



⌚

⌚

Рисунок 2. Рассчитанные поверхности нуклеофильной и электрофильной восприимчивости для молекул 1,1'-сукцинилди(имидазола)

Атомы углерода карбонильных групп (синий или голубой цвет) являются центрами нуклеофильной восприимчивости, которые легко атакуются различными нуклеофилами с образованием производных соответствующих дикарбоновых кислот [1]. Атомы азота N³ с неподеленными электронными парами в имидазольных фрагментах должны являться центрами электрофильной восприимчивости, которые могут реагировать с различными электрофилами, в частности с n-алкилбромидами [4]. Но областей на атомах N³, окрашенных в зеленый или желто-зеленый цвет, в расчетах не наблюдается, что может свидетельствовать о пониженной реакционной способности этих атомов азота в реакциях с электрофильными агентами.

Список литературы

1. *Staab H. A., Bauer H., Schneider K. M.* Azolides in Organic Synthesis and Biochemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002. 502 p.
2. *Пурыгин П. П., Алексеев В. Ю., Агапова Е. А. и др.* // Бутлеровские сообщения. 2019. Т. 58, № 6. С. 49–54.
3. *Пурыгин П. П., Алексеев В. Ю., Алексеев И. Н. и др.* // Бутлеровские сообщения. 2018. Т. 54, № 6. С. 111–115.
4. *Aiad I., Emam D., El-Deeb A. et al.* // J. Surfact. Deterg. 2013. Vol. 16. P. 927–935.

УДК 544.47

М. Г. Игнатишина, Р. Н. Шахмаев, В. В. Зорин

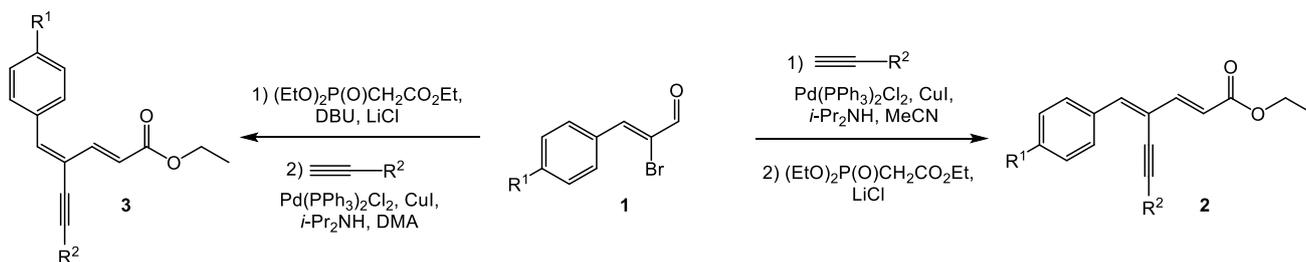
*Уфимский государственный нефтяной технический университет,
650062, Россия, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1,
biochem@rusoil.net*

СТЕРЕОДИВЕРГЕНТНЫЙ СИНТЕЗ 2-АЛКИНИЛ БУТА-1,3-ДИЕНОВ

Ключевые слова: кросс-сочетание, 2-алкинил бута-1,3-диены, стереодивергентный синтез, винилгалогениды.

Pd/Cu-катализируемое кросс-сочетание винилгалогенидов или псевдогалогенидов с терминальными алкинами (реакция Соногашира) является наиболее простым и надежным методом получения изомерно чистых сопряженных енинов. Высокая эффективность, мягкие условия и простота проведения этой реакции способствовали быстрому развитию химии простых енинов и ендиновых противоопухолевых антибиотиков, однако есть только несколько примеров ее использования для синтеза разветвленных ненасыщенных соединений [1–2]. К одному из интересных и малоизвестных классов енинов относятся 2-алкинил бута-1,3-диены, являющиеся полезными диеновыми компонентами в реакциях Дильса-Альдера [3] и ключевыми структурными фрагментами современных π -сопряженных полимеров и хромофоров [4–5].

Нами разработан стереодивергентный подход к синтезу 2-алкинил бута-1,3-диенов с сохранением или практически полной инверсией олефиновой конфигурации исходных (2*Z*)-2-бром-3-арилпроп-2-еналей на основе реакций Хорнера-Уодсворта-Эммонса (HWE) и Соногашира (схема).



R¹ = H, OMe, NO₂
 R² = C₆H₁₃, C₉H₁₉, CH(CH₃)₃, Ph, CH(CH₃)₂OH,
 (CH₂)₂OH, Si(CH₃)₃, CH₂N(CH₃)₂

Схема. Реакции Хорнера-Уодсворта-Эммонса (HWE) и Соногашира

Pd/Cu катализируемое кросс-сочетание (2*Z*)-2-бром-3-арилпроп-2-еналей **1** с терминальными алкинами гладко протекает в присутствии PdCl₂(PPh₃)₂, CuI и диизопропиламина в MeCN с образованием соответствующих ениновых альдегидов. Их олефинирование *in situ* триэтилфосфоацетатом в присутствии LiCl (условия Masamune-Roush) приводит к 2*E*,4*Z*-диенинам **2** с хорошими выходами (до 86 %). 2*E*-конфигурация была установлена на основе высокого значения КССВ (более 15 Гц) винильных протонов. 4*Z*-геометрия была определена на основе корреляции NOESY между H-3 и бензилиденовым протоном, а также отсутствия корреляции между H-3 и *орто*-ароматическим протоном.

Затем нами был осуществлен синтез 2-алкинил бута-1,3-диенов из тех же исходных соединений с использованием обратной последовательности HWE-олефинирование / сочетание Соногашира. Взаимодействие (2*Z*)-2-бром-3-арилпроп-2-еналей **1** с триэтилфосфоацетатом в стандартных условиях Masamune-Roush (DBU, LiCl) дает соответствующие (2*E*,4*Z*)-4-бром-5-арилпента-2,4-диеноаты с высокими выходами (78–85 %) и полной *E*-стереоселективностью. Сочетание Соногашира полученных бромдиенов с аналогичным рядом алкинов в присутствии PdCl₂(PPh₃)₂, CuI и диизопропиламина в DMA приводит к образованию к 2*E*,4*E*-диенинов **3** с 83–98% стереохимической чистотой. 4*E*-конфигурация была установлена на основе корреляции NOESY между H-3 и *орто*-ароматическим протоном, а также отсутствия корреляции между H-3 и бензилиденовым протоном.

Эффекты растворителя и *пара*-заместителей свидетельствует в пользу цвиттер-ионного механизма инверсии с развитием положительного заряда на бензильном атоме углерода.

Таким образом, простым переключением последовательности реакций Соногашира и Хорнера-Уодсворта-Эммонса можно получить 2-алкинил бута-1,3-диены с сохранением или почти полной инверсией конфигурации двойной связи. Насколько нам известно, это первый пример получения обоих индивидуальных *E*- и *Z*-изомеров енинов из одного стереоизомера винильных электрофилов с использованием реакции Соногашира.

Список литературы

1. Negishi E., Anastasia L. // Chemical Reviews. 2003. Vol. 103. P. 1979–2018.
2. Doucet H., Hierso J.-C. // Angewandte Chemie International Edition. 2007. Vol. 46. P. 834–871.
3. Hopf H., Jäger H., Ernst L. // Liebigs Annalen. 1996. Vol. 1996. P. 815–824.
4. Pahadi N. K., Camacho D. N., Nakamura I. et al. // Journal of Organic Chemistry. 2006. Vol. 71. P. 1152–1155.
5. McQuade D. T., Pullen A. E., Swager T. M. // Chemical Reviews. 2000. Vol. 100. P. 2537–2574.