

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

ШЕПЕЛЕВИЧ
Сергей Олегович

**Металл-катализируемые реакции гидроксициклопропанов
в присутствии хиральных лигандов**

Дипломная работа

Научный руководитель:
кандидат химических наук, доцент

А. Л. Гурский

Допущен к защите

«___» _____ 2022 г.

Зав. кафедрой органической химии
кандидат химических наук, доцент

Т. А. Шевчук

Минск, 2022

РЕФЕРАТ

Целью данной работы было исследование никель-катализируемых реакций гидроксициклопропанов и алкилтитановых алкоксидов с арил и алкенилгалогенидами в присутствии хиральных лигандов. Были синтезированы пиримидиноксазолиновые и бис-оксазолиновые хиральные лиганды, асимметрические атомы углерода в которых были получены из аминокислоты L-валина. Наши исследования показали, что несмотря на довольно существенное изменение в структуре лиганда, фоторедокс/никель катализируемая реакция 1,2-дизамещённых циклопропанолов с изопропенил бромидом приводила к целевым β -алкенилкетонам, правда и со значительно меньшей эффективностью в сравнении с оригинальными биπридиновыми или неокупроиновыми лигандами. Полученный результат указывает на то, что дальнейший поиск хиральных лигандов среди соединений похожей структуры остаётся актуальным. В фотохимической никель-катализируемой реакции арилгалогенидов с алкилтитановыми алкоксидами замена оригинального диметоксибиπридинового лиганда на синтезированные хиральные лиганды наоборот полностью останавливала реакцию. Таким образом, дальнейший поиск хиральных лигандов должен проводиться среди более электронодонорных гетероциклов.

Работа выполнена на 45 страницах, содержит 45 схем, 3 таблицы, 35 использованных литературных источников. Ключевые слова: асимметрический катализ, хиральные лиганды, фотокатализ, никелевый катализ.

РЭФЕРАТ

Мэтай дадзенай працы было даследванне нікель-каталізуемых рэакцый гідроксіцыклапрапанаў і алкілтытанавых алкаксідаў з арыл і алкенілгалагенідамі ў прысутнасці хіральных лігандаў. Былі сінтэзаваны пірымідынаксазалинавы і біс-аксазалинавы хіральныя ліганды, асіметрычныя атамы вугляроду ў якіх былі ўзятыя з амінакіслаты L-валіна. Нашы даследаванні паказалі, што нягледзячы на даволі істотную змену ў структуры ліганда, фотарэдокс/нікель каталізуемая рэакцыя 1,2-дызамешчаных цыклапрапанолаў з ізапрапеніл брамідам прыводзіла да мэтавых β -алкенілкетонаў, хоць і са значна меншай эфектыўнасцю ў параўнанні з арыгінальнымі біпірыдынавым або неакупраінавым лігандамі. Дадзены вынік сведчыць пра тое, што далейшы пошук хіральных лігандаў сярод злучэнняў падобнай структуры застаецца актуальным. У фотахімічнай нікель-каталізуемай рэакцыі арылгалагенідаў з алкілтытанавымі алкаксідамі замена арыгінальнага дыметоксібіпірыдынавага ліганду на сінтэзаваныя хіральныя ліганды наадварот цалкам спыняла рэакцыю. Такім чынам,

далейшы пошук хіральных лігандаў павінен праводзіцца сярод больш электронадонарных гетэрацыклаў.

Праца выканана на 45 старонках, змяшчае 45 схем, 3 табліцы, 35 выкарыстаных літаратурных крыніц. Ключавыя словы: асіметрычны каталіз, хіральныя ліганды, фотакаталіз, нікелевы каталіз.

ABSTRACT

The aim of this work was to study nickel-catalyzed reactions of hydroxycyclopropanes and alkyltitane alkoxides with aryl and alkenyl halides in the presence of chiral ligands. Pyrimidine-oxazoline and bis-oxazoline chiral ligands were synthesized, the asymmetric carbon atoms in which were obtained from the amino acid L-valine. Our studies have shown that despite a rather significant change in the structure of the ligand, the photoredox/nickel catalyzed reaction of 1,2-disubstituted cyclopropanols with isopropenyl bromide led to the target β -alkenyl ketones, although with significantly lower efficiency compared to the original bipyridine or neocuproin ligands. The obtained result indicates that the further search for chiral ligands among compounds of a similar structure remains relevant. In the photochemical nickel-catalyzed reaction of aryl halides with alkyltitane alkoxides, the replacement of the original dimethoxybipyridine ligand with synthesized chiral ligands, on the contrary, completely stopped the reaction. Thus, further search for chiral ligands should be carried out among more electron-donating heterocycles.

The work is performed on 45 pages, it contains 45 schemes, 3 tables, 35 literary sources. Key words: asymmetric catalysis, chiral ligands, photocatalysis, nickel catalysis.