

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
Хімічний факультет
Кафедра органічної хімії

Дипломна робота

бакалавра

на тему: «Вивчення стереохімії відновлення галогенпохідних
аценафтенхінону»

«Study of stereochemistry of reduction of halogenated acenaphthenequinones»

Виконала: студентка денної форми навчання
напряму підготовки 6.040101 Хімія

Соценко Ірина Олесандрівна

Керівник: к. х. н., доц. Ведута В.В. Ведута
(підпис)

Рецензент: к. х. н., доц. Буренкова К.В.

Рекомендовано до захисту:
протокол засідання кафедри
№ 10 від 23 травня 2017 р.

Завідувач кафедри

Анікін д. х. н., проф. Анікін В. Ф.
(підпис)

Захищено на засіданні ДЕК № 1
протокол № 3 від 12 червня 2017 р.

Оцінка відмінно 1 А 190
(за національною шкалою, шкалою ECTS, бали)

Голова екзаменаційної комісії

Ішков д. х. н., проф. Ішков Ю.В.
(підпис)

Одеса – 2017

РЕФЕРАТ

Дипломна робота виконана на кафедрі органічної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова і присвячена дослідженню стереохімії реакції відновлення 5-бромаценафтенхінону борогідридом натрію. Робота є частиною та логічним продовженням наукових досліджень, що проводяться в рамках держбюджетної теми № 141 “Дослідження напрямків синтезу та властивостей 4,5-дизаміщених похідних 1*H*-бенз-[*de*]ізохінолін-1,3(2*H*)-діону” (номер держреєстрації 0115U003913).

Мета роботи: вивчити вплив на стереохімію відновлення 5-бромаценафтенхінону умов проведення реакції: розчинника, температури, присутності солі Купруму(II).

Встановлено стереохімічний результат відновлення 5-бромацеафтенхінону в різних умовах проведення реакції.

Можлива область застосування: тонкий органічний синтез.

Ключові слова: 5-бромаценафтенхінон, цис- і транс-5-бромаценафтен-1,2-діоли, борогідрид натрію, стереохімія.

Дипломна робота складається з: 37 стор. машинописного тексту, 9 рис., 2 табл., 38 використаних джерел літератури.

ЗМІСТ

	Стор.
ВСТУП	4
1. РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	
МЕТОДИ ОТРИМАННЯ АЦЕНАФТЕН-1,2-ДІОЛІВ	6
1.1. Загальні методи отримання 1,2-діолів.....	6
1.2. Методи отримання аценафтен-1,2-діолів.....	12
1.3. Постановка задачі	18
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	19
2.1. Об'єкти дослідження	19
2.2. Методики проведення експерименту	20
2.2.1. Синтез вихідних сполук	20
2.2.2. Вивчення стереохімії реакції відновлення 5-бромаценафтен-хінону борогідридом натрію	21
2.2.3. Методика аналізу реакційної суміші цис- і транс-5-бромаценафтен-1,2-діолів	23
2.3. Результати та їх обговорення	24
2.3.1. Фізико-хімічні властивості цис- і транс-5-бромаценафтен-1,2-діолів.....	24
2.3.2. Дослідження стереохімії реакції відновлення 5-бромаценафтенхінону борогідридом натрію.....	28
ВИСНОВКИ	31
ЛІТЕРАТУРА	32

ВСТУП

Аценафтен є одним з компонентів кам'яновугільної смоли [1], і в даний час він і його похідні знаходять лише обмежене практичне застосування. Гідроксипохідні аценафтена (моно- і особливо, 1,2-діоли) є важливими структурними елементами в біологічно активних речовинах і функціональних матеріалах, а також широко використовуються як синтетичні інтермедіати [1]. Похідні аценафтен-1,2-діола знаходять застосування також в якості модельних сполук для вивчення механізмів реакцій. Зокрема, вони є продуктами біохімічного окислення аценафтена і використовуються для моделювання біохімічних процесів в клітинах живих організмів [2]. Також вони є продуктами реакції гідролізу епоксидних сполук і використовуються при вивченні механізму розкриття епоксидного циклу [3, 4]. На основі аценафтен-1,2-діолу синтезовані також макроциклічні краун-ефіри [5].

Для незаміщеного аценафтен-1,2-діолу описані обидва ізомери - цис- і транс-, а також розроблені різні методи їх синтезу [1]. Для галогензамещених аценафтендіола протягом більше 100 років були відомі лише цис-ізомери, які традиційно та надійно отримують ацетолізом відповідних галогензамещених 1,2-дібромпохідних через моноацетати з наступним їх омиленням. Методи отримання галогенпохідних транс-аценафтен-1,2-діолув літературі не описані. Єдиною роботою, де описано отримання оптично чистого (1S, 2S)-5-бром-1,2-аценафтендіолу, є стаття [6], де 5-замещені аценафтенхінона (в тому числі 5-бромаценафтенхінон) відновлювали в дріжджовому середовищі. Стереоселективність цього синтезу дуже висока, проте мікробіологічний синтез не можна визнати зручним лабораторним способом. Проаналізувавши літературні джерела, можна зробити висновок, що незамещений транс-аценафтен-1,2-діол найчастіше отримують за допомогою реакції відновлення аценафтенхінону комплексними гідридами, з яких найкращий вихід транс-діолу дає натрій борогідрид. Але відомостей про стереоселективність цієї реакції, про вплив на неї умов проведення реакції в літературі не знайдено. Тому

дослідження стереохімії реакції відновлення галогензаміщених аценафтенхінону на наш погляд є актуальним. З метою знаходження оптимальних умов синтезу галогензаміщених транс-аценафтен-1,2-діолу ми дослідили вплив температури та розчинника на стереохімічний результат реакції відновлення 5-бромаценафтенхінону.

Робота складається з двох розділів, висновків та списку використаних джерел. Перший розділ містить короткий літературний огляд загальних методів отримання 1,2-діолів а також повний аналіз робіт по аценафтен-1,2-діолам, де наведені і проаналізовані існуючі методи отримання цих сполук.

У другому розділі описане відновлення 5-бромаценафтенхінону борогідридом натрію в різних умовах, детально викладені результати вивчення стереохімії реакцій відновлення, проаналізовані мас, ЯМР ^1H і ІЧ спектри отриманих сполук, наведені методики отримання синтезованих речовин.

ВИСНОВКИ

1. В реакції відновлення 5-бромаценафтенхінона борогідридом натрію в метанолі, етанолі та ізопропанолі головним продуктом є транс-5-бромаценафтен-1,2-діол, причому стереохімічний результат суттєво не залежить від спирту і температури реакції.
2. Додавання в реакційну суміш солі двохвалентого Купруму лише ускладнює обробку реакційної суміші і зменшує вихід транс-продукту.
3. Оптимальними умовами для отримання транс-5-бромаценафтен-1,2-діолу з 5-бромаценафтенхінону є реакція з надлишком борогідридом натрію в спирті при кип'ятінні.

ЛІТЕРАТУРА

1. Дашевский М.М. Аценафтен. – М. : Химия, 1966. – 460 с.
2. Whalen D. Mechanisms of Solution Reactions of Cyclopenta[cd]pyrene Oxide and Acenaphthylene Oxide / D. Whalen, D Lanxuan. – Polycyclic Aromatic Compounds. – 2000. – Vol.21. – P. 43 - 52.
3. Zhao C. Transition State Effects in the Acid-Catalyzed Hydrolysis of 5-methoxyacenaphthylene 1,2-Oxide: Implications for the Mechanism of Acid-Catalyzed Hydrolysis of Cyclopenta[cd]pyrene 3,4-Oxide / C. Zhao, D. Whalen – Chem. Res. Toxicol. – 2006. – Vol.19, №2. – P. 217 - 222.
4. Whalen D. Mechanisms of Solution Reactions of Cyclopenta[cd]pyrene Oxide and Acenaphthylene Oxide / D. Whalen, D Lanxuan. – Polycyclic Aromatic Compounds. – 2000. – Vol.21. – P. 43 - 52.
5. Merz A. 1,2-dialkoxyacenaphthylenes and 2,3,11,12-bis(1,2-acenaphtho)-[18]crown-6 / A. Merz, F. Dietl, R. Tomahogh, G. Weber, G.M. Sheldrick, // Tetrahedron, 1984. - Vol. 40. №.4 – P. 665-671.
6. Wang L. Preparation of chiral *trans*-5-substituted-acenaphthene-1,2-diols by baker's yeast-mediated reduction of 5-substituted-acenaphthylene-1,2-diones / L. Wang, X. Wang, J. Cui, W. Ren, N. Meng, J. Wang, X. Qian// Tetrahedron: Asymmetry. – 2010. – Vol. 21. – P. 825 - 830.
7. Маркман А. Л. Химия липидов. Ч. 2 / А. Л. Маркман. – Ташкент: «ФАН», 1970. – 216 с.
8. Марч Дж. Органическая химия. Реакции, механизмы и структура. Углубленный курс для университетов и химических вузов: В 4-х т. Т.2. Пер. с англ. – М: Мир, 1987. – 504 с.
9. Общая органическая химия / Под ред. Д. Бартона и В.Д. Оллиса Т.2. Кислородсодержащие соединения. / Под ред. Дж. Ф. Стоддарта. – Пер. с англ. / Под ред. Н. К. Кочеткова и А. И. Усова. – М.: Химия, 1982. – 856 с.

10. Реутов О. А. Органическая химия Ч.1. / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин – М.: Изд-во МГУ, 1999. – 2336 с.
11. Elston C.T. Some chemical reactions of acenaphthene and related compounds: a thesis in partial fulfillment of the requirements for the degree of master of chemical science: specialty 02.00.03 «Organic chemistry» / Elston C.T. – Manitoba, 1951. – 62 p.
12. Ewan T. Oxidation Products of Acenaphthene / T.Ewan, J.B. Cohen // J. Chem. Soc. – 1889. – Vol.55. – P. 578 - 582.
13. Charlesworth E.H. Some acenaphthene compounds / [E.H. Charlesworth, H. Campbell, J.J. Conn and other] // Canadian journal of chemical. – 1957. – V. 35. – P. 351-357.
14. Петренко Г.П. Галогенопроизводные аценафтиленгликоля. Синтез 5,6-дихлораценафтиленгликоля / Г.П. Петренко, В.Ф. Аникин // Журн. орган.химии. – 1972. – Т.8, вып.5. – С.1061 - 1064.
15. Аникин В.Ф. 1,2-Производные аценафтилена. Синтез и свойства 4-, 3,5-, 5,6- и 3,5,6-бромпроизводных аценафтен-1,2-диола / В.Ф. Аникин, Т.И. Левандовская. – Журн. орган.химии. – 1988. – Т.24, вып.1. – С.174 - 181.
16. Петренко Г.П. Галогенопроизводные аценафтиленгликоля. III. 3-Галогензамещенные аценафтиленгликоля / Г.П. Петренко, В.Ф. Аникин // Журн. орган. химии. – 1974. – Т.10, вып.2. – С. 367-370.
17. Петренко Г.П., Аникин В.Ф. Галогенопроизводные аценафтиленгликоля. II. 5-Галогенозамещенные аценафтиленгликоля // Журн. орган. химии. – 1973. – Т.9, вып.4. – С. 786-791.
18. Graebe C. Notiz über Acenaphtenglycol / C. Graebe, J. Jequier. – Lieb. Ann.– 1896. – Bd.290.– S.205 - 206.
19. Gunstone F.D. Fatty acids. Part V. Applications of the Woodward cis-Hydroxylation Procedure to Long-Chain Olephinic Compounds / F.D. Gunstone, L.J.Morris. – J. Chem. Soc. – 1957. – P. 487 - 490.

20. Hopkins R.P. Biochemical Studies of Toxic Agents. 13. The Metabolism of Acenaphthylene / R.P. Hopkins, C.J.W. Brooks, L Yong. – Biochem. J. – 1962. – Vol.82. – P.457 - 466.
21. Monti L. Sull'azione dell biossido di selenio. Ossidazione dell'acenaftene // Gazz. Chim. Ital. – 1938. – Vol.68. – P. 608-612.
22. Criegee R. Die Glykolspaltung, ihr Mechanismus und ihre Anwendung auf chemische Probleme // R. Gregee, L. Kraft, B. Rank. – Annalen der Chemie. 1933. – Bd. 507. – S.159-197.
23. Griegee R. Osmiumsäure-ester als Zwischenprodukte bei Oxidationen// Lieb. Ann. – 1936. – Bd.522. – S.75-96.
24. Whalen D. Mechanisms of Solution Reactions of Cyclopenta[cd]pyrene Oxide and Acenaphthylene Oxide / D. Whalen, D Lanxuan. – Polycyclic Aromatic Compounds.– 2000.– Vol.21. – P. 43 - 52.
25. Zhao C. Transition State Effects in the Acid-Catalyzed Hydrolysis of 5-methoxyacenaphthylene 1,2-Oxide: Implications for the Mechanism of Acid-Catalyzed Hydrolysis of Cyclopenta[cd]pyrene 3,4-Oxide /C. Zhao, D. Whalen – Chem. Res. Toxicol. – 2006. – Vol.19, №2. – P. 217-222.
26. Selifonov A. S. Oxidation of naphthenoaromatic and methyl-substituted aromatic compounds by naphthalene 1,2-dioxygenase / S. A. Selifonov, M. Grifoll, R. W. Eaton, P. J. Chapman // Appl. Environ. Microbiol. – 1996. – P. 507-514.
27. Blount B. K. The preparation of acenaphthylene glycol and some condensation reaction of naphthalene-1,8-dialdehyde / B. K. Blount, A. Weissberger // Journal of the Chemical Society. – 1936. – 76. – P. 336.
28. Jack M. K. Stereochemistry of the Acenaphthylene and Tetrahydroacenaphthylene Glycols. Part I. / K. M. Jack, H. G. Rule // Journal of the Chemical Society.- 1938. – 33. – P. 188-192.
29. Ashry S.H. Synthesis and Reactions of Acenaphthenequinones-Part-2. The Reactions of Acenaphthenequinones / S.H. El Ashry, H.A. Hamid, A.A. Kassem, M. Shoukry // Molecules. – 2002. - № 7. – P. 155-188.

30. Trevoy, L.W.; Brown, W. G. Mechanism of Lithium Aluminium Hydride Reactions / *J. Am. Chem. Soc.* – 1949. - Vol. 71, № 5.- P.1675-1678.
31. Dakdouki S. C. An original on-column oxidative cleavage of vicinal diols using alumina/potassium periodate: Application to sequential oxidation/Horner – Emmons reactions / S. C. Dakdouki, D. Villemin, N. Bar // *Eur. J. Org. Chem.* – 2011. – P. 4448-4454.
32. Platt L. K. K-Region trans-Dihydrodiols of Polycyclic Arenes; An Efficient and Convenient Preparation from o-Quinones or o-Diphenols by Reduction with Sodium Borohydride in the Presence of Oxygen / K. L. Platt, F. Oesch // *Synthesis.* – 1982. – P. 459-461.
33. Boldt P. Synthesis of Ufolene / P. Boldt, N. Neumann, K.-D. Blumenberg, D. Schomburg, V.Huch // *Chem. Ber.* – 1988. – № 121 – P. 2029-2034.
34. Boldt P. Synthesis of Stereoisomeric Ufolanes / [P. Boldt, E. Arensmann, M. Blenkle, H. Kersten, H. Tendler, R.-S. Trog, P.G.Jones, D.Doring] // *Chem. Ber.* – 1992. – № 125. – P.1147-1157.
35. Ahangar H.A. Microwave-Assisted Reduction of α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds in Solid State Using Sodium Borohydride Supported on Magnesium Sulfate ($\text{NaBH}_4/\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) / H.A. Ahangar, K.M. Mahdavinia, G.H. Mahdavinia // *Synthetic Communications.* – 2008. – №38. – P.3414-3421.
36. Yildiz T. Asymmetric synthesis of new chiral 1,2- and 1,3-diols / T.Yildiz, A. Yusufoglu // *Monatsh. Chem.* – 2013. – №144. – P.183-190.
37. Wang X.Y. Baker's yeast mediated reduction of substituted acenaphthenequinones: Regio- and enantioselective preparation of monohydroxyacenaphthenones / [X.Y. Wang, J.N. Cui, W.M. Ren, and others] // *Chinese Chemical Letters.* – 2007. – № 18. – P. 681-684.
38. Петренко Г.П. О способности аценафтилена эпексидироваться надбензойной кислотой / Г.П. Петренко, В.П. Иванова. – *Журн. орган.химии.* – 1970. -- Т.8, вып.5. – С.1065 - 1067.