

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ФАКУЛЬТЕТ ХИМИЧЕСКИЙ
Кафедра органической химии

КОРОТИНА Влада Григорьевна

**МАРГАНЕЦ-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ РАСКРЫТИЕ
ЦИКЛОБУТАНОЛОВ**

Магистерская диссертация
специальность 1-31 80 06 «Химия»

Научный руководитель
Асташко Дмитрий Александрович
к.х.н (до 31.12.2021)
Гурский Алексей Леонидович
к.х.н, доц.

Допущена к защите
«___» _____ 20__ г.
Зав. кафедрой органической химии
Шевчук Тимур Аркадьевич
к.х.н, доц

Минск, 2022

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Ключевые слова: циклопропанола, циклобутанола, циклобутаноны, окислительное раскрытие, катализаторы на основе марганца, 1,4-дикетоны, 4-гидроксикетоны, гидроксикетоны, реакция Кулинковича, пинокалиновая перегруппировка, органический синтез.

Целью данной магистерской диссертации является разработка новых синтетических подходов к синтезу производных циклобутанола с последующим окислительным раскрытием.

Актуальность. Химия циклобутанола изучена значительно меньше, чем производных циклопропанола, что связано с несколько пониженной реакционной способностью и трудностью получения этих соединений. Обнаружение производных циклобутанола представляет большой интерес для синтетической органической химии, поскольку с их помощью можно создавать новые связи C-C, C-X (гетероатом) в γ -положении по отношению к карбионной группе, что является удобным способом получения γ -замещенные кетоны. В ходе этих реакций могут создаваться стереоцентры, а разработка асимметричных вариантов этой реакции позволяет разрабатывать новые методы асимметрического синтеза.

Эти соединения могут быть использованы для создания новых стереоцентров, что важно при синтезе соединений с биологической активностью. Разработка новых методов растворения производных циклобутанола является актуальной задачей, так как ее решение расширит арсенал реакций, доступных для синтетической органической химии.

Данная магистерская диссертация посвящена дальнейшим исследованиям в этом направлении.

Объект исследования - производные циклобутанола. Предметом исследования являются реакции окислительного раскрытия производных циклобутанола под действием катализаторов на основе марганца.

Полученные результаты. Было обнаружено, что производные циклобутанола способны вступать в реакции окислительного раскрытия под действием $Mn(acac)_2$ в присутствии 2,2'-бипиридина в качестве лиганда. Было начато исследование скоупа реакции, для этого было синтезировано 7 различных циклобутанолов. Выход 1,4-дикетона на модельной реакции составил 62%.

Новизна. Данные исследования позволили создать метод получения производных циклобутанола из доступных аминокислот. Окислительное раскрытие циклобутанолов было проведено в мягких условиях, в результате чего были получены преимущественно 1,4-дикетонов.

АГУЛЬНАЯ ХАРАКТЫРЫСТЫКА РАБОТЫ

Ключавыя словы: цыклапрапанолы, цыклабутанолы, цыклабутаноны, акісляльнае раскрыццё, каталізатары на аснове марганцу, 1,4-дыкетоны, 4-гідраксікетоны, гідраксікетоны, рэакцыя Кулінковіча, пінакалінавая перагрупоўка, арганічны сінтэз.

Мэта магістарскай працы - распрацаваць новыя сінтэтычныя падыходы для ажыццяўлення сінтэзу вытворных цыклабутанола з наступным акісляльным раскрыццём.

Актуальнасць. Хімія цыклабутанолаў вывучана значна менш вытворных цыклапрапанолу, што звязана з некалькі зніжанай рэакцыйнай здольнасцю і складанасцю в атрыманне дадзеных злучэнняў. Раскрыццё вытворных цыклабутанолаў ўяўляе вялікую цікавасць у сінтэтычнай арганічнай хіміі, паколькі яны могуць быць выкарыстаны для стварэння новых C – C, C – X (гетэраатам) сувязяў у γ -палаженне адносна карабнільнай групы, што з'яўляецца зручным шляхам для атрымання γ -замешчаных кетонаў. У ходзе гэтых рэакцый могуць быць створаны стэрэацэнтры, а распрацоўка асіметрычных версій дадзенай рэакцыі дазваляе развіць новыя метады асіметрычнага сінтэза.

Дадзеныя злучэнні могуць быць скарыстаны для стварэння новых стэрэацэнтраў, што важна пры сінтэзе злучэнняў, якія валодаюць біялагічнай актыўнасцю. Распрацоўка новых метадаў расчынэння вытворных цыклабутанолаў з'яўляецца актуальнай задачай, паколькі яе рашэнне дазволіць павялічыць арсенал даступных для сінтэтычнай арганічнай хіміі рэакцый.

Далейшаму даследаванню ў гэтым напрамку і прысвечана дадзеная магістарская праца.

Аб'ект даследавання - вытворныя цыклабутанола. Прадмет даследавання - рэакцыі акісляльнага раскрыцця вытворных цыклабутанола пад дзеяннем каталізатараў на аснове марганцу.

Вынікі. Было выяўлена, што вытворныя цыклабутанола здольныя ўступаць у рэакцыі акісляльнага расчынэння пад дзеяннем $Mn(acac)_2$ у прысутнасці 2,2'-біпірыдыну ў якасці ліганда. Было пачата даследаванне скоупа рэакцыі, для гэтага было сінтэзавана 7 розных цыклабутанолаў. Вынаход 1,4-дыкетону на мадэльнай рэакцыі склаў 62%.

Навізна. Дадзеныя даследаванні дазволілі стварыць метады для атрымання вытворных цыклабутанола з даступных амінакіслот. Акісляльнае раскрыццё цыклабутанолаў было праведзена ў мяккіх умовах, у выніку чаго былі атрыманы пераважна 1,4-дыкетоны.

GENERAL DESCRIPTION OF WORK

Keywords: cyclopropanols, cyclobutanol, cyclobutanones, oxidative opening, manganese-based catalysts, 1,4-diketones, 4-hydroxyketones, hydroxyketones, Kulinkovich reaction, pinocaline rearrangement, organic synthesis.

The aim of this master's thesis is to develop new synthetic approaches to the synthesis of cyclobutanol derivatives with subsequent oxidative opening.

Relevance. The chemistry of cyclobutanol has been studied much less than that of cyclopropanol derivatives, which is associated with a slightly reduced reactivity and the difficulty of obtaining these compounds. The discovery of cyclobutanol derivatives is of great interest for synthetic organic chemistry, since they can be used to create new C-C, C-X (heteroatom) bonds in the γ -position with respect to the carbonyl group, which is a convenient way to obtain γ -substituted ketones. These reactions can create stereocenters, and the development of asymmetric variants of this reaction allows the development of new methods of asymmetric synthesis.

These compounds can be used to create new stereocenters, which is important in the synthesis of compounds with biological activity. The development of new methods for the dissolution of cyclobutanol derivatives is an urgent task, since its solution will expand the arsenal of reactions available for synthetic organic chemistry.

This master's thesis is devoted to further research in this direction.

The object of research is cyclobutanol derivatives. The subject of research is the oxidative opening reactions of cyclobutanol derivatives under the action of catalysts based on manganese.

Results. It was found that cyclobutanol derivatives are capable of entering into oxidative opening reactions under the action of $\text{Mn}(\text{acac})_2$ in the presence of 2,2'-bipyridine as a ligand. A study of the reaction scope was started, for which 7 different cyclobutanols were synthesized. The yield of 1,4-diketone in the model reaction was 62%.

Novelty. These studies created a method for obtaining derivatives of cyclobutanol from available amino acids. Oxidative opening of cyclobutanol was carried out under mild conditions with the production of predominantly 1,4-diketones.