Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
Факультет хімії та фармації
Кафедра органічної хімії

Дипломна робота

на здобуття ступеня вищої освіти магістра

на тему: **«Синтез та властивості 5,6-дигалогенпохідних аценафтен-1,2-діолу»**

«Синтез и свойства 5,6-дигалогенпроизводных аценафтен-1,2-диола»

«Synthesis and properties of 5,6-dihalogen derivatives of acenaphthene-1,2-diol»

Виконав: студент денної форми навчання

Спеціальності 102 Хімія

Мукеле Нгаман

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

Рецензент: к. х. н., доц. Тимчук А.Ф.

Рекомендовано до захисту:

Протокол засідання кафедри

№ 3 від 20 листопада 2018 р.

Завідувач кафедри

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

Захищено на засіданні екзаменаційної комісії №_

протокол № ___ від _____________ 2018 р.

Оцінка _______________/________/_____
(за національною шкалою, шкалою ECTS, бали)

Голова ДЕК

_______ к. х. н., доц. Чеботарьов О.М..
(підпис)

Одеса – 2018

РЕФЕРАТ

Дипломная работа выполнена на кафедре органической химии Одесского национального университета им. И.И.Мечникова и посвящена получению *транс*-5,6-дибромаценафтен-1,2-диола. Работа является частью научных исследований, проводимых по госбюджетной научно-исследовательской теме "Синтез и свойства 3-замещенных нафталимидов", номер госрегистрации 0109U000949.

Цель работы: получение и изучение свойств *транс*-5,6-дибромаценафтен-1,2-диола.

Разработана методика получения *транс*-5,6-дибромаценафтен-1,2-диола, которая отличается простотой выполнения, высоким выходом вещества и отсутствием побочных продуктов. Состав и строение полученного продукта доказаны методами ИК, масс- и ЯМР ^{1}H-спектрометрии.

Возможная область применения: Результаты данного исследования могут быть использованы при изучении общего курса органической химии, механизмов реакций.

Ключевые слова: *транс*-5,6-дибромаценафтен-1,2-диолы, 5,6-дибромаценафтенхинон, реакция восстановления.

Квалификационная работа состоит из: 45 стр. машинописного текста, 2 рис., 2 табл., списка литературы из 50 использованных источников.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

Аценафтен является компонентом каменноугольной смолы [1], и в настоящее время он и его производные находят лишь ограниченное практическое применение. Наиболее полезными свойствами обладают продукты окисления аценафтена – производные нафталевого ангидрида и нафталимида, которые зарекомендовали себя как эффективные фотолюминофоры [2], оптические отбеливатели [1], красители [3] и лекарственные препараты [4]. Гидроксипроизводные аценафтена являются важными структурными элементами в биологически активных веществах и функциональных материалах, а также широко используются как синтетические интермедиаты [5]. Производные аценафтен-1,2-диола находят применение также в качестве модельных соединений для изучения механизмов реакций. В частности, они являются продуктами биохимического окисления аценафтена и используются для моделирования биохимических процессов в клетках живых организмов [6]. В качестве продуктов реакции гидролиза эпоксидных соединений 1,2-диолы используются для изучения механизма раскрытия эпоксидного цикла [6], на их основе синтезируют макроциклические краун-эфиры [7].

Для незамещенного аценафтен-1,2-диола описаны оба изомера – *цис*- и *транс*-, а также разработаны различные методы их синтеза. В ряду галогензамещенных аценафтен-1,2-диола *цис*-5-бромаценафтен-1,2-диол и цис-5,6-дибромаценафтен-1,2-диол являются известными и доступными веществами, в то время как *транс*-изомер был описан только для моногалогензамещенного 5-бромаценафтен-1,2-диола в 2010 г. в статье Wang et al [8]. Авторы данной работы получили *транс*-5-бромаценафтен-1,2-диол в небольшом количестве и энантиомерно чистым (1S,2S) восстановлением 5-бромаценафтенхинона в дрожжевой среде [8]. Транс-диолы с двумя атомами галогена в ароматическом ядре в литературе не описаны. Поэтому синтез и изучение свойств *транс*-5,6-дибромаценафтен-1,2-диола на наш взгляд является актуальным.

Целью настоящей работы является получение *транс*-5,6-бромаценафтен-1,2-диола и сравнение его свойств с известным цис-изомером.

Задачи исследования: изучить возможные методы синтеза транс-1,2-аценафтендиолов, среди них найти метод получения *транс*-5,6-дибромаценафтен-1,2-диола, изучить его физико-химические свойства и сравнить со свойствами описанного цис-изомера.

Работа состоит из двух разделов, выводов и списка литературы. Первый раздел содержит краткий литературный обзор общих методов получения 1,2-диолов, а также полную библиографию работ по синтезу и свойствам аценафтен-1,2-диолов, что обобщает и систематизирует представления о существующих методах получения и свойствах этих соединений.

Во втором разделе описано получение *транс*-5,6-бромаценафен-1,2-диола, проанализированы ЯМР ^{1}H, масс и ИК спектры полученного соединения, приведены методики получения синтезированных веществ.

ВЫВОДЫ

1. Впервые получен транс-5,6-дибромаценафтен-1,2-диол, установлены его физико-химические характеристики.
2. Показано, что транс-5,6-дибромаценафтен-1,2-диол можно получить восстановлением 5,6-дибромаценафтенхинона борогидридом натрия в изопропиловом спирте с выходом 65%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дашевский М.М. Аценафтен / М.М. Дашевский – М. : Химия, 1966. – 460 с.
2. An off–on COX-2-specific fluorescent probe: Targeting the Golgi apparatus of cancer cells / [H.Zhang, J. Fan, J. Wang, Sh. Zhang, B. Dou, X. Peng] // J. Am. Chem. Soc. – 2013. – Vol. 135, № 31. – P.11663–11669.
3. Okamoto H. Fluorescence properties of 3- and 4-trifluoroacetylamino-1,8-naphthalimides: Solvent-controlled switching of fluorescence color and response to metal-cations / H. Okamoto, K. Satake, M. Kimura // ARKIVOC. – 2007. – № VIII. - P.112 - 123
4. Synthesis and Pharmacological Evaluation of N,N‘-Diarylguanidines as Potent Sodium Channel Blockers and Anticonvulsant Agents / [N. L. Reddy, W. Fan, S. S. Magar, M. E. Perlman, E.Yost, L. Zhang, D. Berlove, J.B. Fischer, K.Burke-Howie, T. Wolcott, and G.J. Durant] – J. Med. Chem. – 1998. – Vol.41 , №17. – P. 3298–3302.
5. Reaction of Acetonitrile with Cyclic Boronic Esters Derived from cis-Acenaphthenediol / [V. V. Kuznetsov, V. F. Anikin, Yu.E. Brusilovskii, A.V. Mazepa] // Rus. J. Org. Chem. – 2001. – Vol. 37, № 1. – P.147-148.
6. 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.
7. Merz A. 1,2-dialkoxyacenaphthylenes and 2,3,11,12-bis(1,2-acenaphtho)-[18]crown-6 / [A. Merz, F. Dietl, R.Tomahogh and other] // Tetrahedron, 1984. - Vol. 40. №.4 – P. 665-671.
8. 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.
9. Реутов О.А. Органическая химия: в 4-х т. / Реутов О.А., Курц А.А., Бутин К.П. – М.:Издательство Московского университета – 2005. – Т. 2. – 624 с.

10. Ли Дж. Именные реакции. Механизмы органических реакций / пер. с англ. Демьянович В.М. / Дж. Ли,– М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2006. – С. 90, 281.

11. 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.

12. Smith M.B., March J. March's advanced organic chemistry. Reactions, mechanisms, and structure. – 5th ed. // John Wiley & Sons, Inc. – 2001.– 2083 p.

13. Reductive coupling of aromatic aldehydes and imines by the low valent titanium species generated in the reaction of $TiCl_4$ with Et_3N / [M. Periasamy, G. Srinivas, G. Karunakar, P. Bharathi]. - Tetrahedron Letters. – 1999. – Vol.40. – P. 7577-7580.

14. Homologation of Boronic Esters with Lithiated Epoxides for the Stereocontrolled Synthesis of 1,2- and 1,3-Diols and 1,2,4-Triols / [E.Vedrenne, O. A. Wallner, M. Vitale, etc.] – Org. Lett. – 2009. – №11. – P. 165 - 168.

15. Samarium Diiodide-Catalyzed Diastereoselective Pinacol Couplings / [H. C. Aspinall, N. Greeves, C. V. Donnan, R. Robinson] – Org. Lett. – 2005. – №7. – P. 1919 – 1922.

16. Sa-ei K. Highly Diastereoselective Preparation of *anti*-1,2-Diols by Catalytic Addition of Alkynylsilanes to α-Silyloxyaldehydes / K. Sa-ei, J. Montgomery – Org. Lett. – 2006. – №8. – P. 4441 - 4443.

17. Cavdar H. Ring opening of epoxides with $NaHSO_4$: isolation of β-hydroxy sulfate esters and an effective synthesis for *trans*-diols / H. Cavdar, N. Saracoglu. – Tetrahedron. – 2009. - Vol.65. – P. 985-989.

18. Takenaka N. Catalytic, Highly Enantio- and Diastereoselective Pinacol Coupling Reaction with a New Tethered Bis(8-quinolinolato) Ligand / N. Takenaka, G. Xia, H. Yamamoto // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – №126. – P. 13198 - 13199.

19. Ewan T. Oxidation Products of Acenaphthene / T.Ewan, J.B. Cohen // J. Chem. Soc. – 1889. – Vol.55. – P. 578 - 582.

20. Charlesworth E.H. Some acenaphthene compounds / [E.H. Charlesworth, H. Campbell, J.J. Conn and other] // Canadian journal of chemistry. – 1957. – V. 35. – P. 351-357.
21. Петренко Г.П. Галогенопроизводные аценафтиленгликоля. Синтез 5,6-дихлораценафтиленгликоля / Петренко Г.П., Аникин В.Ф. // Журн. орган. химии. – 1972. – Т.8, вып.5. – С.1061 - 1064.
22. Аникин В.Ф. 1,2-Производные аценафтилена. Синтез и свойства 4-, 3,5-, 5,6- и 3,5,6-бромопроизводных аценафтен-1,2-диола / Аникин В.Ф, Левандовская Т.И. // Журн. орган. химии. – 1988. – Т.24, вып.1. – С.174 - 181.
23. Monti L. Sull`azione dell biossido di selenio. Ossidazione dell`acenaftene /L Monti // Gazz. Chim. Ital. – 1938. – Vol.68. – P. 608 - 612.
24. Петренко Г.П. О способности аценафтилена эпоксидироваться надбензойной кислотой / Петренко Г.П., Иванова В.П // Журн. орган. химии. – 1970. – Т.8, вып.5. – С.1065 - 1067.
25. Graebe C. Notiz über Acenaphtenglycol / C. Graebe, J. Jequier // Lieb. Ann.– 1896. – Bd. 290.– S.205 - 206.
26. 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.
27. 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.
28. O’Brien S. The Synthesis of Heterocyclic Analogues of Phenalene (Perinaphthene), containing one Hetero-atom / S.O’Brien, D.C.C. Smith // Journal of the Chemical Society. – 1963. – P. 2907 – 2917.
29. 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.
30. Griegge R. Osmiumsäure-ester als Zwischenproducte bei Oxidationen / R. Griegge // Lieb. Ann. – 1936. – Bd.522. – S. 75 - 96.

31. Roy Ch.D. Brown Stability of boronic esters – Structural effects on the relative rates of transesterification of 2-(phenyl)-1,3,2-dioxaborolane / Ch.D. Roy, H.C. Brown // Journal of Organometallic Chemistry. – 2007. – Vol. 692 – P. 784-790.
32. 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. – Vol.62, № 2 – P. 507-514.
33. Bukharkina T.V. Catalytic Oxidation of Acenaphthene and Its Derivatives in Acetic Acid / T.V. Bukharkina, O.S. Grechishkina, N. G. Digurov, I.I. Kon'kov // Organic Process Research & Development. – 2002. – Vol. 6. – P. 394−400.
34. 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.
35. Jack M. K. Stereochemistry of the Acenaphthylene and Tetrahydroacenaphthlene Glycols. Part I. / K. M. Jack, H. G. Rule // Journal of the Chemical Society. - 1938. – 33. – P. 188-192.
36. 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.
37. Trevoy L.W.Mechanism of Lithium Aluminium Hydride Reactions / L. W. Trevoy, W. G. J. Brown // Am. Chem. Soc. – 1949. - Vol. 71, № 5.- P.1675-1678.
38. 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.
39. Boldt P. Synthesis of Ufolene / P. Boldt, N. Neumann, K.-D. Blumenberg, D. Schomburg, V.Huch // Chem. Ber. – 1988. – № 121 – P. 2029-2034.
40. 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.

41. Dakdouki S. C. An original on-column oxidative cleavage of vicial 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.
42. Ahangar H.A. Microwave-Assisted Reduction of α,β-Unsaturated Carbonyl Compounds in Solid State Using Sodium Borohydide Supported on Magnesium Sulfate ($NaBH_4/MgSO_4 \cdot 7H_2O$) / H.A. Ahangar, K.M. Mahdavinia, G.H. Mahdavinia // Synthetic Communications. – 2008. – №38. – P.3414-3421.
43. Yildiz T. Asymmetric synthesis of new chiral 1,2- and 1,3-diols / T.Yildiz, A. Yusufoglu // Monatsh. Chem. – 2013. – №144. – P.183-190.
44. Петренко Г.П. Галогенопроизводные аценафтиленгликоля. III. 3-Галогензамещенные аценафтиленгликоля / Петренко Г.П., Аникин В.Ф // Журн. орган. химии. – 1974. – Т.10, вып.2. – С. 367 - 370.
45. Петренко Г.П. Галогенопроизводные аценафтиленгликоля. II. 5-Галогенозамещенные аценафтиленгликоля / Петренко Г.П., Аникин В.Ф // Журн. орган. химии. – 1973. – Т.9, вып.4. – С. 786 - 791.
46. El-Bayoumy K. Identification of Mutagenic Metabolites Formed by C-Hydroxylation and Nitroreduction of 5-Nitroacenaphthene in Rat Liver / K. El-Bayoumy, S.S. Hecht. – Cancer Research. – 1982. – Vol.42. – P. 1243 - 1248.
47. Morgan G.Y. Studies of the Acenaphthene Series. Part V / G.Y. Morgan, H.A. Harrison // J. Soc. Chem. Ind. – 1930. – Vol.49, №18. – P.413T - 421T.
48. Петренко Г.П. О 5,6-дибромаценафтене / Петренко Г.П., Усаченко В.Г., Каришин А.П. // Журн. орган. химии.- 1968.- Т.4, вып.12.- С. 2190–2195.
49. Каришин А.П. Галоидпроизводные аценафтенхинона / Укр.хим.журнал. - 1952. – Т.18, вып.5. – С.504-513.
50. Физер Л. Регенты органического синтеза / Физер Л., Физер М. – Издательство «Мир» – 1970. – Т. 1. – С. 102 - 103.