

Рациональный синтез эфиров 4-арил-2,2'-бипиридин-6-карбоновых кислот

© Криночкин¹ Алексей Петрович, Копчук^{1,2*†} Дмитрий Сергеевич, Сантра¹ Согата, Рахман¹ Матур, Ковалев¹ Игорь Сергеевич, Гири³ Коусик, Зырянов^{1,2} Григорий Васильевич, Русинов^{1,2} Владимир Леонидович и Чупахин^{1,2} Олег Николаевич

¹ Уральский федеральный университет. Ул. Мира, 19. г. Екатеринбург, 620002. Россия.
Тел./факс: (343) 375-45-01.

² Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН.
Ул. Ковалевской, 22. Ул. Академическая, 20. г. Екатеринбург, 620990. Россия.
Тел./факс: (343) 369-30-58. E-mail: dkorchuk@mail.ru

³ Центр вычислительных наук, Факультет фундаментальных и прикладных наук, Центральный университет Пенджаба, Городской кампус. Ул. Манса Роад, г. Битхинда, 151001. Индия.

*Ведущий направление; †Поддерживающий переписку

Ключевые слова: гетероциклизация, метод Кренке, 2,2'-бипиридины, этерификация, лиганды.

Аннотация

Лиганды олигопиридинового ряда являются одним из важных классов гетероциклических соединений, они используются в самых различных областях практической деятельности. Например, они применяются для связывания катионов переходных металлов, как хромофоры для фосфоресцентных меток и т.д. Введение дополнительных ароматических заместителей в их структуру необходимо для смещения максимумов поглощения и испускания соединения в область больших длин волн, поскольку незамещенный 2,2'-бипиридин имеет слишком коротковолновые значения данных параметров. В рамках настоящей работы нами разработан рациональный синтетический подход к эфирам 4-арил-2,2'-бипиридин-6-карбоновых кислот, что ранее практически не было рассмотрено в литературе. При этом предложенный ранее метод получения заключался в изначальном проведении реакции Кневенагеля ароматического альдегида с солью пировиноградной кислоты, последующем использовании метода Кренке для построения одного из пиридиновых колец и, наконец, этерификации полученной кислоты. При этом выходы на стадии этерификации готовой кислоты не превышают 48%, реакция реализуется в среде метанола в присутствии серной кислоты. Основные проблемы этой стадии связаны с очень низкой растворимостью исходной кислоты или ее аммонийной соли, которая образуется в результате проведения синтеза Кренке, а также процессами осмоления реакционной массы. В данной работе нами был предложен альтернативный подход, подразумевающий проведение реакции этерификации продукта на стадии реакции Кневенагеля, что является весьма легко осуществимой процедурой. Последующая гетероциклизация по методу Кренке протекает также достаточно легко, как и выделение необходимых сложных эфиров бипиридинкарбоновых кислот, их выходы являются приемлемыми (55-60%). При этом показана возможность использования в качестве исходных соединений различных производных бензальдегида. Следует отметить, что ранее в литературе были представлены более сложные варианты синтезов 2-алкоксикарбонилпиридинов, в частности с использованием катализаторов, но применение именно метода Кренке в этом случае описано не было.