

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

ХЕМОСЕЛЕКТИВНЫЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАСКРЫТИЯ ЦИКЛОПРОПАНОЛОВ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ(II)

В. А. Завалинич

*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4,
220030, г. Минск, Беларусь, viktoryiazavalinich@mail.ru*

*Научный руководитель – В.С. Масюк, кандидат химических наук,
зав. НИЛ элементоорганического синтеза*

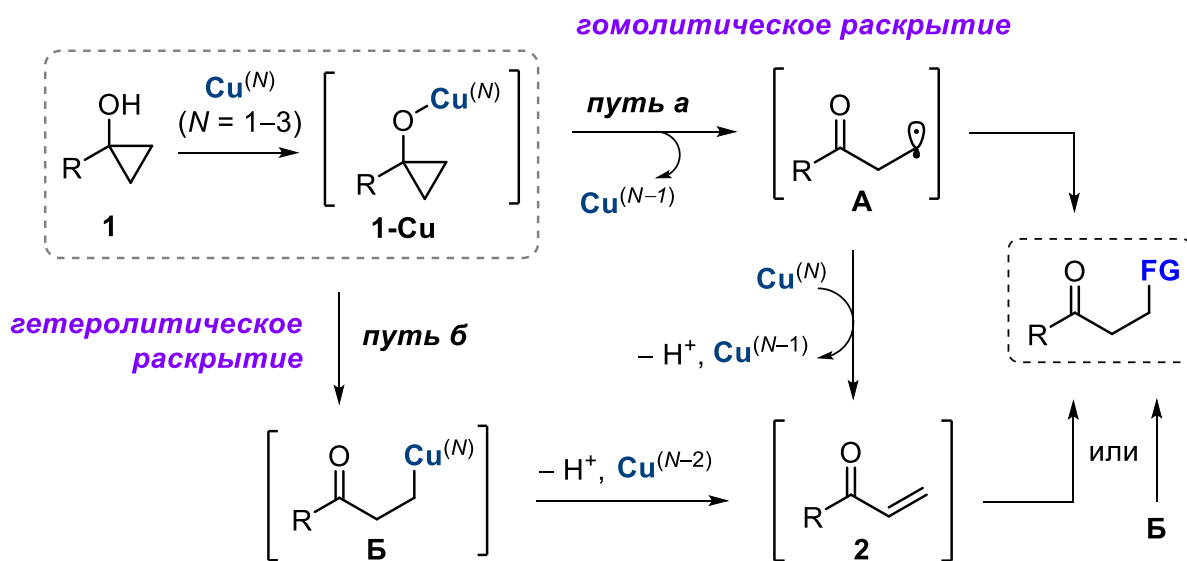
Медные катализаторы широко используются в различных органических превращениях, включая реакции окисления, протекающие с участием молекулярного кислорода. Раскрытие циклопропанолов, катализируемое соединениями меди может протекать по различным механизмическим путям, что предоставляет возможность моделирования превращений с получением соответствующих промежуточных соединений и продуктов. Здесь мы сообщаем о возможности управления селективностью подобных реакций путем выбора лигандов в используемых комплексах меди.

Ключевые слова: циклопропанолы; медь; аэробное окисление; азотсодержащие лиганды.

Медь-катализируемые реакции играют важную роль в превращениях циклопропанолов (**1**), сопровождающихся раскрытием напряженного трехчленного цикла [1]. Подобные реакции могут протекать по нескольким механизмам [2,3]. Так, медный катализатор может выступать в качестве одноэлектронного окислителя [2], что приводит к образованию β -кеторадикала **A** (схема 1, гомолитический путь). В случае же переноса пары электронов реакции протекают через образование гомоенолята меди **B** [3] (схема 1, гетеролитический путь). α,β -Ненасыщенный кетон **2** может получаться по обоим механизмическим путям выступая в качестве интермедиата в ходе последующих превращений циклопропанолов. Конкуренция двух возможных механизмов реакции зачастую приводит к образованию смесей продуктов, что делает актуальным задачу поиска реагентов и условий реакции, позволяющих получать необходимые продукты хемоселективным образом. Отличительной особенностью катализаторов на основе меди также является возможность окисления органических соединений под действием кислорода в качестве «зеленого окислителя» [4].

Известно, что на путь протекания реакции аэробного раскрытия циклопропанолов существенное влияние могут оказывать такие факторы как растворитель, строение субстрата и используемые в качестве катализатора соединения меди [1-3]. Однако, возможность управления селективностью

подобных реакций путем выбора лигандов в используемых комплексах меди ранее не изучалась.



Окислительное раскрытие циклопропанолов исследовалось на примере 1-(2-фенилэтил)циклопропанола (**1a**) в качестве модельного субстрата. Все эксперименты выполнялись на 0,2-0,3 ммоль циклопропанолов **1** в условиях аэробного окисления (открытая колба) при комнатной температуре с использованием 10 мольн. % медного катализатора. В качестве исследуемых лигандов использовались различные амины в количестве 10-20 мольн. %. После обработки синтезов (через 3 ч) состав реакционных смесей, конверсию исходного циклопропанола и соотношение продуктов реакций исследовали с помощью ^1H ЯМР спектроскопии (схема 2).

В ходе аэробного раскрытия циклопропанола **1a** наблюдалось образование четырех продуктов (**2a-5a**), соотношение которых зависело от используемого растворителя и лигандов, а также источника меди (схема 2). Получение винилкетона **2a** предположительно происходит при протекании реакции по гетеролитическому механизму (схема 1, путь б), в то время как 1,2-диоксолан **3a** образуется через присоединение молекулярного кислорода к β -кеторадикалу (**A**, схема 1, путь а). Это предположение подтверждалось реакцией окисления 1,2-дизамещенного циклопропанола **1б** (схема 2, в), гомолитическое раскрытие цикла в котором протекало через образование более стабильного вторичного радикала за счет разрыва более замещенной $\text{C}_1\text{-C}_2$ -связи, в результате чего в качестве основного продукта был получен 1,2-диоксолан **3б**. Гетеролитический же путь реакции реализовывался в данном случае через разрыв связи $\text{C}_1\text{-C}_3$ с преимущественным

образованием ненасыщенного кетона **26**. В ходе реакций наблюдалось также образование β -гидроксикетонов **4**, по-видимому, за счет восстановления связи O-O в диоксоланах **3**.

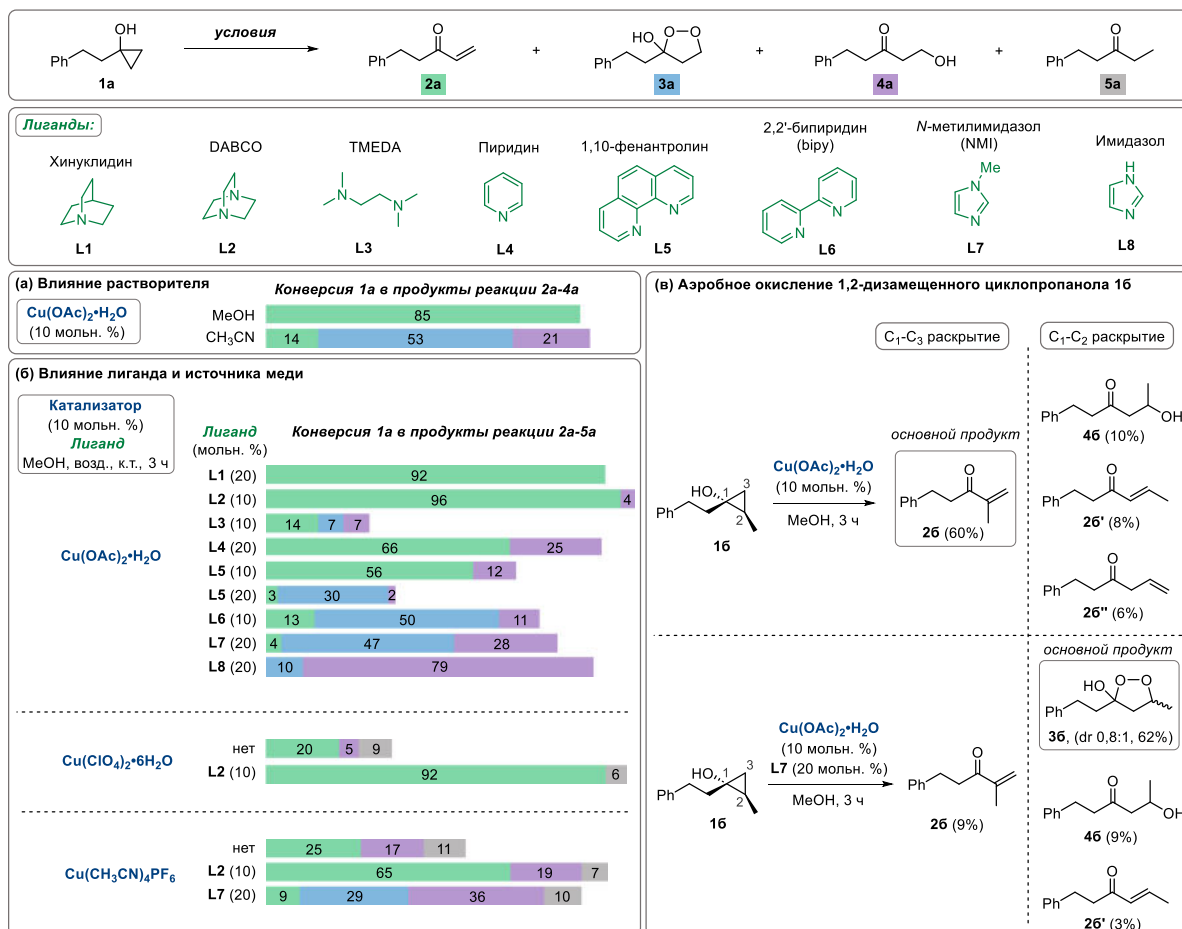


Схема 2

Основываясь на данных наблюдениях образование винилкетона **2a** было выбрано в качестве критерия протекания реакции раскрытия по гетеролитическому пути, а величина объединенного выхода продуктов **3a** и **4a** являлась индикатором реализации гомолитического механизма. В результате были выделены три основных фактора, влияющих на механизм протекания реакций: природа растворителя, значительное влияние лигандов и природа источника меди.

Во-первых, при использовании ацетата меди(II) в качестве катализатора гомолитическое раскрытие циклопропанового фрагмента предпочтительно в случае использования ацетонитрила. В случае же использования метанола в качестве единственного продукта был получен винилкетон **2a** (схема 2, а). Предполагается что молекулы растворителя могут выступать

в качестве дополнительных лигандов, влияя, тем самым, на механизм реакции. Так, ацетонитрил в качестве электронодефицитного лиганда способствует гомолитическому раскрытию.

Во-вторых, было замечено сильное влияние добавления азотсодержащих соединений к ацетату меди(II) на ход протекания реакций. В случае использования σ -донорных лигандов (хинуклидин, DABCO) в качестве основного продукта был получен винилкетон **2a**, в то время как добавление π -акцепторных лигандов (1,10-фенантролин, 2,2'-бипиридин, производные имидазола) приводило к преимущественному образованию продуктов гомолитического раскрытия **3a** и **4a** (схема 2, б). Похожее распределение продуктов наблюдалось также и в случае раскрытия 1,2-дизамещенного циклопропанола **1b** (схема 2, в). Такой результат, по-видимому, обусловлен большими окислительными свойствами комплексов меди с π -акцепторными лигандами за счет лучшей стабилизации меди(I) [5]. Некоторые амины (TMEDA, пиридин) представляли собой пограничный случай и реакции протекали через оба механизма. Еще одним фактором, влияющим на соотношение продуктов раскрытия циклопропанола **1a** являлось соотношение меди и используемых лигандов. Так, в случае соотношения $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ и 1,10-фенантролина 1:1 в качестве основного продукта был получен винилкетон **2a**, двукратный же избыток лиганда приводил к преимущественному образованию 1,2-диоксолана **3a** (схема 2, б).

В-третьих, использование других солей меди, таких как перхлорат меди(II) и $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$, которые не содержат хорошо координирующих анионов подобно ацетат-аниону, приводило к значительному замедлению скорости реакций (схема 2, б). В данном случае также наблюдалось значительное образование β -гидроксикетона **4a**. Полученный результат показывает, что карбоксилат-анионы в случае использования $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ сами по себе направляют протекание реакции по гетеролитическому механизму. Добавление же азотсодержащих лигандов оказывало такое же влияние, как и в случае использования ацетата меди(II).

В заключение, было показано, что наличие карбоксилат-анионов, метанола и σ -донорных азотсодержащих лигандов приводит к преимущественному протеканию реакции окислительного расщепления циклопропанолов по гетеролитическому пути, в то время как использование электронодефицитных π -акцепторных лигандов способствует протеканию реакции через одноэлектронный механизм окисления с раскрытием цикла по гомолитическому механизму.

Структура и чистота всех полученных соединений были подтверждены методами ^1H , ^{13}C ЯМР и ИК спектроскопии, а также ГХ-МС спектрометрии.

Библиографические ссылки

1. Selective Carbon–Carbon Bond Cleavage of Cyclopropanols / T. R. McDonald [et al.] // *Chem. Rev.* 2021. V. 121, № 1. P. 3-79.
2. Solvent-Dependent Reaction Pathways Operating in Copper(II) Tetrafluoroborate Promoted Oxidative Ring-Opening Reactions of Cyclopropyl Silyl Ethers / *E. Hasegawa* [et al.] // *J. Org. Chem.* 2016. № 81. P. 2692–2703.
3. β -Copper(II) ketones. Generation, coupling, and highly stereoselective trapping by electron-deficient acetylenes / *I. Ryu* [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115, № 26. P. 12330–12339.
4. Aerobic Copper-Catalyzed Organic Reactions / *S.E. Allen* [et al.] // *Chem. Rev.* 2013. V. 113, № 8. P. 6234–6458.
5. Cyclic voltammetric studies of copper complexes catalyzing atom transfer radical polymerization / *J. Qiu* [et al.] // *Macromol. Chem. Phys.* 2000. № 201. P. 1625-1631.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы научных исследований (Беларусь, задания 2.2.01.07 № 20211462 и 2.1.01.02 №20212310).