

ЦИКЛОПРИЄДНАННЯ ПРОПАРГІЛАМІНУ ДО ЦИКЛІЧНИХ КЕТОНІВ В ПРИСУТНОСТІ СОЛЕЙ МІДІ

Єгоров Д.В.¹, Сотнік С.О.^{2,3}, Асаула В.М.², Колотілов С.В.²,
Рябухін С.В.³, Волочнюк Д.М.¹, Роженко О.Б.¹

¹ Інститут органічної хімії НАН України, вул. Академіка Кухаря, Київ, Україна

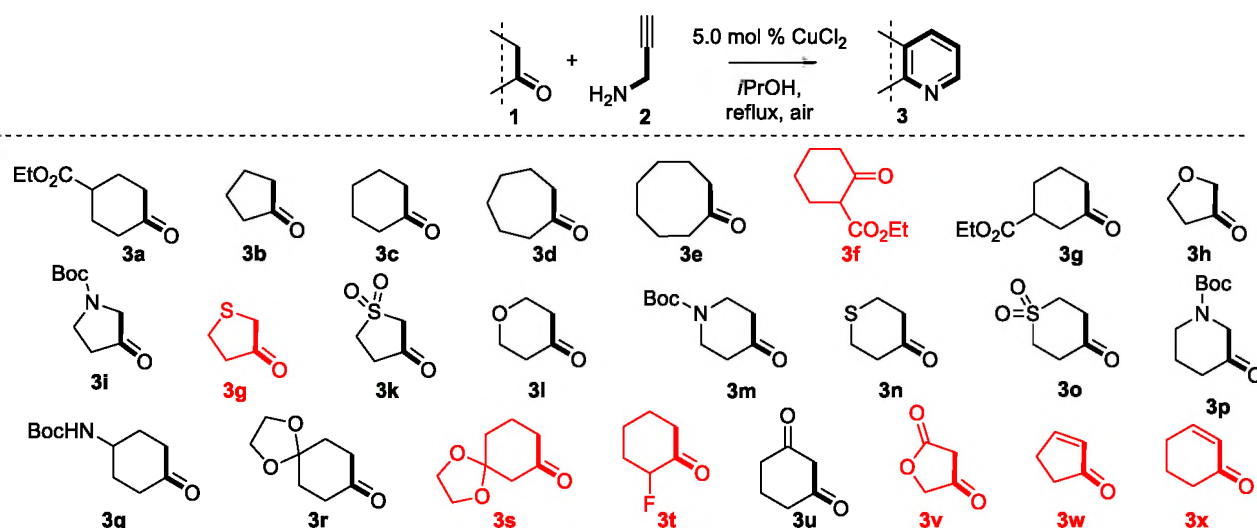
² Інститут фізичної хімії імені Л. В. Писаржевського НАН України, Київ, Україна

³ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, dmitriy@hotmail.com

З моменту відкриття каталізованої золотом одностадійної реакції амінування/анулювання/ароматизації карбонільних сполук і пропаргіламіну групою Абіатті в 2003 [1] ця реакція широко використовувалася для синтезу функціональних піридинів, які важкодоступні іншими шляхами синтезу. На даний момент переважна більшість зареєстрованих реакцій цього типу проводилася в присутності сполук Au(III) або наночастинок Au. Крім того, нещодавно була описана версія перетворення каталізована $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ (де btc^{3-} - 1,3,5-бензолтрикарбоксилат) [2]. Реакція протікає з помірними виходами протягом 21 год при 75 °С.

У цьому дослідженні з використанням серії циклічних кетонів 1 досліджувався вплив джерела Cu(II) (CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ тощо), розчинників, наявності додаткових окислювачів і часу реакції. тиск навколишнього повітря.

Реакційні суміші аналізували за допомогою ВЕРХ та ГХ, а продукти ідентифікували за допомогою ЯМР та ВЕРХ. Було виявлено, що CuCl_2 і $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ як каталізатори призвели до порівнянних результатів, тоді як ефективність $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ була нижчою. У всіх випадках ароматизація ймовірного дигідропіридинового проміжного продукту відбувалася внаслідок реакції з киснем повітря. Час реакції в деяких випадках при використанні CuCl_2 у спиртовому середовищі становив менше 30 хв. Запропонована методика дозволила досягти 50-70 % виходу піридинів 3. Визначені межі застосування реакції для циклічних кетонів. Для піридинів 3с, 3т, 3г, 3q було проведено масштабування з дециграмовими виходами.



1. Abbiati G., Arcadi A., Bianchi G., Giuseppe S. Di, Marinelli F., Rossi E. Sequential amination/annulation/aromatization reaction of carbonyl compounds and propargylamine: A new one-pot approach to functionalized pyridines. *Journal of Organic Chemistry*. 2003. Вип. 68, № 18. С. 6959–6966.

2. Meng Y. Y., Kang W. F., Si X. J., Song Y. Y., Li Y. J., Xu F. HKUST-1-Catalyzed Formation of C–C and C–N Bonds: Rapid Assembly of Substituted Pyridines from Propargylamine and Carbonyl Compounds. *ChemistrySelect*. 2018. Вип. 3, № 31. С. 8793–8796.