

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ХИМИИ
Кафедра органической и экологической химии

Заведующий кафедрой
Д.х.н., профессор
Т.А. Кремлева

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
магистра

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ СОЧЕТАНИЕ АЛКЕНОВ ПРИ ПОМОЩИ
ОЗОНОЛИЗА И КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ Fe (II)

04.04.01 Химия

Магистерская программа «*Химия нефти и экологическая безопасность*»

Выполнил работу
студент 2 курса
очной
формы обучения

Садыхов Гусейн Алескер оглы

Научный руководитель
(д.х.н., профессор)

Кулаков Иван Вячеславович

Рецензент
*(к.х.н., доцент кафедры органической
химии ОмГУ им. Ф. М. Достоевского)*

Глиздинская Лариса Васильевна

Тюмень
2020

СОДЕРЖАНИЕ

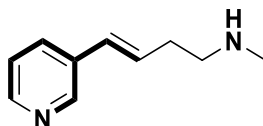
ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
1.1. Озонолиз алкенов.....	
1.2. Окислительное гидрирование.....	
2. ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ СОЧЕТАНИЕ АЛКЕНОВ ПРИ ПОМОЩИ ОЗОНОЛИЗА И КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ Fe(II)	
2.1. Поиск оптимальных условий проведения реакции	
2.2. Синтез продуктов сочетания алкенов со свободной двойной связью.....	
2.2.1. Получение алкенилированных продуктов (-)-изопулегола	
2.2.2. Получение алкенилированных продуктов циклических терпенов и терпеноидов	
2.2.3. Получение алкенилированных продуктов алифатических и ароматических алкенов.....	
2.3. Выводы по сочетанию алкенов со свободной двойной связью	
2.4. Синтез продуктов сочетания с экзо- и эндоциклическими алкенами.	
2.5. Выводы по сочетанию экзо- и эндоциклическими алкенов	
2.6. Предполагаемый механизм реакции	
2.6.1. Захват радикала при помощи TEMPO	
2.6.2. Эксперимент по стереоконвергенции	
2.7. Модификация полученных соединений	
2.8. Синтез лекарственного препарата. (E)-метаникотин	
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	
4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	
4.1. Материалы и оборудование	
4.2. Получение исходных веществ и нитростиролов	
4.2.1. Исходные реактивы.....	
4.2.2. Получение нитростиролов	
4.3. Методика проведения эксперимента для оптимизации.....	

4.4. Общая методика синтеза для алкенов со свободной двойной связью.....	
4.5. Характеристики продуктов алкенилирования алкенов со свободной двойной связью.....	
4.6. Общая методика для синтеза экзоциклических алкенов	
4.7. Характеристики продуктов алкенилирования экзоциклических алкенов ...	
4.8. Общая методика для синтеза эндоциклических алкенов.....	
4.9. Характеристики продуктов алкенилирования эндоциклических алкенов ..	
4.10. Исследование механизма	
4.10.1. Захват радикала при помощи TEMPO	
4.10.2. Эксперимент по стереоконвергенции.....	
4.11. Модификация полученных соединений	
4.11.1. Синтез 1,3-диола	
4.11.2. Синтез октагидроинденобензофурана	
4.12. Синтез (<i>E</i>)-метаникотина	
5. ПЕРЕЧЕНЬ НАУЧНОЙ И УЧЕБНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	
6. ПРИЛОЖЕНИЕ	
6.1. ЯМР спектры	
6.2. Пространственное строение алкенилированных продуктов 7ab и 14	

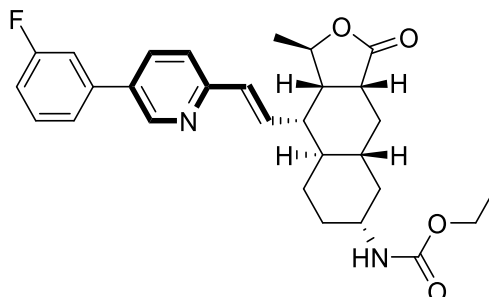
2. ВВЕДЕНИЕ

Олефины одни из самых предпочитаемых промежуточных соединений, которые являются неотъемлемой частью химии и органического синтеза, и представляют 39.85% распределения функциональных групп в природных соединениях [1-5]. Среди таких соединений алкилированные стирольные фрагменты представляют собой незаменимый структурный блок в природных соединениях и фармацевтических препаратах, например:

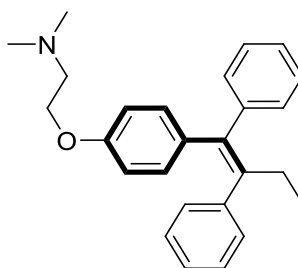
- Реваниклин (Rivanicline, (E)-metanicotine), Препарат для лечения болезни Альцгеймера и язвенного колита [6-7]



- Ворапаксар (Voraparaxar, Zontivity). Назначается при сердечных приступах [8]



- Тамоксифен (Tamoxifen, Nolvadex). Препарат для лечение рака молочной железы и противоопухолевое средство [9]



Таким образом, разработка новой методологии алкенилирования алкенов остаётся актуальной задачей. Помимо классических подходов, таких как реакция Виттига и Олефинирование Жюлиа-Лижо [10-12], наиболее

фундаментальной реакцией является реакция Хека, катализируемая переходными металлами [13-16].

Несмотря на большой потенциал, реакция Хека имеет такие недостатки [17-19] как:

- Желательность наличия арильных и винильных электрофилов
- E/Z селективность
- Предварительная функционализация исходных компонентов, в особенности галагенидов.
- Спектр источников алкильной группы

Кроме того, использование реакции ограничено такими факторами как:

- Побочные реакции
- β -гидридное элиминирование по реакции Хек типа (Heck-type β - hydride elimination)
- Гомолитический обрыв цепи
- Изомеризация
- Фотодеметаллирование (protodemetalation)

Чтобы преодолеть выше перечисленные недостатки в течение последних лет была разработана реакция радикального алкилирования по Хек типу как альтернативный синтетический метод с большей атомной эффективностью [20]. Алкенилирование воплощает самый прямолинейный способ включения алкенильной группы в органическую молекулу, что становится универсальным инструментом для синтеза более ценных олефинов. Последние исследования показали, что алкенилирование можно провести через радикальное присоединение к алкенам, используя β -нитростирол как акцептор радикалов путём присоединение/элиминирования, что позволяет проводить алкенилирование со множеством радикалов с радикальным центром на атоме углерода [20].

Разрыв ненасыщенной C(sp³)-C(sp²) связи для образования новой C-C связи с высокой регио- и хемоселективностью стало бы полезной органической реакцией