

углерода C-4 и C-16 терпенового остова. В качестве ключевой реакции использовали Cu-катализируемое 1,3-диполярное циклоприсоединение.

На первой стадии проводили функционализацию изоимаровой кислоты **1** по винильной двойной связи с помощью Pd-катализируемого кросс-сочетания с метиловым эфиром 2-иодбензойной кислоты **2a** или 1-азидо-2-иодбензолом **2b** [1].

В синтезе бис(1,2,3-триазилил)-макроциклов **8a-d** проводили гидролиз метилового эфира бензойной кислоты **3a** и взаимодействие дихлорангидрида 16-(2-карбоксифенил)-изоимарата с пропаргиламином. Cu-Катализируемой реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения дипропаргиламида **6** с диазидами **7a-d**

(1,2-бис-(2-азидоэтокси)этан, 1,6-диазогексан, 1,5-диазопентан, 1-азидо-2-(2-азидоэтокси)этан) получали макроциклические соединения **8a-d**, различающиеся размером полости и количеством атомов кислорода.

Синтез макроциклов **11a-d**, сочетающих в структуре природный дитерпеноид, 1,2,3-триазол и аминокислотные остатки глицина и валина, включал амидирование 16-(2-азидофенил)-изоимарата **3b** дипептидами **9a-d** с терминальной ацетиленовой связью и внутримолекулярную циклизацию реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-33-60043.

Список литературы

1. Gromova M.A., Kharitonov Y.V., Rybalova T.V., Shults E.E. // *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, 2020. – V. 151. – P. 1817–1827.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПИРИДИЛСУЛЬФОНАТОВ В Pd-КАТАЛИЗИРУЕМЫХ РЕАКЦИЯХ C–C СОЧЕТАНИЯ

К.Д. Ерин, А.Н. Санжиев, Е.А. Краснокутская

Научный руководитель – д.х.н., руководитель НОЦ Н.М. Кижнера Е.А. Краснокутская

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, kde2@tpu.ru

Сульфонатные группы известны в качестве хорошо уходящих функциональных групп и сравнительно легко замещаются, что находит применение в реакциях нуклеофильного замещения и Pd-катализируемых реакций сочетания. Пиридинил сульфонаты наряду с галогенпроизводными пиридина также используют в реакциях углерод-углеродного сочетания, катализируемых палладием и другими переходными металлами [1].

В качестве эксперимента была проведена реакция 5-хлор-пиридин-2-ил трифторметансульфоната **1a** со стиролом в присутствии Pd(OAc)₂ с образованием продуктов гомо- и кросс-сочетания (схема 1).

Образование бипиридинов в результате реакции Pd-катализируемого сочетания пиридинил сульфонатов представляет перспективную для изучения область. Известно, что 2-2'бипиридин и его производные являются хорошими лигандами [2], также сообщается о применении соединений на основе бипиридинов и их про-

изводных в кардиологии в качестве препаратов, применяемых при сердечной недостаточности, аритмии, а также при лечении болезни Паркинсона [3].

Таким образом, целью данной работы является разработка новых методов функционализации пиридинил сульфонатов через Pd-катализируемые реакции сочетания, а также исследование реакционной способности различных пиридинил сульфонатов в реакциях данного типа.

Была проведена серия опытов для подбора наиболее оптимальных условий получения бипиридина **2** (схема 2), так как при начальном варианте проведения реакции в ДМФА в присутствии триэтиламина было замечено образование N,N-диметиламинопиридина и N,N-диэтиламинопиридина в качестве побочных продуктов, а технический выход 5,5'-дихлор-2,2'-бипиридина **2** составил 23 %.

На момент написания работы наиболее перспективной системой является нагрев 5-хлор-

пиридин-2-ил трифторметансульфоната **1a** при 80 °С в этаноле в присутствии K_2CO_3 , в которой технический выход бипиридина **2** составил 37%.

Ведутся дальнейшие исследования для разработки удобного метода получения различных бипиридинов из пиридиновых эфиров сульфокислот.

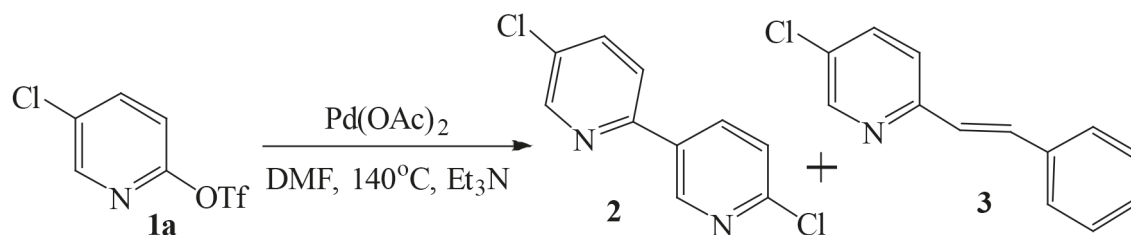
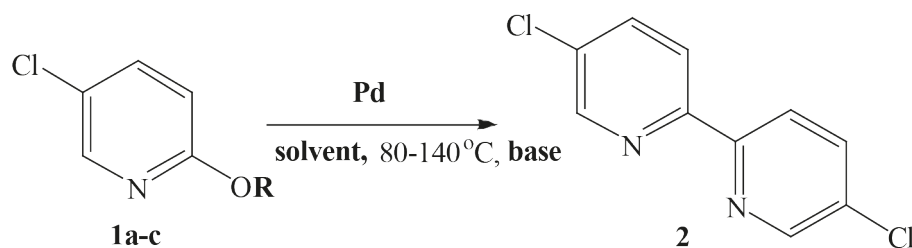


Схема 1.



R = **a** - Tf; **b** - Ts; **c** - $SO_2\text{Camph}$

Pd = $Pd(OAc)_2$, $PdCl_2$

base = Et_3N , K_2CO_3 , $NaOAc$

solvent = DMF , $DMSO$, $EtOH$

Схема 2.

Список литературы

1. Kassanova, A.Z., Krasnokutskaya, E.A., Filimonov, V.D. // *Russ Chem Bull.*, 2016. – 65. – P. 2559–2567.
2. Kaes C., Katz A., Hosseini M.W. // *Chem. Rev.*, 2000. – 100. – 10. P.3553–3590.
3. Li S., Crooks A., Wei X., Leon J. // *Crit Rev Toxicol.*, 2004. – 34. – 5. – P. 447–60.