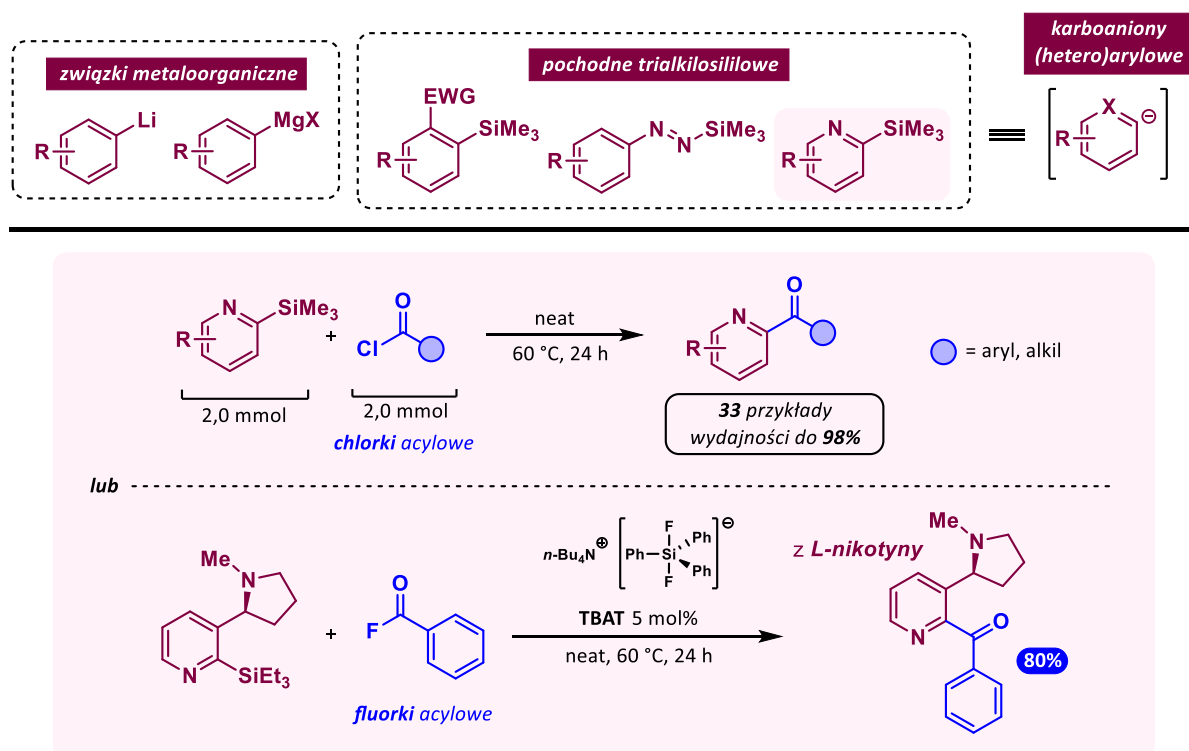


Procesy acylowania 2-sililowanych pirydyn – synteza ketonów 2-pirydylowych

Jan Dudziński

Kierownik: **dr hab. Michał Barbasiewicz**

Aromatyczne trialkosilany mogą stanowić syntetyczne równoważniki karboanionów arylowych („Ar⁻”), które są niewspółmiernie bardziej stabilne, trwałe na powietrzu oraz odporne na wilgoć w porównaniu z ich metaloorganicznymi odpowiednikami, takimi jak związki lito- i magnezoorganiczne. W 1981 roku Effenberger pokazał, że orto-podstawione grupami wyciągającymi elektrony (EWG — ang. *electron-withdrawing group*) pochodne (trimetylosililo)benzenu, takie jak 2-(trimetylosililo)nitrobenzen, reagują z aldehydami, w obecności zasadowego katalizatora (np. *t*-BuOK), z utworzeniem odpowiednich alkoholi (eterów sililowych).^[1] W 2020 Oestreich zaproponował użycie *N*-arylo-*N'*-sililodiazenów (Ar-N=N-SiR₃), będących prekursorami karboanionów arylowych, które nie wymagają obecności grup elektronoakceptorowych przy pierścieniu aromatycznym.^[2] Ich reaktywność jest dodatkowo napędzana powstawaniem cząsteczkowego azotu w trakcie reakcji. Również heteroaromatyczne trialkosilany są wykorzystywane jako syntetyczne równoważniki anionów („Ar⁻”). Przykładowo 2-(trimetylosililo)pirydyna w reakcjach CO₂ i halogenkami alkilowymi, w obecności jonów fluorkowych tworzy odpowiednie estry.^[3]



W niniejszej pracy badam reakcje 2-(trialkosililo)pirydyn z halogenkami acylowymi, które prowadzą do utworzenia odpowiednich ketonów 2-pirydylowych. Proces ten przebiega najlepiej dla chlorków acylowych. Proste ogrzewanie mieszaniny substratów w temperaturze 60 °C przez 24 godziny, bez rozpuszczalnika (neat) i katalizatora, prowadzi do powstania ketonów 2-pirydylowych z wydajnościami sięgającymi 98%. Reaktywność badanych 2-(trimetylosililo)pirydyn wzrasta wraz ze wzrostem ich zasadowości, co sugeruje kluczowy

udział wolnej pary elektronowej atomu azotu w przebiegu tego procesu. Wstępne badania mechanistyczne potwierdzają te przypuszczenia. Dla 2-(trietylosililo)nikotyny reakcja z chlorkiem acylowym prowadziła nieselektywnie do mieszaniny różnych produktów. W tym przypadku pomocne było użycie fluorku acylowego i katalitycznych ilości jonów fluorkowych, co pozwoliło na otrzymanie 2-benzoilonikotyny z wydajnością 80%.

Literatura:

- [1] Effenberger F., Spiegler W, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1981, 20, 265–266.
- [2] Chauvier C., Finck L., Irran E., Oestreich M., Angew. Chem. Int. Ed. 2020, 59, 12337–12341.
- [3] Frogneux X., von Wolff N., Thuéry P., Lefèvre G., Cantat T., Chem. Eur. J. 2016, 22, 2930–2934.