н-7), 7.87 (1H, т, ³J = 8.0, Н-8), 7.78 (4H, м, Н-3', Н-5', Н-2'', Н-6''), 7.71 (2H, д, ³J = 8.0, Н-3'', Н-5''), 4.47 (2H, т, ³J = 7.0, 1-CH₂), 2.82 (2H, т, ³J = 7.0, CH₂CN).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3018, 2253 (CN), 1631, 1517, 1492, 1479, 1087, 827, 774.

Бромід 5-бензил-2,4-біс(4-хлорофеніл)-5H-піридо[1,2-а]бензімідазол-10-ію (3.77)

Отримано аналогічно сполуці **3.24**.

Вихід: 0.97 г (87%). т.пл. 264–266 °С (із AcOH).

Знайдено, %: С 64.27, Н 3.75, Br 14.28, Cl 12.66, N 5.01. C₃₀H₂₁BrCl₂N₂. М.м. 560.31. Обраховано, %: С 64.31, Н 3.78, Br 14.26, Cl 12.65, N 5.00.

Мас-спектр: 481.2 ([M-Br]⁺, 100%), 483.2 (50%).

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (J, Гц): 10.15 (1H, с, Н-1), 8.98 (1H, д, ³J = 8.0, Н-9), 8.52 (1H, с, Н-3), 8.11 (2H, д, ³J = 8.0, Н-2', 6'), 7.96 (1H, д, ³J = 8.0, Н-6), 7.85 (2H, м, Н-7, 8), 7.69 (2H, д, ³J = 8.0, Н-3', 5'), 7.47 (4H, м, Н-2'', 3'', 5'', 6''), 7.19 (3H, м, Н-3''', 5'''), 6.80 (2H, д, ³J = 8.0, Н-2''', 6'''), 5.48 (2H, с, CH₂).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3025, 1477, 1457, 1088, 867, 831, 758.

Бромід 5-феніл-2,4-біс(4-хлорофеніл)-5H-піридо[1,2-а]бензімідазол-10-ію (3.78)

Отримано аналогічно сполуці **3.25**.

Вихід: 0.86 г (79%). т.пл. 352–354 °С (із AcOH).

Знайдено, %: С 63.70, Н 3.50, Br 14.61, Cl 13.00, N 5.15. $C_{29}H_{19}BrCl_2N_2$. М.м. 549.28. Обраховано, %: С 63.76, Н 3.51, Br 14.63, Cl 12.98, N 5.13.

Мас-спектр: 467.2 ($[M-Br]^+$, 100%), 468.0 (50%).

Спектр 1H -ЯМР (ДМСО- d_6), □, м.ч., (J , Гц): 10.19 (1H, с, Н-1), 9.02 (1H, д, $^3J = 8.0$, Н-9), 8.61 (1H, с, Н-3), 8.16 (2H, д, $^3J = 8.0$, Н-2',6'), 7.87 (2H, м, Н-7,8), 7.71 (2H, д, $^3J = 8.0$, Н-3',5'), 7.52 (1H, д, $^3J = 8.0$, Н-6), 7.43 (1H, т, $^3J = 8.0$, Н-4'''), 7.35 (4H, м, Н-2''',3''',5''',6'''), 7.26 (2H, д, $^3J = 8.0$, Н-2'',6''), 7.15 (2H, д, $^3J = 8.0$, Н-3'',5'').

ІЧ спектр, (KBr), □, cm^{-1} : 1640 (C=N), 1500, 1475, 1090, 821, 750.

Бромід 5-метил-2,4-біс(4-бромофеніл)-5H-піридо[1,2-а]бензімідазол-10-ію (3.79)

Отримано аналогічно сполуці **3.25**.

Вихід: 1.04 г (91%). т.пл. 289–291 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 50.28, Н 2.97, Br 41.85, N 4.90. $C_{24}H_{17}Br_3N_2$. М.м. 573.12. Обраховано, %: С 50.30, Н 2.99, Br 41.83, N 4.89.

Мас-спектр: 492.8 ($[M-Br]^+$, 100%), 496.8 (50%).

Спектр 1H -ЯМР (ДМСО- d_6), □, м.ч., (J , Гц): 10.04 (1H, с, Н-1), 8.89 (1H, д, $^3J = 8.0$, Н-9), 8.53 (1H, с, Н-3), 8.13 (1H, д, $^3J = 8.0$, Н-6), 8.03 (2H, д, $^3J = 8.0$, Н-2',6'), 7.93 (1H, т, $^3J = 8.0$, Н-7), 7.82 (5H, м, Н-8,2'',3'',5'',6''), 7.68 (2H, д, $^3J = 8.0$, Н-3',5'), 3.60 (3H, с, NCH₃).

ІЧ спектр, (KBr), □, cm^{-1} : 2997, 1527, 1491, 1477, 1074, 1007, 839, 755.

Бромід 5-бензил-2,4-біс(4-бромофеніл)-5H-піридо[1,2-а]бензімідазол-10-ію (3.80)

Отримано аналогічно сполуці **3.25**.

Вихід: 1.11 г (86%). т.пл. 252–254 °С (із AcOH).

Знайдено, %: С 55.45, Н 3.24, Br 36.91, N 4.33. $C_{30}H_{21}Br_3N_2$. М.м. 649.21.

Обраховано, %: С 55.50, Н 3.26, Br 36.92, N 4.31.

Мас-спектр: 570.8 ($[M-Br]^+$, 100%), 572.8 (50%).

Спектр 1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 10.15 (1H, с, Н-1), 8.98 (1H, д, $^3J = 8.0$, Н-9), 8.51 (1H, с, Н-3), 8.04 (2H, д, $^3J = 8.0$, Н-2',6'), 7.97 (1H, д, $^3J = 8.0$, Н-6), 7.84 (4H, м, Н-7,8,3',5'), 7.59 (2H, д, $^3J = 8.0$, Н-2'',6''), 7.41 (2H, д, $^3J = 8.0$, Н-3'',5''), 7.20 (3H, м, Н-3'''-5'''), 6.80 (2H, д, $^3J = 8.0$, Н-2''',6'''), 5.49 (2H, с, CH_2).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3025, 1516, 1477, 1068, 1010, 831, 755.

Бромід 4-гідрокси-5-метил-2,4-дифеніл-4,5-дигідро-1H-піридо[1,2-*a*]бензімідазол-10-ію (3.81)

Отримано аналогічно сполуці 3.24.

Вихід: 0.71 г (82%). т.пл. 287–289 °С (із CH_3CN).

Знайдено, %: С 66.46, Н 4.86, Br 18.47, N 6.47. $C_{24}H_{21}BrN_2O$. М.м. 433.34.

Обраховано, %: С 66.52, Н 4.88, Br 18.44, N 6.46.

Мас-спектр: 337.2 ($[M-Br-OH]^+$, 100%), 338.2 (40%), 353.0 ($[M-Br]^+$, 60%).

Спектр 1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 8.32 (1H, д, $^3J = 8.0$, 9-Н), 8.03 (1H, д, $^3J = 8.0$, 6-Н), 7.80–7.74 (5H, м, 7-Н, 8-Н, 2'-Н, 6'-Н, ОН), 7.54 (2H, д, $^3J = 7.5$, 2'-Н, 6'-Н), 7.49–7.39 (6H, м, 3'-Н–5'-Н, 3'-Н–5'-Н), 6.45 (1H, с, 3-Н), 5.81 (2H, дд, $^2J = 16.0$, CH_2), 3.77 (3H, с, CH_3).

Спектр ^{13}C -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч.: 149.28 (С-4a), 140.9 (С-1'), 135.56 (С-1'), 132.53 (С-5a), 130.72 (С-9a), 129.88, 129.73 (2С), 129.6 (2С), 129.4, 129.3 (С-2), 128.09 (С-7), 127.45 (С-8), 126.48 (2С), 126.2 (2С), 125.84 (С-3), 115.0 (С-9), 114.0 (С-6), 69.51 (С-4), 46.11 (С-1), 33.06 (CH_3).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3400 (ОН), 1550, 1450, 1060, 760.

Бромід 5-(2-ціаноетил)-4-гідрокси-2,4-дифеніл-4,5-дигідро-1H-піридо[1,2-*a*]бензімідазол-10-ію (3.82)

Отримано аналогічно сполуці 3.24.

Вихід: 0.60 г (73%). т.пл. 228–231 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 66.15, Н 4.92, Br 16.95, N 8.90. $C_{26}H_{22}BrN_3O$. М.м. 472.37.

Обраховано, %: С 66.11, Н 4.69, Br 16.92, N 8.90.

Мас-спектр: 321.2 ($[M-(Br+OH+CH_2CH_2CN)]^+$, 100%), 339.2 ($[M-(Br+CH_2CH_2CN)]^+$, 60%), 340.0 (40%).

Спектр 1H -ЯМР (ДМСО- d_6), □, м.ч., (*J*, Гц): 8.32 (1H, д, $^3J = 8.0$, Н-9), 8.22 (1H, д, $^3J = 8.0$, Н-6), 7.94 (1H, с, ОН), 7.81 (2H, м, Н-7,8), 7.74 (2H, д, $^3J = 8.0$, Н-2',6'), 7.57 (2H, д, $^3J = 8.0$, Н-2'',6''), 7.47 (6H, м, Н-3'-5', Н-3''-5''), 6.47 (1H, с, Н-3), 5.84 (2H, с, $C_{(1)}H_2$), 4.85 (1H, м, $-CH_AH_BCN$), 4.51 (1H, м, $-CH_AH_BCN$), 2.62 (1H, м, NCH_AH_B-), 2.56 (1H, м, NCH_AH_B-).

ІЧ спектр, (KBr), □, cm^{-1} : 3100 (ОН), 3031, 2252 (CN), 1485, 1449, 1136, 1063 (C–O), 750, 702.

Бромід 2,4-біс(4-бромфеніл)-4-гідрокси-5-метил-4,5-дигідро-3H-піридо[1,2-*a*]бензімідазол-10-ію (3.95)

Отримано аналогічно сполучі **3.25**.

Вихід: 1.08 г (92%). т.пл. 288–289 °С (із AcOH).

Знайдено, %: С 48.70, Н 3.18, Br 40.56, N 4.76. $C_{24}H_{19}Br_3N_2O$. М.м. 591.13.

Обраховано, %: С 48.76, Н 3.24, Br 40.55, N 4.74.

Мас-спектр: 511.0 ($[M-Br]^+$, 100%), 493.0 ($[M-Br-OH]^+$, 50%).

Спектр 1H -ЯМР (ДМСО- d_6), □, м.ч., (*J*, Гц): 8.57 (1H, д, $^3J = 8.0$, Н-9), 8.53 (1H, с, Н-1), 8.10 (1H, д, $^3J = 8.0$, Н-6), 7.84 (1H, м, Н-7), 7.81 (1H, м, Н-8), 7.74 (3H, м, Н-2',6', 4-ОН), 7.69 (4H, м, Н-3',5',2'',6''), 7.62 (2H, д, $^3J = 8.0$, Н-3'',5''), 3.76 (3H, с, CH_3), 3.54 (2H, с, CH_2).

Спектр ^{13}C -ЯМР (ДМСО- d_6), □, м.ч.: 147.6 (C-4a), 140.8 (C-2), 134.8 (C-1'), 132.9 (C-5a), 132.7 (C-3',5'), 132.4 (C-3'',5''), 129.0 (C-8), 128.7 (C-2',6'), 128.3 (C-2'',6''), 128.2 (C-9a), 128.1 (C-7), 126.9 (C-1''), 123.1 (C-4'), 123.0 (C-4''), 117.3 (C-1), 114.5 (C-6), 114.3 (C-9), 71.8 (C-4), 42.4 (C-3), 34.4 (CH_3).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3100 (ОН), 3025, 1547, 1482, 1074 (C–O), 1007, 825, 749.

Бромід 2,4-біс(4-бромфеніл)-4-гідрокси-5-феніл-4,5-дигідро-3H-піридо[1,2-*a*]бензімідазол-10-ію (3.98)

Отримано аналогічно сполуці **3.97**.

Вихід: 1.92 г (83%). т.пл. 282–283 °C (із AcOH).

Знайдено, %: C 53.24, H 3.17, Br 36.71, N 4.30. $\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{Br}_3\text{N}_2\text{O}$. М.м. 653.20.

Обраховано, %: C 53.32, H 3.24, Br 36.70, N 4.29.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (*J*, Гц): 8.65 (2H, м, H-9,1), 7.88 (1H, т, $^3J = 8.0$, H-7), 7.78 (2H, д, $^3J = 8.0$, H-2',6'), 7.72 (4H, м, H-8,3',5', 4-ОН), 7.48–4.40 (5H, м, H-2'',6'',2''',6''',4'''), 7.33 (2H, м, H-3''',5'''), 7.28 (2H, д, $^3J = 8.0$, H-3'',5''), 7.10 (1H, д, $^3J = 8.0$, H-6), 3.61 (1H, д, д, $^4J = 1.5$, $^2J = 18.0$, H_A-3), 3.37 (1H, д, $^2J = 18.0$, H_B-3).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3154 (ОН), 3025, 1516, 1477, 1077 (C–O), 1007, 816, 750, 694.

Бромід 2,4-біс(4-хлорофеніл)-5-етил-4-гідрокси-4,5-дигідро-3H-піридо[1,2-*a*]бензімідазол-10-ію (3.99)

Отримано аналогічно сполуці **2.57**.

Вихід: 0.69 г (40%). т.пл. 255–256 °C (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: C 58.20, H 4.10, Br 15.49, Cl 13.73, N 5.42. $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{BrCl}_2\text{N}_2\text{O}$. М.м. 516.25. Обраховано, %: C 58.16, H 4.10, Br 15.48, Cl 13.73, N 5.43.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (*J*, Гц): 8.55 (1H, д, $^3J = 8.0$, H-9), 8.45 (1H, с, H-1), 8.14 (1H, д, $^3J = 8.0$, H-6), 7.83 (1H, т, $^3J = 8.0$, H-7), 7.89–7.47 (4H, м, ОН, H-8, H-2', H-6'), 7.63 (2H, д, $^3J = 8.5$, H-2'', H-6''), 7.52 (4H, м, H-3', H-5', H-3'', H-5''), 4.48 (1H, м, 5- CH_AH_B), 4.24 (1H, м, 5- CH_AH_B), 3.60 (1H, д, $^2J = 20.0$, 3-H_A), 3.52 (1H, д, $^2J = 20.0$, 3-H_B), 1.19 (3H, т, $^3J = 7.0$, CH_3).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3142 (ОН), 1535, 1482, 1093 (C–O), 830, 760.

Бромід 2,4-біс(4-хлорофеніл)-5-(2-ціаноетил)-4-гідрокси-4,5-дигідро-3H-піридо[1,2-а]бензімідазол-10-ію (3.100).

Отримано аналогічно сполуці 2.57.

Вихід: 0.76 г (42%). т.пл. 266–267°C (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 57.74, Н 3.71, Br 14.74, Cl 13.10, N 7.75. C₂₆H₂₀BrCl₂N₃O. М.м. 541.26. Обраховано, %: С 57.69, Н 3.72, Br 14.76, Cl 13.10, N 7.76.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (*J*, Гц): 8.54 (1H, д, ³*J* = 8.0, H-9), 8.43 (1H, с, H-1), 8.30 (1H, д, ³*J* = 8.0, H-6), 7.94 (1H, с, OH), 7.84 (2H, м, H-7, H-8), 7.76 (2H, д, ³*J* = 8.0, H-2', H-6'), 7.59–7.54 (6H, м, H-3', H-5', H-2'', H-3'', H-5'', H-6''), 4.88 (1H, м, 5-CH_AH_B), 4.46 (1H, м, 5-CH_AH_B), 3.66 (1H, д, ²*J* = 16.0, 3-H_A), 3.57 (1H, д, ²*J* = 16.0, 3-H_B), 3.04 (2H, м, CH₂CN).

Бромід 5-метил-2,4-ди(2-тієніл)-5H-піридо[1,2-а]бензімідазол-10-ію (3.105)

Отримано аналогічно сполуці 3.39.

Вихід: 0.74 г (87%). т.пл. 269–271 °C (із AcOH).

Знайдено, %: Br 18.74, N 6.54, S 15.06. C₂₀H₁₅BrN₂S₂. М.м. 427.38. Обраховано, %: Br 18.70, N 6.55, S 15.01.

Мас-спектр: 349.2 ([M-Br]⁺, 100%).

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (*J*, Гц): 9.95 (1H, с, H-1), 8.93 (1H, д, ³*J* = 8.0, H-9), 8.51 (1H, с, H-3), 8.12 (1H, д, ³*J* = 8.0, H-6), 7.96 (2H, м, H-5'', H-3'), 7.92 (1H, т, ³*J* = 8.0, H-7), 7.80 (2H, м, H-8, H-5'), 7.51 (1H, м, H-3''), 7.34 (1H, м, H-4''), 7.28 (1H, м, H-4'), 3.64 (3H, с, NCH₃).

Спектр ¹³C-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.д.: 140.1 (C-4a), 139.2 (C-3), 136.2 (C-2'), 134.1 (C-5a), 132.3 (C-2''), 131.9 (C-3''), 130.2 (C-5''), 129.8 (C-4'), 129.1 (C-5'), 128.4 (C-9a), 128.0 (C-4''), 127.8 (C-3'), 126.7 (C-7), 125.4 (C-1), 125.2 (C-8), 123.9 (C-2), 33.6 (C-CH₃).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3014, 1536, 1516, 1483, 1312, 1239, 844, 755, 744, 699.

Бромід 5-(2-ціаноетил)-2,4-ди(2-тієніл)-5H-піридо[1,2-а]бензімідазол-10-ію (3.106)

Отримано аналогічно сполуці **3.29**.

Вихід: 0.73 г (79%). т.пл. 306–308 °С (із AcOH).

Знайдено, %: Br 17.15, N 9.00, S 13.74. $C_{22}H_{16}BrN_3S_2$. М.м. 466.41. Обраховано, %: Br 17.13, N 9.01, S 13.75.

Спектр 1H -ЯМР (DMCO- d_6), □, м.ч., (J , Гц): 10.05 (1H, с, Н-1), 8.98 (1H, д, $^3J = 8.0$, Н-9), 8.58 (1H, с, Н-3), 8.31 (1H, д, $^3J = 8.0$, Н-6), 8.02 (2H, м, Н-3', Н-5''), 7.96 (1H, т, $^3J = 8.0$, Н-7), 7.85 (2H, м, Н-8, Н-5'), 7.61 (1H, м, Н-3''), 7.38 (1H, м, Н-4''), 7.31 (1H, м, Н-4'), 4.51 (2H, т, $^3J = 7.0$, 1-CH₂), 2.92 (2H, т, $^3J = 7.0$, CH₂CN).

Бромід 5-бензил-2,4-ди(2-тієніл)-5H-піридо[1,2-а]бензімідазол-10-ію (3.107)

Отримано аналогічно сполуці **3.39**.

Вихід: 0.80 г (80%). т.пл. 243–245 °С (із AcOH).

Знайдено, %: Br 15.89, N 5.59, S 12.73. $C_{26}H_{19}BrN_2S_2$. М.м. 503.48. Обраховано, %: Br 15.87, N 5.56, S 12.74.

Мас-спектр: 425.2 ($[M-Br]^+$, 100%).

Спектр 1H -ЯМР (DMCO- d_6), □, м.ч., (J , Гц): 10.04 (1H, с, Н-1), 8.99 (1H, д, $^3J = 8.0$, Н-9), 8.52 (1H, с, Н-3), 7.98 (1H, м, Н-3'), 7.83 (5H, м, Н-6–Н-8, Н-5', Н-5''), 7.28 (2H, м, Н-3'', Н-4''), 7.23 (3H, м, Н-4', Н-3''', Н-5'''), 7.15 (1H, м, Н-4'''), 6.96 (2H, м, Н-2''', Н-6'''), 5.49 (2H, с, NCH₂).

ІЧ спектр, (KBr), □, cm^{-1} : 3019, 1508, 1480, 1454, 1441, 1225, 741, 685.

Бромід 2,4,5-триметил-5H-піридо[1,2-а]бензімідазол-10-ію (3.108)

Отримано аналогічно сполуці **3.59**.

Вихід: 0.59 г (51%). т.пл. 310–312 °С (із EtOH).

Знайдено, %: C 57.70, H 5.20, Br 27.45, N 9.60. $C_{14}H_{15}BrN_2$. М.м. 291.18.

Обраховано, %: C 57.75, H 5.19, Br 27.44, N 9.62.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 9.44 (1H, с, Н-1), 8.62 (1H, д, $^3J = 8.0$, Н-9), 8.17 (1H, д, $^3J = 8.0$, Н-6), 8.00 (1H, с, Н-3), 7.87 (1H, т, $^3J = 8.0$, Н-7), 7.72 (1H, т, $^3J = 8.0$, Н-8), 4.39 (3H, с, 5- CH_3), 2.93 (3H, с, 2- CH_3), 2.48 (3H, с, 4- CH_3).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3002, 1651, 1637, 1517, 1489, 1401, 1246, 833, 768, 703.

Бромід **2,4-дипрет-бутил-5-метил-5H-піридо[1,2-а]бензімідазол-10-ію**
(3.109)

Отримано аналогічно сполуці **3.62**.

Вихід: 0.65 г (87%). т.пл. 315–317 °С (із MeOH).

Знайдено, %: С 63.94, Н 7.21, Br 21.31, N 7.48. $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{BrN}_2$. М.м. 375.36.

Обраховано, %: С 64.00, Н 7.25, Br 21.29, N 7.46.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 9.25 (1H, с, Н-1), 8.88 (1H, д, $^3J = 8.0$, Н-9), 8.20 (1H, с, Н-3), 8.12 (1H, д, $^3J = 8.0$, Н-6), 7.89 (1H, т, $^3J = 8.0$, Н-7), 7.75 (1H, т, $^3J = 8.0$, Н-8), 4.40 (3H, с, 5- CH_3), 1.65 (9H, с, 2- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.46 (9H, с, 4- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 2964, 1508, 1480, 1371, 764.

Бромід **5-бензил-2,4-дипрет-бутил-5H-піридо[1,2-а]бензімідазол-10-ію**
(3.110)

Отримано аналогічно сполуці **3.62**.

Вихід: 0.76 г (84%). т.пл. 294–296 °С (із MeOH).

Знайдено, %: С 69.09, Н 6.94, Br 17.73, N 6.23. $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{BrN}_2$. М.м. 451.44.

Обраховано, %: С 69.17, Н 6.92, Br 17.70, N 6.21.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 9.37 (1H, с, Н-1), 8.96 (1H, м, Н-9), 8.29 (1H, с, Н-3), 7.72 (2H, м, Н-7, Н-8), 7.60 (1H, м, Н-6), 7.30 (3H, м, Н-3'-Н-5'), 7.11 (2H, д, $^3J = 6.0$, Н-2', Н-6'), 6.33 (2H, с, 5- CH_2), 1.61 (9H, с, 2- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.52 (9H, с, 4- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3064, 2958, 2868, 1499, 1471, 1452, 1340, 1301, 1211, 752.

Бромід 2,4-дипрет-бутил-4-гідрокси-5-метил-4,5-дигідро-1H-піридо[1,2-*a*]бензімідазол-10-ію (3.112)

Суміш 1 г (2.54 ммоль) солі бензімідазолію **2.70** і 4 мл Et_3N в 25 мл ацетону нагрівають 45 хв. Після охолодження відфільтровують осад, промивають ацетоном.

Вихід: 0.88 г (89 %). т.пл. 248–250 °C (із EtOH).

Знайдено, %: С 60.99, Н 7.42, Br 20.33, N 7.14. $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{BrN}_2\text{O}$. М.м. 393.36.

Обраховано, %: С 61.07, Н 7.43, Br 20.31, N 7.12.

Спектр ^1H -ЯМР (DMSO-d_6), \square , м.ч., (*J*, Гц): 8.25 (1H, м, H-9), 8.04 (1H, м, H-6), 7.74 (2H, м, H-7, H-8), 7.20 (1H, уш.с, 4-OH), 5.83 (1H, с, H-3), 5.30 (1H, д, $^2J = 18.0$, H_A-1), 4.89 (1H, д, $^2J = 18.0$, H_B-1), 4.31 (3H, с, 5-CH₃), 1.24 (9H, с, 4-C(CH₃)₃), 0.98 (9H, с, 2-C(CH₃)₃).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3067 (OH), 2960, 1531, 1471, 1364, 1117 (C-O), 1001, 766.

Бромід 2,4-дипрет-бутил-4-гідрокси-5-метил-4,5-дигідро-3H-піридо[1,2-*a*]бензімідазол-10-ію (3.113)

Розчиняють 0.25 г (11.0 ммоль) Na в 15 мл MeOH, ідоохолодженого до 0-5 °C розчину MeONa додають при перемішуванні 0.45 г (1.15 ммоль) солі **2.70**. Суміш перемішують ще 1.5 год. при температурі 5-10 °C. Розчинник упарюють, додають 20 мл води і екстрагують хлороформом. Об'єднані екстракти сушать над Na_2SO_4 (безв.), упарюють розчинник і отримують – суміш **3.113** + **3.112** = 2 : 1.

Спектр ^1H -ЯМР (DMSO-d_6), \square , м.ч., (*J*, Гц): 8.40 (1H, м, H-9), 8.04 (1H, м, H-6), 7.74 (2H, м, H-7, H-8), 7.35 (1H, с, H-1), 7.20 (1H, уш.с, 4-OH), 3.07 (2H, с, C₍₃₎H₂), 1.24 (9H, с, 4-C(CH₃)₃), 1.05 (9H, с, 2-C(CH₃)₃).

{1-[2-(Етиламіно)феніл]-4-феніл-1*H*-пірол-3-іл}(феніл)метанон (3.115)

Отримано аналогічно сполуці **3.114**.

Вихід: 0.19 г (44 %). т.пл. 124–125 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 81.89, Н 6.10, N 7.63. C₂₅H₂₂N₂O. М.м. 366.455. Обраховано, %: С 81.94, Н 6.05, N 7.64.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (*J*, Гц): 7.87 (2H, д, ³*J* = 8.0, Н-2', Н-6'), 7.53 (1H, т, ³*J* = 8.0, Н-4'), 7.46 (4H, м, Н-3', Н-5', Н-2'', Н-6''), 7.28 (2H, т, ³*J* = 8.0, Н-3'', Н-5''), 7.23 (1H, д, ⁴*J* = 2.0, Н-2), 7.21 (2H, м, Н-4'', Н-4'''), 7.15 (1H, д, ³*J* = 7.5, Н-6'''), 7.09 (1H, д, ⁴*J* = 2.0, Н-5), 6.74 (1H, д, ³*J* = 7.5, Н-3'''), 6.66 (1H, т, ³*J* = 7.5, Н-5'''), 4.80 (1H, т, ³*J* = 5.5, NH), 3.16 (2H, м, NCH₂), 1.21 (3H, т, ³*J* = 7.0, CH₃).

Спектр ¹³C-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч.: 190.6 (C=O), 143.7 (C-2'''), 140.3 (C-1'), 135.1 (C-1''), 132.6 (C-4'), 131.6 (C-2), 130.0 (C-4'''), 129.9 (C-2', C-6'), 129.1 (C-3', C-5'), 128.9 (C-2'', C-6''), 128.5 (C-3'', C-5''), 127.5 (C-3), 127.2 (C-4), 126.7 (C-4''), 126.1 (C-1'''), 123.9 (C-5), 122.2 (C-6'''), 116.6 (C-5'''), 112.4 (C-3'''), 38.0 (NCH₂), 14.9 (CH₃).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3380 (NH), 1640 (C=O), 1600, 1520, 1450, 1280, 790.

1-[2-*трет*-Бутил-1-індолізініл]-2,2-диметил-1-пропанон (3.117)

Отримано аналогічно сполуці **3.24**. Нагріваючи при 50 °С 30 хв. Розчинник упарюють, додають 20 мл води, осад відфільтровують.

Вихід: 0.41 г (81%). т.пл. 80–82 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 79.15, Н 9.20, N 5.45. C₁₇H₂₃NO. М.м. 257.37. Обраховано, %: С 79.33, Н 9.01, N 5.44.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (*J*, Гц): 8.22 (1H, д, ³*J* = 6.0, Н-5), 7.46 (1H, с, Н-3), 7.28 (1H, д, ³*J* = 8.0, Н-8), 6.84 (1H, т, ³*J* = 7.5, Н-7), 6.59 (1H, т, ³*J* = 7.0, Н-6), 1.30 (9H, с, 2-C(CH₃)₃), 1.27 (9H, с, 1-C(CH₃)₃).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 2958, 1645 (C=O), 1505, 1476, 1399, 1357, 1208, 929, 744, 730, 680, 649.

1-[2-*трет*-Бутил-5-метил-1-індолівініл]-2,2-диметил-1-пропанон (3.118)

Отримано аналогічно сполуці **3.117**.

Вихід: 0.37 г (68%). т.пл. 75–77°C (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 79.53, Н 9.31, N 5.20. C₁₈H₂₅NO. М.м. 271.39. Обраховано, %: С 79.66, Н 9.28, N 5.16.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (*J*, Гц): 7.22 (2H, м, Н-8, Н-3), 6.84 (1H, с, Н-7), 6.53 (1H, с, Н-6), 1.33 (9H, с, 2-C(CH₃)₃), 1.27 (9H, с, 1-C(CH₃)₃), 1.09 (3H, с, СН₃).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 2958, 1653 (C=O), 1599, 1477, 1463, 1231, 929, 769, 738, 669.

Бромід 1-[(1*E*)-2-*трет*-бутил-5,5-диметил-4-оксо-1-гексеніл]-2-метилпіридин (3.119)

Отримано аналогічно сполуці **3.29**.

Вихід: 0.60 г (86%). т.пл. 201–202 °C (із MeCN).

Знайдено, %: С 60.93, Н 8.00, Br 22.60, N 3.92. C₁₈H₂₈BrNO. М.м. 354.32. Обраховано, %: С 61.02, Н 7.97, Br 22.55, N 3.95.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (*J*, Гц): 8.71 (1H, д, ³*J* = 6.0, Н-6), 8.54 (1H, т, ³*J* = 7.5, Н-4), 8.12 (1H, д, ³*J* = 7.5, Н-3), 7.96 (1H, т, ³*J* = 7.5, Н-5), 7.21 (1H, с, Н-1'), 3.54 (2H, с, C₍₃₎H₂), 2.78 (3H, с, 2-CH₃), 1.15 (9H, с, 2'-C(CH₃)₃), 0.87 (9H, с, 4'-C(CH₃)₃).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3013, 2972, 2873, 1708 (C=O), 1625, 1496, 1470, 1367, 1062, 799.

Бромід 3-метил-6,8-дифеніл-[1,3]тіазоло[3,2-*a*]піридин-4-ію (3.120)

Отримано аналогічно сполуці **3.24**.

Вихід: 0.67 г (88%). т.пл. 262–265 °C (із AcOH).

Знайдено, %: С 62.79, Н 4.20, Br 20.93, N 3.65, S 8.40. C₂₀H₁₆BrNS. М.м. 382.31. Обраховано, %: С 62.83, Н 4.22, Br 20.90, N 3.66, S 8.39.

Мас-спектр: 304.0 ($[M-Br]^+$, 50%).

Спектр 1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 9.36 (1H, с, Н-5), 8.68 (1H, с, Н-2), 8.32 (1H, с, Н-7), 8.09 (2H, д, $^3J = 8.0$, Н-2', Н-6'), 7.91 (2H, д, $^3J = 8.0$, Н-2'', Н-6''), 7.68 (3H, м, Н-3''–Н-5''), 7.64 (2H, т, $^3J = 8.0$, Н-3', Н-5'), 7.58 (1H, м, Н-4'), 2.90 (3H, с, 3- CH_3).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3031, 1611, 1491, 1449, 1412, 1130, 766, 705.

Бромід 6,8-біс(4-метоксифеніл)-3-метил[1,3]тіазоло[3,2-а]піридин-4-ію (3.121)

Отримано аналогічно сполуці 3.24.

Вихід: 0.76 г (86%). т.пл. 251–252 °С (із АсОН).

Знайдено, %: С 59.66, Н 4.54, Br 18.09, N 3.16, S 7.27. $C_{22}H_{20}BrNO_2S$. М.м. 442.37.

Обраховано, %: С 59.73, Н 4.56, Br 18.06, N 3.17, S 7.25.

Мас-спектр: 364.2 ($[M-Br]^+$, 100%), 366.0 (30%).

Спектр 1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 9.26 (1H, с, Н-5), 8.59 (1H, с, Н-2), 8.32 (1H, с, Н-7), 8.07 (2H, д, $^3J = 9.0$, Н-2', Н-6'), 7.87 (2H, д, $^3J = 9.0$, Н-2'', Н-6''), 7.25 (2H, д, $^3J = 9.0$, Н-3'', Н-5''), 7.18 (2H, д, $^3J = 9.0$, Н-3', Н-5'), 3.89 (3H, с, 2- OCH_3), 3.87 (3H, с, 4- OCH_3), 2.90 (3H, с, 3- CH_3).

Бромід 6,8-біс(4-хлорофеніл)-3-метил[1,3]тіазоло[3,2-а]піридин-4-ію (3.122)

Отримано аналогічно сполуці 3.24.

Вихід: 0.71 г (79%). т.пл. 272–274 °С (із АсОН).

Знайдено, %: С 53.19, Н 3.11, Br 17.73, Cl 15.70, N 3.12, S 7.13. $C_{20}H_{14}BrCl_2NS$.

М.м. 451.20. Обраховано, %: С 53.24, Н 3.13, Br 17.71, Cl 15.71, N 3.10, S 7.11.

Мас-спектр: 372.0 ($[M-Br]^+$, 100%), 374.0 (60%).

Спектр 1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 9.40 (1H, с, Н-5), 8.70 (1H, с, Н-2), 8.35 (1H, с, Н-7), 8.14 (2H, д, $^3J = 8.0$, Н-2', Н-6'), 7.94 (2H, д, $^3J = 8.0$, Н-2'', Н-6''), 7.78 (2H, д, $^3J = 8.0$, Н-3'', Н-5''), 7.71 (2H, д, $^3J = 8.0$, Н-3', Н-5'), 2.90 (3H, с, 3- CH_3).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3019, 1597, 1491, 1432, 1393, 1091, 1012, 825, 813.

Бромід 6,8-біс(4-бромофеніл)-3-метил[1,3]тіазоло[3,2-а]піридин-4-ію (3.123)

Отримано аналогічно сполуці 3.24.

Вихід: 0.89 г (83%). т.пл. 302–304 °C (із AcOH).

Знайдено, %: C 44.42, H 2.60, Br 44.40, N 2.60, S 5.92. $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{Br}_3\text{NS}$. М.м. 540.11.

Обраховано, %: C 44.48, H 2.61, Br 44.38, N 2.59, S 5.94.

Мас-спектр: 460.0 ($[\text{M}-\text{Br}]^+$, 100%), 464.0 (60%).

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 9.39 (1H, с, H-5), 8.69 (1H, с, H-2), 8.35 (1H, с, H-7), 8.06 (2H, д, $^3J = 8.0$, H-2', H-6'), 7.91 (2H, м, H-2'', H-6''), 7.85 (4H, м, H-3', H-5', H-3'', H-5''), 2.90 (3H, с, 3- CH_3).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3025, 1488, 1432, 1390, 1077, 1007, 825, 811.

Бромід 3-метил-6,8-ди(2-тіеніл)[1,3]тіазоло[3,2-а]піридин-4-ію (3.124)

Отримано аналогічно сполуці 3.24.

Вихід: 0.49 г (63%). т.пл. 219–220 °C (із AcOH).

Знайдено, %: Br 20.22, N 3.57, S 24.41. $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{BrNS}_3$. М.м. 394.37. Обраховано, %: Br 20.26, N 3.55, S 24.39.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 9.23 (1H, д, $^3J = 1.0$, H-5), 8.70 (1H, с, H-2), 8.26 (1H, д, $^3J = 1.0$, H-7), 8.14 (1H, д, $^3J = 2.5$, H-3''), 8.07 (1H, д, $^3J = 4.5$, H-5''), 8.03 (1H, д, $^3J = 2.5$, H-3'), 7.92 (1H, д, $^3J = 5.0$, H-5'), 7.45 (1H, м, H-4''), 7.35 (1H, м, H-4'), 2.89 (3H, с, CH_3).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 2975, 2678, 1435, 1399, 1169, 1035, 817, 716.

Бромід 6,8-дитрет-бутил-3-метил[1,3]тіазоло[3,2-а]піридин-4-ію (3.125)

Отримано аналогічно сполуці 3.62.

Вихід: 0.59 г (86%). т.пл. 202–204 °C (із MeNO_2).

Знайдено, %: C 56.10, H 7.08, Br 23.36, N 4.10, S 9.39. $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{BrNS}$. М.м. 342.33.

Обраховано, %: C 56.13, H 7.07, Br 23.34, N 4.09, S 9.37.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 8.70 (1H, с, Н-5), 8.35 (1H, с, Н-2), 8.21 (1H, с, Н-7), 2.83 (3H, с, 3- CH_3), 1.59 (9H, с, 6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.48 (9H, с, 8- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3014, 2958, 1620 (C=N), 1421, 1368, 1290, 1242, 845, 727.

Бромід 2,4-дифенілпіридо[2,1-*b*][1,3]бензтіазол-10-ію (3.126)

Отримано аналогічно сполуці **3.24**.

Вихід: 0.66 г (80%). т.пл. 319–321 °C (із AcOH).

Знайдено, %: C 65.95, H 3.87, Br 19.12, N 3.38, S 7.65. $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{BrNS}$. М.м. 418.35.

Обраховано, %: C 66.03, H 3.85, Br 19.10, N 3.35, S 7.66.

Мас-спектр: 340.0 ($[\text{M}-\text{Br}]^+$, 100%), 356.0 (30%).

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 10.33 (1H, с, Н-1), 9.24 (1H, д, $^3J = 8.0$, Н-9), 8.88 (1H, с, Н-3), 8.51 (1H, д, $^3J = 8.0$, Н-6), 8.17 (2H, д, $^3J = 8.0$, Н-2', Н-6'), 7.98 (4H, м, Н-7, Н-8, Н-2'', Н-6''), 7.73 (3H, м, Н-3''–Н-5''), 7.68 (2H, т, $^3J = 8.0$, Н-3', Н-5'), 7.61 (1H, м, Н-4').

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3047, 2986, 1448, 1448, 1427, 783, 760, 708, 685.

Бромід 2,4-біс(4-хлорфеніл)піридо[2,1-*b*][1,3]бензтіазол-10-ію (3.127)

Отримано аналогічно сполуці **3.24**.

Вихід: 0.79 г (82%). т.пл. 279–282 °C (із AcOH).

Знайдено, %: C 56.65, H 2.90, Br 16.42, Cl 14.53, N 2.88, S 6.60. $\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{BrCl}_2\text{NS}$.

М.м. 487.23. Обраховано, %: C 56.70, H 2.90, Br 16.40, Cl 14.55, N 2.87, S 6.58.

Мас-спектр: 408.0 ($[\text{M}-\text{Br}]^+$, 100%), 409.2 (50%), 424.0 (70%).

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 10.35 (1H, с, Н-1), 9.19 (1H, д, $^3J = 8.0$, Н-9), 8.91 (1H, с, Н-3), 8.50 (1H, д, $^3J = 8.0$, Н-6), 8.21 (2H, д, $^3J = 8.0$, Н-2', Н-6'), 7.98 (4H, м, Н-7, Н-8, Н-2'', Н-6''), 7.81 (2H, д, $^3J = 8.0$, Н-3'', Н-5''), 7.75 (2H, д, $^3J = 8.0$, Н-3', Н-5')

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3008, 2986, 1597, 1494, 1471, 1438, 1396, 1091, 1012, 839, 769.

Бромід 2,4-ди(2-тієніл)піридо[2,1-*b*][1,3]бензотіазол-10-ію (3.128).

Отримано аналогічно сполуці **3.24**.

Вихід: 0.58 г (67%). т.пл. 282–284 °C (із AcOH).

Знайдено, %: Br 18.52, N 3.26, S 22.36. $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{BrNS}_3$. М.м. 430.41. Обраховано, %: Br 18.56, N 3.25, S 22.35.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (*J*, Гц): 10.23 (1H, с, Н-1), 9.27 (1H, д, $^3J = 8.0$, Н-9), 8.86 (1H, с, Н-3), 8.58 (1H, д, $^3J = 8.0$, Н-6), 8.22 (1H, м, Н-3'), 8.12–7.95 (5H, м, Н-7, Н-8, Н-3'', Н-5', Н-5''), 7.48 (1H, м, Н-4''), 7.38 (1H, м, Н-4').

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 2975, 1594, 1547, 1471, 1429, 1399, 848, 761, 713.

Бромід 1-метил-6,8-дифеніл-1*H*-[1,2,4]тріазоло[4,3-*a*]піридин-4-ію (3.130).

Отримано аналогічно сполуці **3.24**. Використовуючи суміш **2.92+3.129**.

Вихід: 0.59 г (81%). т.пл. 261–263 °C (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: C 62.25, H 4.38, Br 21.84, N 11.49. $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{BrN}_3$. М.м. 366.25.

Обраховано, %: C 62.31, H 4.40, Br 21.82, N 11.47.

Мас-спектр: 286.4 ($[\text{M}-\text{Br}]^+$, 100%).

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (*J*, Гц): 9.92 (1H, с, Н-3), 9.53 (1H, с, Н-5), 8.40 (1H, с, Н-7), 7.91 (2H, д, $^3J = 8.0$, Н-2', Н-6'), 7.71 (2H, м, Н-2'', Н-6''), 7.63 (3H, м, Н-3''–Н-5''), 7.58 (2H, т, $^3J = 8.0$, Н-3', Н-5'), 7.52 (1H, м, Н-4'), 3.68 (3H, с, NCH_3).

Спектр ^{13}C -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.д.: 141.4 (C-8a), 138.2 (C-7), 137.0 (C-3), 134.1 (C-1'), 132.9 (C-1''), 131.1 (C-6), 130.7 (C-4', C-2'', C-6''), 130.2 (C-3', C-5'), 129.4 (C-3'', C-5''), 128.0 (C-4''), 126.4 (C-8), 124.3 (C-5), 40.6 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3031, 2958, 1547, 1499, 1295, 769, 705.

Бромід 6,8-біс(4-метоксифеніл)-1-метил-1*H*-[1,2,4]тріазоло[4,3-*a*]піридин-4-ію (3.131)

Отримано аналогічно сполуці **3.24**.

Вихід: 0.68 г (80%). т.пл. 222–224 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 59.17, Н 4.73, Br 18.74, N 9.86. C₂₁H₂₀BrN₃O₂. М.м. 426.30.

Обраховано, %: С 59.17, Н 4.73, Br 18.74, N 9.86.

Мас-спектр: 346.2 ([M-Br]⁺, 100%).

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (*J*, Гц): 9.80 (1H, с, Н-3), 9.35 (1H, с, Н-5), 8.33 (1H, с, Н-7), 7.87 (2H, д, ³*J* = 8.0, Н-2', Н-6'), 7.65 (2H, д, ³*J* = 8.0, Н-2'', Н-6''), 7.19 (2H, д, ³*J* = 8.0, Н-3'', Н-5''), 7.14 (2H, д, ³*J* = 8.0, Н-3', Н-5'), 3.88 (3H, с, 2-OCH₃), 3.85 (3H, с, 4-OCH₃), 3.73 (3H, с, NCH₃).

Бромід 6,8-біс(4-хлорофеніл)-1-метил-1*H*-[1,2,4]тріазоло[4,3-*a*]піридин-4-ію (3.132)

Отримано аналогічно сполуці **3.24**.

Вихід: 0.67 г (77%). т.пл. 239–241 °С (із AcOH).

Знайдено, %: С 52.40, Н 3.26, Br 18.38, Cl 19.27, N 9.67. C₁₉H₁₄BrCl₂N₃. М.м. 435.14.

Обраховано, %: С 52.44, Н 3.24, Br 18.36, Cl 19.29, N 9.66.

Мас-спектр: 354.0 ([M-Br]⁺, 100%), 356.0 (70%).

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (*J*, Гц): 9.85 (1H, с, Н-3), 9.49 (1H, с, Н-5), 8.44 (1H, с, Н-7), 7.96 (2H, д, ³*J* = 8.0, Н-2', Н-6'), 7.72 (4H, м, Н-2'', Н-3'', Н-5'', Н-6''), 7.67 (2H, д, ³*J* = 8.0, Н-3', Н-5'), 3.73 (3H, с, NCH₃).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3058, 1546, 1491, 1088, 1013, 825.

Бромід 6,8-біс(4-бромофеніл)-1-метил-1*H*-[1,2,4]тріазоло[4,3-*a*]піридин-4-ію (3.133)

Отримано аналогічно сполуці **3.24**.

Вихід: 0.86 г (83%). т.пл. 249–251 °С (із AcOH).

Знайдено, %: С 43.50, Н 2.67, Вr 45.76, N 8.04. C₁₉H₁₄Br₃N₃. М.м. 524.04.

Обраховано, %: С 43.55, Н 2.69, Вr 45.74, N 8.02.

Мас-спектр: 442.0 ([M-Br]⁺, 100%), 445.2 (70%).

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (J, Гц): 9.84 (1H, с, Н-3), 9.49 (1H, с, Н-5), 8.44 (1H, с, Н-7), 7.86 (4H, м, Н-2', Н-6', Н-2'', Н-6''), 7.80 (2H, д, ³J = 8.0, Н-3'', Н-5''), 7.67 (2H, д, ³J = 8.0, Н-3', Н-5'), 3.72 (3H, с, NCH₃).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3058, 1550, 1488, 1292, 1080, 1010, 819.

Бромід 1-(2-ціаноетил)-6,8-дифеніл-1H-[1,2,4]тріазоло[4,3-а]піридин-4-ію (3.134)

Отримано аналогічно сполуці **3.24**.

Вихід: 0.61 г (76%). т.пл. 194–195 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 62.20, Н 4.23, Вr 19.70, N 13.85. C₂₁H₁₇BrN₄. М.м. 405.29.

Обраховано, %: С 62.23, Н 4.23, Вr 19.72, N 13.82.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (J, Гц): 10.04 (1H, с, Н-3), 9.57 (1H, д, ⁴J = 1.0, Н-5), 8.48 (1H, д, ⁴J = 1.0, Н-7), 7.95 (2H, д, ³J = 7.5, Н-2', Н-6'), 7.74 (2H, м, Н-2'', Н-6''), 7.68 (3H, м, Н-3'–Н-5'), 7.62 (2H, м, Н-3'', Н-5''), 7.56 (1H, т, ³J = 7.5, Н-4''), 4.23 (2H, т, ³J = 7.0, 1-CH₂), 2.97 (2H, т, ³J = 7.0, CH₂CN).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3013, 2947, 2774, 2255 (CN), 1565, 1545, 1426, 1307, 1097, 1047, 895, 870, 769, 708.

Бромід 1-(2-ціаноетил)-6,8-біс(4-хлорофеніл)-1H-[1,2,4]тріазоло[4,3-а]піридин-4-ію (3.135)

Отримано аналогічно сполуці **3.24**.

Вихід: 0.78 г (83%). т.пл. 288–289 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 53.22, Н 3.19, Вr 16.84, Cl 14.93, N 11.82. C₂₁H₁₅BrCl₂N₄. М.м. 474.18. Обраховано, %: С 53.19, Н 3.19, Вr 16.85, Cl 14.95, N 11.82.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (J, Гц): 9.95 (1H, с, Н-3), 9.53 (1H, д, ⁴J = 1.0, Н-5), 8.52 (1H, д, ⁴J = 1.0, Н-6), 7.98 (2H, д, ³J = 8.0, Н-2', Н-6'), 7.76 (4H, м,

H-3', H-5', H-2'', H-6''), 7.70 (2H, д, $^3J = 8.0$, H-3'', H-5''), 4.27 (2H, т, $^3J = 7.0$, 1-CH₂), 3.01 (2H, т, $^3J = 7.0$, CH₂CN).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3036, 2958, 2252 (CN), 1597, 1547, 1491, 1088, 1015, 825.

Бромід 1-метил-6,8-ди(2-тієніл)-1H-[1,2,4]тріазоло[4,3-а]піридин-4-ію (3.138)

Отримано аналогічно сполуці **3.24**.

Вихід: 0.48 г (84%). т.пл. 252–254 °С (із AcOH).

Знайдено, %: Br 21.14, N 11.13, S 16.96. C₁₅H₁₂BrN₃S₂. М.м. 378.31. Обраховано, %: Br 21.12, N 11.11, S 16.95.

Мас-спектр: 298.2 ([M-Br]⁺, 100%).

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (J, Гц): 9.76 (1H, с, H-3), 9.40 (1H, с, H-5), 8.53 (1H, с, H-7), 7.96 (1H, д, $^3J = 4.0$, H-5''), 7.92 (1H, м, H-3'), 7.79 (1H, д, $^3J = 4.0$, H-5'), 7.52 (1H, м, H-3''), 7.33 (1H, м, H-4''), 7.25 (1H, м, H-4'), 3.76 (3H, с, NCH₃).

Спектр ¹³C-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.д.: 140.9 (C-8a), 138.2 (C-7), 136.6 (C-3), 135.7 (C-2'), 132.1 (C-3''), 131.0 (C-2''), 130.1 (C-5''), 129.2 (C-4'), 128.8 (C-5'), 128.2 (C-4''), 128.0 (C-3'), 125.2 (C-6), 122.7 (C-5), 119.7 (C-8), 40.0 (CH₃).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3036, 2969, 1555, 1435, 1287, 1245, 829, 822, 738, 708.

Бромід 1,8-диметил-1H-[1,2,4]тріазоло[4,3-а]піридин-4-ію (3.139)

Отримано аналогічно сполуці **3.59**.

Вихід: 0.37 г (41%). т.пл. 262–264 °С (із EtOH).

Знайдено, %: C 42.10, H 4.40, Br 35.08, N 18.40. C₈H₁₀BrN₃. М.м. 228.08.

Обраховано, %: C 42.13, H 4.42, Br 35.03, N 18.42.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (J, Гц): 9.77 (1H, с, H-3), 8.84 (1H, д, $^3J = 4.0$, H-5), 7.94 (1H, д, $^3J = 6.5$, H-7), 7.51 (1H, м, H-6), 4.44 (3H, с, 1-CH₃), 2.85 (3H, с, 8-CH₃).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3008, 1634 (C=N), 1538, 1457, 1295, 1197, 1007, 873, 814, 744, 641.

Бромід 1,6,8-триметил-1*H*-[1,2,4]тріазоло[4,3-*a*]піридин-4-ію (3.140)

Отримано аналогічно сполуці 3.59.

Вихід: 0.46 г (48%). т.пл. 262–264 °C (із EtOH).

Знайдено, %: C 44.60, H 5.01, Br 33.02, N 17.33. $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{BrN}_3$. М.м. 242.11.

Обраховано, %: C 44.65, H 5.00, Br 33.00, N 17.36.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (*J*, Гц): 9.77 (1H, с, Н-3), 8.70 (1H, с, Н-5), 7.87 (1H, с, Н-7), 4.42 (3H, с, 1- CH_3), 2.81 (3H, с, 6- CH_3), 2.39 (3H, с, 8- CH_3).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3057, 2997, 1575, 1549, 1408, 1295, 867, 742, 696.

Бромід 6,8-дипрет-бутил-1-метил-1*H*-[1,2,4]тріазоло[4,3-*a*]піридин-4-ію (3.141).

Отримано аналогічно сполуці 3.59.

Вихід: 0.63 г (48%). т.пл. 178–180 °C (із MeNO_2).

Знайдено, %: C 55.15, H 7.40, Br 24.52, N 12.90. $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{BrN}_3$. М.м. 326.27.

Обраховано, %: C 55.22, H 7.41, Br 24.49, N 12.88.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (*J*, Гц): 9.86 (1H, с, Н-3), 8.95 (1H, с, Н-5), 8.00 (1H, с, Н-7), 4.48 (3H, с, 1- CH_3), 1.58 (9H, с, 6- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.39 (9H, с, 8- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3008, 1633 (C=N), 1538, 1457, 1295, 1197, 1007, 873, 814, 744, 733.

Бромід 2-аніліно-6,8-дифеніл[1,3,4]тіадіазоло[4,5-*a*]піридин-4-ію (3.142).

Отримано аналогічно сполуці 3.24.

Вихід: 0.52 г (57%). т.пл. 364–365 °C (із AcOH).

Знайдено, %: C 62.58, H 3.92, Br 17.37, N 9.15, S 6.98. $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{BrN}_3\text{S}$. М.м. 460.39.

Обраховано, %: C 62.61, H 3.94, Br 17.36, N 9.13, S 6.96.

Мас-спектр: 380.0 ($[M-Br]^+$, 100%), 381.2 (40%).

Спектр 1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 11.72 (1H, с, NH), 9.94 (1H, с, H-5), 8.68 (1H, с, H-7), 8.07 (2H, д, $^3J = 8.0$, H-2', H-6'), 7.88 (2H, д, $^3J = 8.0$, H-2'', H-6''), 7.74 (2H, д, $^3J = 8.0$, H-2''', H-6'''), 7.68 (3H, м, H-3''–H-5''), 7.60 (3H, м, H-3'–H-5'), 7.50 (2H, т, $^3J = 8.0$, H-3''', H-5'''), 7.24 (1H, т, $^3J = 8.0$, H-4''').

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3058, 2778, 1619, 1569, 1550, 1452, 761, 691.

Бромід 1-[2-(діетиламіно)етил]-6,8-дифеніл-1*H*,5*H*-імідазо[1,2-*a*]азепін-4-ію (3.158)

Отримано аналогічно сполуці 3.157.

Вихід: 0.41 г (76%). т.пл. 224–225 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 67.20, Н 6.55, Br 17.18, N 9.06. $C_{26}H_{30}BrN_3$. М.м. 464.44.

Обраховано, %: С 67.24, Н 6.51, Br 17.20, N 9.05.

Мас-спектр: 384.2 ($[M-Br]^+$, 100%), 386.2 (20%).

Спектр 1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 8.08 (1H, д, $^3J = 2.0$, H-3), 7.96 (1H, д, $^3J = 2.0$, H-2), 7.84 (2H, д, $^3J = 8.0$, H-2'', H-6''), 7.80 (2H, д, $^3J = 8.0$, H-2', H-6'), 7.63 (1H, с, H-9), 7.56–7.42 (6H, м, H-3'–H-5', H-3''–H-5''), 7.10 (1H, с, H-7), 5.21 (2H, с, $C_{(5)}H_2$), 4.47 (2H, т, $^3J = 5.0$, $N_{(1)}CH_2CH_2$), 2.70 (2H, т, $^3J = 5.0$, $N_{(1)}CH_2CH_2$), 2.39 (4H, к, $^3J = 7.0$, $N(CH_2CH_3)_2$), 0.68 (6H, т, $^3J = 7.0$, $N(CH_2CH_3)_2$).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3031, 2969, 2790, 1627 (C=N), 1586, 1443, 1261, 1211, 764, 747, 694.

Бромід 1-бензил-6,8-дифеніл-1*H*,5*H*-імідазо[1,2-*a*]азепін-4-ію (3.159)

Отримано аналогічно сполуці 3.157.

Вихід: 0.43 г (83%). т.пл. 194–195 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 71.27, Н 5.12, Br 17.58, N 6.19. $C_{27}H_{23}BrN_2$. М.м. 455.39.

Обраховано, %: С 71.21, Н 5.09, Br 17.55, N 6.15.

Мас-спектр: 435.2 (100%), 172.8 (100%), 95(100%),

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 8.17 (1H, д, $^3J = 1.5$, H-3), 8.07 (1H, д, $^3J = 1.5$, H-2), 7.82 (2H, д, $^3J = 7.5$, H-2'', H-6''), 7.76 (2H, д, $^3J = 7.5$, H-2', H-6'), 7.63 (1H, с, H-9), 7.52 (3H, м, H-3''–H-5''), 7.45 (3H, м, H-3'–H-5'), 7.41 (4H, м, H-2''', H-3''', H-5''', H-6'''), 7.34 (1H, т, $^3J = 8.0$, H-4'''), 7.04 (1H, с, H-7), 5.73 (2H, с, $\text{N}_{(1)}\text{CH}_2$), 5.23 (2H, с, $\text{C}_{(5)}\text{H}_2$).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3092, 2964, 2835, 1602 (C=N), 1569, 1513, 1290, 1250, 1183, 1035, 825, 738, 710.

УФ спектр (MeOH), \square_{max} , нм ($\lg \square$): 208 (4.36), 242 (4.02), 270 (4.00), 342 (4.06).

Бромід 1-(4-бромбензил)-6,8-дифеніл-1H,5H-імідазо[1,2-а]азепін-4-ію (3.160)

Отримано аналогічно сполуці **3.157**.

Вихід: 0.46 г (75%). т.пл. 294–295 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 60.65, Н 4.18, Br 29.87, N 5.26. $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{N}_2$. М.м. 534.29.

Обраховано, %: С 60.70, Н 4.15, Br 29.91, N 5.24.

Мас-спектр: 453.0 ($[\text{M}-\text{Br}]^+$, 100%), 454.0 (30%).

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 8.19 (1H, д, $^3J = 1.5$, H-3), 8.08 (1H, д, $^3J = 1.5$, H-2), 7.84 (2H, д, $^3J = 7.0$, H-2'', H-6''), 7.79 (2H, м, H-2', H-6'), 7.63 (3H, м, H-9, H-3''', H-5'''), 7.53 (3H, м, H-3''–H-5''), 7.48 (3H, м, H-3'–H-5'), 7.41 (2H, д, $^3J = 8.0$, H-2''', H-6'''), 7.07 (1H, с, H-7), 5.74 (2H, с, $\text{N}_{(1)}\text{CH}_2$), 5.25 (2H, с, $\text{C}_{(5)}\text{H}_2$).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3059, 3031, 2964, 1661, 1634, 1592, 1578, 1491, 1443, 1413, 1256, 1074, 1015, 792, 766, 697.

Бромід 1-метил-6,8-біс(4-метоксифеніл)-1H,5H-імідазо[1,2-а]азепін-4-ію (3.161)

Отримано аналогічно сполуці **3.157**.

Вихід: 0.43 г (86%). т.пл. 284–285 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 62.78, Н 5.25, Br 18.21, N 6.40. $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{BrN}_2\text{O}_2$. М.м. 439.34.

Обраховано, %: С 62.88, Н 5.28, Br 18.19, N 6.38.

Мас-спектр: 359.0 ($[M-Br]^+$, 100%), 361.0 (30%).

Спектр 1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 7.96 (1H, д, $^3J = 1.5$, H-3), 7.84 (1H, д, $^3J = 1.5$, H-2), 7.79–7.75 (4H, м, H-2', H-6', H-2'', H-6''), 7.39 (1H, с, H-9), 7.06 (2H, д, $^3J = 8.5$, H-3'', H-5''), 7.02 (2H, д, $^3J = 8.5$, H-3', H-5'), 6.99 (1H, с, H-7), 5.12 (2H, с, $C_{(5)}H_2$), 3.95 (3H, с, NCH_3), 3.82 (3H, с, 4''- OCH_3), 3.80 (3H, с, 4'- OCH_3).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3047, 3020, 1603 (C=N), 1580, 1513, 1290, 1245 (C-O), 1183(C-O), 1021, 839, 811.

Бромід 1-бензил-6,8-біс(4-метоксифеніл)-1H,5H-імідазо[1,2-*a*]азепін-4-ію (3.162)

Отримано аналогічно сполучі 3.157.

Вихід: 0.48 г (81%). т.пл. 280–281 °C (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: C 67.54, H 5.29, Br 15.45, N 5.44. $C_{29}H_{27}BrN_2O_2$. М.м. 515.44.

Обраховано, %: C 67.58, H 5.28, Br 15.50, N 5.43.

Мас-спектр: 375.0 (100%), 376.0 (40%).

Спектр 1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 8.07 (1H, д, $^3J = 1.5$, H-3), 7.99 (1H, д, $^3J = 1.5$, H-2), 7.78 (2H, д, $^3J = 8.5$, H-2'', H-6''), 7.72 (2H, д, $^3J = 8.5$, H-2', H-6'), 7.48 (1H, с, H-9), 7.39 (4H, м, H-2''', H-3''', H-5''', H-6'''), 7.34 (1H, м, H-4'''), 7.06 (2H, д, $^3J = 8.5$, H-3'', H-5''), 7.01 (2H, д, $^3J = 8.5$, H-3', H-5'), 6.94 (1H, с, H-7), 5.68 (2H, с, $N_{(1)}CH_2$), 5.16 (2H, с, $C_{(5)}H_2$), 3.82 (3H, с, 4''- OCH_3), 3.80 (3H, с, 4'- OCH_3).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3064, 3031, 1631 (C=N), 1586, 1497, 1443, 1256 (C-O), 764, 755, 719, 697.

Бромід 1-метил-6,8-біс(4-хлорфеніл)-1H,5H-імідазо[1,2-*a*]азепін-4-ію (3.163)

Отримано аналогічно сполучі 3.157.

Вихід: 0.40 г (78%). т.пл. 259–260 °C (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: C 56.32, H 3.80, Br 17.80, Cl 15.84, N 6.26. $C_{21}H_{17}Br_2Cl_2N_2$. М.м. 448.18. Обраховано, %: C 56.28, H 3.82, Br 17.83, Cl 15.82, N 6.25.

Мас-спектр: 367.0 ($[M-Br]^+$, 100%), 369.0 (60%).

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 8.04 (1H, д, $^3J = 1.5$, H-3), 7.90 (1H, д, $^3J = 1.5$, H-2), 7.87 (2H, д, $^3J = 8.5$, H-2'', H-6''), 7.84 (2H, д, $^3J = 8.5$, H-2', H-6'), 7.60 (2H, д, $^3J = 8.5$, H-3'', H-5''), 7.57 (1H, с, H-9), 7.53 (2H, д, $^3J = 8.5$, H-3', H-5'), 7.12 (1H, с, H-7), 5.18 (2H, с, $\text{C}_{(5)}\text{H}_2$), 3.98 (3H, с, NCH_3).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3059, 1631 (C=N), 1586, 1491, 1094, 1007, 839, 825, 786, 512.

УФ спектр (MeOH), \square_{max} нм ($\lg \square$): 208 (4.27), 232 (4.10), 267 (4.28), 325 (4.10).

Бромід 1-метил-6,8-біс(4-бромфеніл)-1H,5H-імідазо[1,2-*a*]азепін-4-ію (3.164)

Отримано аналогічно сполуці **3.157**.

Вихід: 0.44 г (72%). т.пл. 214–215 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 47.00, Н 3.22, Br 44.61, N 5.24. $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{Br}_3\text{N}_2$. М.м. 537.08.

Обраховано, %: С 46.96, Н 3.19, Br 44.63, N 5.22.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 8.06 (1H, д, $^3J = 1.5$, H-3), 7.91 (1H, д, $^3J = 1.5$, H-2), 7.79 (2H, д, $^3J = 8.5$, H-2'', H-6''), 7.77 (2H, д, $^3J = 8.5$, H-2', H-6'), 7.72 (2H, д, $^3J = 8.5$, H-3'', H-5''), 7.66 (2H, д, $^3J = 8.5$, H-3', H-5'), 7.58 (1H, с, H-9), 7.12 (1H, с, H-7), 5.18 (2H, с, $\text{C}_{(5)}\text{H}_2$), 3.98 (3H, с, NCH_3).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3036, 2964, 2723, 2627, 1662, 1631, 1583, 1410, 1373, 1007, 831, 820, 705.

1-Бензил-6,8-біс(4-хлорофеніл)-1H-імідазо[1,2-*a*]азепін (3.165)

Отримано аналогічно сполуці **3.157**, використовуючи метанол як розчинник, кип'ятять суміш 30-40 хв. Неорганічний осад відфільтровують із гарячого розчину. Фільтрат упарюють. До залишку додають 50 мл 2-пропанола, відфільтровують осад і промивають 2-пропанолом.

Вихід: 0.44 г (89%). т.пл. >300 (розк.) °С (із AcOH).

Знайдено, %: С 73.18, Н 4.50, Cl 15.95, N 6.30. $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_2$. М.м. 433.36.

Обраховано, %: С 73.14, Н 4.55, Cl 15.99, N 6.32.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 7.34 (1H, с, H-5), 7.32 (2H, д, $^3J = 7.5$, H-3'', H-5''), 7.28–7.25 (5H, м, H-3', H-5', H-3'''–H-5'''), 7.13 (2H, д, $^3J = 8.0$, H-2'', H-6''), 7.09 (3H, м, H-3, H-2''', H-6'''), 7.07 (1H, с, H-2), 6.97 (2H, д, $^3J = 8.0$, H-2', H-6'), 6.48 (1H, с, H-9), 5.69 (1H, с, H-7), 5.35 (2H, с, $\text{N}_{(1)}\text{CH}_2$).

Спектр ЯМР ^1H ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$), \square , м.д., (J , Гц): 7.44 (3H, м, H-3'''–H-5'''), 7.36 (3H, м, H-3, H-3'', H-5''), 7.32 (1H, с, H-2), 7.28 (2H, д, $^3J = 7.5$, H-3', H-5'), 7.18 (2H, д, $^3J = 8.0$, H-2'', H-6''), 7.03 (2H, д, $^3J = 7.5$, H-2''', H-6'''), 6.94 (2H, м, H-2', H-6'), 6.40 (1H, с, H-9), 6.30 (1H, с, H-5), 5.98 (1H, с, H-7), 5.31 (2H, с, CH_2).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3180, 1661, 1446, 1424, 1360, 1315, 845, 669.

УФ спектр (MeOH), \square_{max} нм ($\lg \square$): 205 (3.82), 238 (3.56), 262 (3.56), 289 (3.48), 385 (3.33).

1-(4-Бромобензил)-6,8-біс(4-хлорофеніл)-1H-імідазо[1,2-*a*]азепін (3.166).

Отримано аналогічно сполучі **3.165**.

Вихід: 0.47 г (78%). т.пл. >300 (розк.) $^{\circ}\text{C}$ (із AcOH).

Знайдено, %: C 62.12, H 3.70, Br 15.28, Cl 13.54, N 5.39. $\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{BrCl}_2\text{N}_2$. М.м. 522.26. Обраховано, %: C 62.09, H 3.67, Br 15.30, Cl 13.58, N 5.36.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 7.53 (2H, д, $^3J = 8.0$, H-3''', H-5'''), 7.34 (1H, с, H-5), 7.27 (4H, м, H-3', H-5', H-3'', H-5''), 7.15 (2H, д, $^3J = 8.0$, H-2'', H-6''), 7.08 (1H, с, H-3), 7.07 (1H, с, H-2), 7.05 (2H, д, $^3J = 7.5$, H-2''', H-6'''), 6.97 (2H, д, $^3J = 8.0$, H-2', H-6'), 6.47 (1H, с, H-9), 5.69 (1H, с, H-7), 5.34 (2H, с, $\text{N}_{(1)}\text{CH}_2$).

Спектр ЯМР ^1H ($\text{CD}_3\text{CO}_2\text{D}$), \square , м.д., (J , Гц): 7.63 (1H, с, H-3), 7.61 (1H, с, H-2), 7.56 (2H, д, $^3J = 8.0$, H-3''', H-5'''), 7.41 (2H, д, $^3J = 8.0$, H-3'', H-5''), 7.35 (2H, д, $^3J = 8.0$, H-3', H-5'), 7.27 (2H, д, $^3J = 8.0$, H-2'', H-6''), 7.20 (2H, д, $^3J = 8.0$, H-2''', H-6'''), 6.98 (2H, д, $^3J = 8.0$, H-2', H-6'), 6.62 (1H, с, H-9), 6.30 (1H, с, H-5), 5.95 (1H, с, H-7), 5.41 (2H, с, CH_2).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3185, 1671, 1477, 1454, 1378, 885, 847, 708, 665.

УФ спектр (MeOH), λ_{\max} , нм (lg ϵ): 202 (3.81), 221 (3.68), 266 (3.41), 307 (3.29), 389 (3.43).

Бромід 3-[(1E)-2-трет-бутил-5,5-диметил-4-оксо-1-гексеніл]-1,2-диметил-1H-імідазол-3-ію (3.171)

Отримано аналогічно сполуці **3.29**.

Вихід: 0.56 г (79 %). т.пл. 232–234 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 56.95, Н 8.20, Br 22.40, N 7.81. C₁₇H₂₉BrN₂O. М.м. 357.32.

Обраховано, %: С 57.14, Н 8.18, Br 22.36, N 7.84.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), δ , м.ч., (*J*, Гц): 7.66 (1H, д, ³*J* = 1.5, H-5), 7.34 (1H, д, ³*J* = 1.5, H-4), 6.73 (1H, с, H-1'), 3.77 (3H, с, 1-CH₃), 3.49 (2H, с, C₍₃₎H₂), 2.51 (3H, с, 2-CH₃), 1.11 (9H, с, 2'-C(CH₃)₃), 0.99 (9H, с, 4'-C(CH₃)₃)

ІЧ спектр, (KBr), ν , см⁻¹: 3053, 2969, 2868, 1701 (C=O), 1533, 1477, 1415, 1368, 1259, 1063, 1013, 772, 655.

Бромід 6,8-дитрет-бутил-1-метил-1,5-дигідроімідазо[1,2-*a*]азепін-4-ію (3.172)

Розчиняють 0.25 г (11.0 ммоль) Na в 20 мл EtOH і додають при перемішуванні 0.71 г (2.00 ммоль) солі **2.83**. Суміш нагрівають 1 год., розчинник упарюють. Осад відфільтровують, промивають діетиловим етером.

Вихід: 0.54 г (80%). т.пл. 252–254 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 60.03, Н 7.97, Br 23.56, N 8.30. C₁₇H₂₇BrN₂. М.м. 339.31.

Обраховано, %: С 60.17, Н 8.02, Br 23.55, N 8.26.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), δ , м.ч., (*J*, Гц): 7.92 (1H, с, H-2), 7.83 (1H, с, H-3), 6.85 (1H, с, H-9), 6.26 (1H, с, H-7), 4.65 (2H, с, C₍₅₎H₂), 3.86 (3H, с, NCH₃), 1.24 (9H, с, 8-C(CH₃)₃), 1.15 (9H, с, 6-C(CH₃)₃).

ІЧ спектр, (KBr), ν , см⁻¹: 3008, 2963, 1636 (C=N), 1594, 1468, 1367, 1244, 813, 797.

Бромід 1-бензил-6,8-дипрет-бутил-1,5-дигідроімідазо[1,2-*a*]азепін-4-ію (3.173)

Отримано аналогічно сполуці **3.157**.

Вихід: 0.41 г (86%). т.пл. 155–156°C (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 66.42, Н 7.56, Br 19.20, N 6.77. C₂₃H₃₁BrN₂. М.м. 415.41.

Обраховано, %: С 66.50, Н 7.52, Br 19.23, N 6.74.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (*J*, Гц): 7.97 (1H, д, ³*J* = 1.5, H-2), 7.91 (1H, д, ³*J* = 1.5, H-3), 7.42 (2H, м, H-3', H-5'), 7.38 (1H, м, H-4'), 7.33 (2H, д, ³*J* = 8.0, H-2', H-6'), 6.85 (1H, с, H-9), 6.20 (1H, с, H-7), 5.56 (2H, с, 1-CH₂), 4.65 (2H, с, C₍₅₎H₂), 1.17 (9H, с, 8-C(CH₃)₃), 1.15 (9H, с, 6-C(CH₃)₃)

Спектр ¹³C-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.д.: 162.4 (C-8), 151.0 (C-6), 142.3 (C-9a), 135.4 (C-1'), 129.7 (C-3', C-5'), 129.3 (C-4'), 128.7 (C-2', C-6'), 124.7 (C-2), 122.0 (C-7), 120.6 (C-3), 107.0 (C-9), 51.5 (1-CH₂), 45.8 (C-5), 38.1 (8-C(CH₃)₃), 37.6 (6-C(CH₃)₃), 29.8 (8-C(CH₃)₃), 28.3 (6-C(CH₃)₃).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3092, 2963, 1633 (C=N), 1594, 1474, 1454, 1367, 1177, 783, 732.

Бромід 11-метил-7,9-біс(4-метоксифеніл)-6H,11H-азепіно[2,1-*b*]бензімідазол-5-ію (3.177)

Отримано аналогічно сполуці **3.174**. Осад відфільтровують і отримують суміш, що містить продукт **3.175** і 2,4-біс(4-метоксифеніл)фуран (1 : 1), яку розділяють методом колончатої хроматографії (силікагель 4060, СНCl₃–EtOAc, 70 : 30).

Вихід: 0.41 г (25%). т.пл. 206–208 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 66.24, Н 5.20, Br 16.30, N 5.75. C₂₇H₂₅BrN₂O₂. М.м. 489.40.

Обраховано, %: С 66.26, Н 5.15, Br 16.33, N 5.72.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (*J*, Гц): 8.24 (1H, м, H-4), 7.99 (1H, м, H-1), 7.89 (4H, м, H-2', H-6', H-2'', H-6''), 7.71 (1H, с, H-10), 7.64 (2H, м, H-2, H-3), 7.12 (1H, с, H-8), 7.06 (2H, д, ³*J* = 8.5, H-3'', H-5''), 7.01 (2H, д, ³*J* = 8.5, H-3', H-5'), 5.42 (2H, с, C₍₆₎H₂), 4.21 (3H, с, NCH₃), 3.89 (3H, с, 4''-OCH₃), 3.85 (3H, с, 4'-OCH₃).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3003, 2930, 2835, 1600, 1572, 1513, 1259 (C-O), 1180, 1024, 828, 750.

Бромід 11-метил-7,9-біс(4-хлорфеніл)-6H,11H-азепіно[2,1-b]бензімідазол-5-ію (3.178)

Отримано аналогічно сполуці **3.174**.

Вихід: 0.66 г (40%). т.пл. 203–205 °C (із MeCN).

Знайдено, %: C 60.08, H 3.78, Br 16.07, Cl 14.22, N 5.65. $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{BrCl}_2\text{N}_2$. М.м. 498.24. Обраховано, %: C 60.27, H 3.84, Br 16.04, Cl 14.23, N 5.62.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 8.31 (1H, м, H-4), 8.02–7.94 (5H, м, H-1, H-2', H-6', H-2'', H-6''), 7.90 (1H, с, H-10), 7.67 (2H, м, H-2, H-3), 7.57 (2H, д, $^3J = 8.0$, H-3'', H-5''), 7.49 (2H, д, $^3J = 8.0$, H-3', H-5'), 7.23 (1H, с, H-8), 5.49 (2H, с, $\text{C}_{(6)}\text{H}_2$), 4.24 (3H, с, NCH_3).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3025, 1622 (C=N), 1575, 1480, 1407, 1091, 1010, 839, 820, 766.

УФ спектр (MeOH), \square_{max} , нм ($\lg \square$): 242 (4.22), 274 (4.34), 326 (4.21), 332 (4.20).

Бромід 11-метил-7,9-біс(4-бромфеніл)-6H,11H-азепіно[2,1-b]бензімідазол-5-ію (3.179)

Отримано аналогічно сполуці **3.174**.

Вихід: 0.82 г (42%). т.пл. 202–203 °C (із MeCN).

Знайдено, %: C 51.10, H 3.30, Br 40.86, N 4.79. $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{Br}_3\text{N}_2$. М.м. 587.14. Обраховано, %: C 51.14, H 3.26, Br 40.83, N 4.77.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 8.32 (1H, м, H-4), 8.03 (1H, м, H-1), 7.93 (4H, д, $^3J = 8.0$, H-2', H-6', H-2'', H-6''), 7.89 (1H, с, H-10), 7.71–7.62 (6H, м, H-2, H-3, H-3', H-5', H-3'', H-5''), 7.26 (1H, с, H-8), 5.51 (2H, с, $\text{C}_{(6)}\text{H}_2$), 4.26 (3H, с, NCH_3).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3020, 1622 (C=N), 1575, 1480, 1404, 1071, 1004, 836, 817, 766.

Бромід 7,9-дитрет-бутил-5-метил-5,10-дигідрозепіно[2,1-*b*]бензімідазол-11-ію (3.180)

Отримано аналогічно сполуці **3.157**.

Вихід: 0.58 г (45%). т.пл. 182–184 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 64.66, Н 7.55, Br 20.50, N 7.20. C₂₁H₂₉BrN₂. М.м. 389.37.

Обраховано, %: С 64.78, Н 7.51, Br 20.52, N 7.19.

Спектр ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (*J*, Гц): 8.40 (1H, м, Н-1), 8.00 (1H, м, Н-4), 7.67 (2H, м, Н-2, Н-3), 7.09 (1H, с, Н-6), 6.41 (1H, с, Н-8), 4.90 (2H, с, C₍₁₀₎H₂), 4.07 (3H, с, NCH₃), 1.32 (9H, с, 7-C(CH₃)₃), 1.21 (9H, с, 9-C(CH₃)₃).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 2963, 1636 (C=N), 1586, 1474, 1412, 1244, 1012, 772.

Додаток В

В розрахунках спектра біологічної активності синтезованих нами нових речовин використано програму PASS (Prediction of Activity Spectra for Substances) [207,207]. В основу програми покладено порівняння розрахованих 2D дескрипторів для кожної молекули (MNA – Multilevel Neighbourhoods of Atoms – багаторівневий метод найближчого оточення атомів) з набором дескрипторів для вибірки сполук з високою активністю й вибірки неактивних сполук, відповідно. Кінцевий результат подається програмою як імовірність виявлення сполукою активності (P_a) та неактивності (P_i), в долях одиниці. В розрахунок включено більше 3000 типів активностей для кожної сполуки, порогом активності було вибрано $P_a > 0.90$; $P_i < 0.01$.

6,8-Біс(4-метоксифеніл)імідазо[1,2-*a*]піридин (4.2)

Отримано аналогічно сполуці **4.1**.

Вихід: 0.57 г (87 %). т.пл. 101–102 °С (із *i*-PrOH/H₂O).

Знайдено, %: С 76.30, Н 5.50, N 8.49. С₂₁Н₁₈N₂O₂. М.м. 330.38. Обраховано, %: С 76.34, Н 5.49, N 8.48.

Спектр ¹Н-ЯМР (ДМСО-d₆), □, м.ч., (*J*, Гц): 8.81 (1Н, с, Н-5), 8.23 (2Н, д, ³*J* = 8.0, Н-2'', Н-6''), 8.02 (1Н, с, Н-7), 7.74 (2Н, д, ³*J* = 8.5, Н-2', Н-6'), 7.67 (1Н, с, Н-2), 7.64 (1Н, с, Н-3), 7.08 (4Н, м, Н-3', Н-5', Н-3'', Н-5''), 3.84 (3Н, с, 4''-ОСН₃), 3.83 (3Н, с, 4'-ОСН₃).

ІЧ спектр, (KBr), □, см⁻¹: 3092, 2964, 2835, 1606, 1508, 1494, 1262, 1245 (С-О), 1035 (С-О), 825, 808.

6,8-Ди(2-тіеніл)імідазо[1,2-*a*]піридин (4.4)

Отримано аналогічно сполуці **4.1**.

Вихід: 0.48 г (85 %). т.пл. 120–122 °С (із *i*-PrOH/H₂O).

Знайдено, %: С 63.84, Н 3.57, N 9.91, S 22.70. $C_{15}H_{10}N_2S_2$. М.м. 282.38.

Обраховано, %: С 63.80, Н 3.57, N 9.92, S 22.71.

Спектр 1H -ЯМР (ДМСО- d_6), □, м.ч., (J , Гц): 8.91 (1H, с, Н-5), 8.31 (1H, м, Н-5''), 8.08 (1H, с, Н-7), 7.95 (1H, м, Н-3'), 7.72 (2H, м, Н-5', Н-3''), 7.67 (1H, с, Н-2), 7.62 (1H, с, Н-3), 7.25 (1H, м, Н-4''), 7.21 (1H, м, Н-4').

ІЧ спектр, (KBr), □, cm^{-1} : 3075, 2964, 1552, 1491, 1404, 1312, 1234, 1147, 1097, 1080, 1035, 814, 716, 699.

6,8-Диметилімідазо[1,2-*a*]піридин гідрохлорид (4.6)

Отримано аналогічно сполуці 4.5. До залишку додають 2 мл НСІ (конц.), розчин упарюють. Осад відфільтровують і промивають 2-пропанолом.

Вихід: 0.33 г (90 %). т.пл. 188–190 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 59.20, Н 6.07, Cl 19.43, N 15.36. $C_9H_{11}ClN_2$. М.м. 182.65.

Обраховано, %: С 59.18, Н 6.07, Cl 19.41, N 15.34.

Спектр 1H -ЯМР 4.9 (ДМСО- d_6), □, м.ч., (J , Гц): 7.80 (1H, с, Н-5), 7.58 (1H, с, Н-2), 7.48 (1H, с, Н-3), 6.85 (1H, с, Н-7), 2.59 (3H, с, 8- CH_3), 2.28 (3H, с, 6- CH_3).

Спектр 1H -ЯМР 4.9+НСІ (ДМСО- d_6), □, м.ч., (J , Гц): 8.62 (1H, с, Н-5), 8.32 (1H, с, Н-2), 8.20 (1H, с, Н-3), 7.67 (1H, с, Н-7), 2.61 (3H, с, 8- CH_3), 2.39 (3H, с, 6- CH_3).

2,4-Дифенілпіридо[1,2-*a*]бензімідазол (4.7)

Отримано аналогічно сполуці 4.1.

Вихід: 0.59 г (93 %). т.пл. 172–174 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 86.20, Н 5.03, N 8.76. $C_{23}H_{16}N_2$. М.м. 320.38. Обраховано, %: С 86.22, Н 5.03, N 8.74.

Спектр 1H -ЯМР (ДМСО- d_6), □, м.ч., (J , Гц): 9.45 (1H, д, $^4J = 1.2$, Н-1), 8.52 (1H, д, $^3J = 8.0$, Н-6), 8.29 (2H, д, $^3J = 7.5$, Н-2'', Н-6''), 8.08 (1H, д, $^4J = 1.2$, Н-3), 7.97 (2H, д, $^3J = 7.0$, Н-2', Н-6'), 7.89 (1H, д, $^3J = 8.0$, Н-9), 7.59–7.41 (8H, м, Н-7, Н-8, Н-3'–Н-5', Н-3''–Н-5'').

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3047, 1480, 1460, 1441, 1337, 1267, 775, 761, 744, 697.

2,4-Біс(4-метоксифеніл)піридо[1,2-а]бензімідазол (4.8)

Отримано аналогічно сполуці 4.1.

Вихід: 0.67 г (88 %). т.пл. 139–140 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 78.91, Н 5.30, N 7.34. $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$. М.м. 380.43. Обраховано, %: С 78.93, Н 5.30, N 7.36.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 9.32 (1H, д, $^4J = 1.0$, H-1), 8.49 (1H, д, $^3J = 8.0$, H-6), 8.30 (2H, д, $^3J = 9.0$, H-2'', H-6''), 8.00 (1H, д, $^4J = 1.0$, H-3), 7.89 (3H, м, H-9, H-2', H-6'), 7.53 (1H, т, $^3J = 8.0$, H-8), 7.41 (1H, т, $^3J = 8.0$, H-7), 7.12 (4H, м, H-3', H-5', H-3'', H-5''), 3.88 (3H, с, 4''-OCH₃), 3.82 (3H, с, 4'-OCH₃).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3042, 2930, 2835, 1611, 1508, 1485, 1460, 1248 (C-O), 1178 (C-O), 1032, 831, 820, 733.

2,4-Біс(4-хлорофеніл)піридо[1,2-а]бензімідазол (4.9)

Отримано аналогічно сполуці 4.1.

Вихід: 0.70 г (91 %). т.пл. 195–196 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 70.99, Н 3.61, Cl 18.20, N 7.22. $\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2$. М.м. 389.27. Обраховано, %: С 70.96, Н 3.62, Cl 18.21, N 7.20.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 9.51 (1H, с, H-1), 8.51 (1H, м, H-6), 8.39 (2H, д, $^3J = 8.0$, H-2'', H-6''), 8.14 (1H, с, H-3), 8.02 (2H, д, $^3J = 8.0$, H-2', H-6'), 7.90 (1H, м, H-9), 7.63 (4H, м, H-3', H-5', H-3'', H-5''), 7.55 (1H, м, H-8), 7.45 (1H, м, H-7).

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3053, 1482, 1459, 1090, 1012, 817, 733.

2,4-Ди(2-тіеніл)піридо[1,2-а]бензімідазол (4.10)

Отримано аналогічно сполуці 4.1.

Вихід: 0.55 г (83 %). т.пл. 138–141 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 68.60, Н 3.64, N8.42, S 19.30. $C_{19}H_{12}N_2S_2$. М.м. 332.44.

Обраховано, %: С 68.64, Н 3.64, N8.43, S 19.29.

Спектр 1H -ЯМР (ДМСО- d_6), □, м.ч., (J , Гц): 9.38 (1H, д, $^4J = 1.0$, H-1), 8.52 (1H, д, $^3J = 8.0$, H-6), 8.42 (1H, уш.с, H-5"), 8.23 (1H, д, $^4J = 1.0$, H-3), 7.94 (1H, д, $^3J = 8.0$, H-9), 7.78 (2H, м, H-5', H-3"), 7.67 (1H, д, $^3J = 4.5$, H-3'), 7.56 (1H, т, $^3J = 8.0$, H-8), 7.46 (1H, т, $^3J = 8.0$, H-7), 7.30 (1H, м, H-4"), 7.26 (1H, м, H-4').

ІЧ спектр, (KBr), □, cm^{-1} : 3064, 2924, 1631, 1485, 1460, 1410, 1373, 1049, 873, 755, 699.

2,4-Дитрет-бутилпіридо[1,2-*a*]бензімідазол (4.11)

Отримано аналогічно сполуці 4.5. Після упарювання метанольного розчину до залишку додають 15 мл води, осад відфільтровують.

Вихід: 0.51 г (91 %). т.пл. 121–122 °С (із *i*-PrOH/ H_2O).

Знайдено, %: С 81.43, Н 8.62, N 9.97. $C_{19}H_{24}N_2$. М.м. 280.40. Обраховано, %: С 81.38, Н 8.63, N 9.99.

Спектр 1H -ЯМР (ДМСО- d_6), □, м.ч., (J , Гц): 8.66 (1H, д, $^4J = 1.0$, H-1), 8.36 (1H, д, $^3J = 8.0$, H-6), 7.83 (1H, д, $^3J = 8.0$, H-9), 7.46 (1H, т, $^3J = 8.0$, H-8), 7.40 (1H, д, $^4J = 1.0$, H-3), 7.32 (1H, т, $^3J = 8.0$, H-7), 1.61 (9H, с, 4- $C(CH_3)_3$), 1.40 (9H, с, 2- $C(CH_3)_3$).

ІЧ спектр, (KBr), □, cm^{-1} : 2964, 2863, 1491, 1480, 1460, 1362, 1340, 1250, 1228, 769, 739.

6,8-Дифеніл[1,2,4]тріазоло[4,3-*a*]піридин (4.12)

Отримано аналогічно сполуці 4.1.

Вихід: 0.50 г (92 %). т.пл. 146–147 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 79.65, Н 4.82, N 15.50. $C_{18}H_{13}N_3$. М.м. 271.31. Обраховано, %: С 79.68, Н 4.83, N 15.49.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 9.36 (1H, с, H-3), 8.94 (1H, д, $^4J = 1.0$, H-5), 8.32 (2H, д, $^3J = 8.0$, H-2", H-6"), 7.96 (1H, д, $^4J = 1.0$, H-7), 7.86 (2H, д, $^3J = 8.0$, H-2', H-6'), 7.58–7.45 (6H, м, H-3'–H-5', H-3''–H-5'').

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3089, 3063, 1487, 1451, 1358, 1163, 774, 761, 693.

6,8-Біс(4-хлорофеніл)[1,2,4]тріазоло[4,3-*a*]піридин (4.13)

Отримано аналогічно сполуці **4.1**.

Вихід: 0.60 г (89 %). т.пл. 224–225 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 63.58, Н 3.26, Cl 20.82, N 12.34. $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{N}_3$. М.м. 340.20.

Обраховано, %: С 63.55, Н 3.26, Cl 20.84, N 12.35.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 9.37 (1H, с, H-3), 8.99 (1H, д, $^4J = 1.0$, H-5), 8.42 (2H, д, $^3J = 8.0$, H-2", H-6"), 8.01 (1H, д, $^4J = 1.0$, H-7), 7.90 (2H, д, $^3J = 8.0$, H-2', H-6'), 7.64 (4H, м, H-3', H-5', H-3'', H-5'').

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3087, 1485, 1418, 1399, 1166, 1097, 1015, 825, 797.

Йодид 2-метил-6,8-дифеніл-2H-[1,2,4]тріазоло[4,3-*a*]піридин-4-ію (4.22)

Отримано аналогічно сполуці **4.21**.

Вихід: 0.49 г (81 %). т.пл. 249–251 °С (із *i*-PrOH).

Знайдено, %: С 55.26, Н 3.90, I 30.70, N 10.18. $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{IN}_3$. М.м. 413.25.

Обраховано, %: С 55.22, Н 3.90, I 30.71, N 10.17.

Спектр ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), \square , м.ч., (J , Гц): 10.72 (1H, с, H-3), 9.32 (1H, с, H-5), 8.41 (1H, с, H-7), 8.16 (2H, д, $^3J = 8.0$, H-2", H-6"), 7.95 (2H, д, $^3J = 8.0$, H-2', H-6'), 7.64 (6H, м, H-3'–H-5', H-3''–H-5'').

ІЧ спектр, (KBr), \square , cm^{-1} : 3053, 2997, 1564, 1491, 1161, 769, 691.