Грищук Олександр Вікторович, інженер ІІ категорії науково-навчального хіміко-біологічного центру, Київський національний університет імені Тараса Шевченка. Назва дисертації: &laquo;[2+1] та [2+2] циклоприєднання за участі алкенілборонових похідних&raquo;. Шифр та назва спеціальності 02.00.03 органічна хімія. Спецрада Д 26.001.25 Київського національного університету імені Тараса Шевченка

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Міністерство освіти і науки України

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова

праця на правах рукопису

ГРИЩУК ОЛЕКСАНДР ВІКТОРОВИЧ

УДК [547.512+547.513]:546.27

ДИСЕРТАЦІЯ

«[2+1] ТА [2+2] ЦИКЛОПРИЄДНАННЯ ЗА УЧАСТІ

АЛКЕНІЛБОРОНОВИХ ПОХІДНИХ»

02.00.03 – органічна хімія

Подається на здобуття наукового ступеня

кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,

результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ Грищук О.В.

Науковий керівник

Григоренко Олександр Олегович,

д.х.н., доцент

Київ – 2020

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ............................................................................................................ 2

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ............................................................. 8

ЗМІСТ................................................................................................................... 10

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ ................................ 12

ВСТУП ................................................................................................................. 15

РОЗДІЛ 1. АЛКЕНІЛБОРОНОВІ ПОХІДНІ В РЕАКЦІЯХ

ЦИКЛОПРИЄДНАННЯ (Літературний огляд)...................................................... 20

1.1. [2+1] Циклоприєднання............................................................................... 21

1.1.1. Циклопропанування.................................................................................. 21

1.1.1.1. Застосування синтетичних еквівалентів метилену.......................... 21

1.1.1.2. Застосування заміщених карбенів та карбеноїдів............................. 32

1.1.2. Епоксидування........................................................................................... 35

1.1.3. Азиридинування........................................................................................ 39

1.2. [2+2] Циклоприєднання............................................................................... 39

1.3. Інші реакції циклоприєднання.................................................................... 41

РОЗДІЛ 2. СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ЦИКЛОПРОПІЛБОРОНОВИХ

ПОХІДНИХ................................................................................................................ 42

2.1. Вступ.............................................................................................................. 42

2.2. Синтез та реакції С–C / С–N крос-сполучення функціоналізованих та

флуоровмісних 1,2-дизаміщених циклопропілтрифлуороборатів................. 49

2.3. гем-Дифлуороциклопропанування алкенілтрифлуороборатів за

допомогою системи CF3SiMe3–NaI ................................................................... 58

РОЗДІЛ 3. СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ БОРОНОВИХ ПОХІДНИХ

ЦИКЛОБУТАНУ....................................................................................................... 66

3.1. Вступ.............................................................................................................. 66

3.2. Фотохімічне [2 + 2] циклоприєднання алкенілборонових похідних як

підхід до створення 3-азабіцикло[3.2.0]гептанів ............................................. 67

11

3.3. Перспективи введення (гет)арильних замісників в 1,3-дизаміщене

циклобутанове ядро з використанням реакцій С–С крос-сполучення та

інших методів ...................................................................................................... 82

ВИСНОВКИ......................................................................................................... 97

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ........................................................... 98

ДОДАТКИ.......................................................................................................... 131

ДОДАТОК 1. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ

ДИСЕРТАЦІЇ ........................................................................................................... 131

ДОДАТОК 2. Реакції [3+2], [4+2] та [4+3] циклоприєднання, що не увійшли

до літературного огляду ......................................................................................... 133

Д2.1. [3+2] Циклоприєднання .......................................................................... 133

Д2.1.1. Застосування нітрилоксидів ................................................................ 133

Д2.1.2. Застосування діазоалканів................................................................... 137

Д2.1.3. Застосування нітронів.......................................................................... 137

Д2.1.4. Застосування азометинових ілідів ...................................................... 138

Д2.2. [4+2] Циклоприєднання .......................................................................... 140

Д2.3. [4+3] Циклоприєднання .......................................................................... 149

ДОДАТОК 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА..................................... 151

Д3.1. Експериментальна частина до розділу 2.2............................................ 152

Д3.2. Експериментальна частина до розділу 2.3............................................ 169

Д3.3. Експериментальна частина до розділу 3.2............................................ 182

Д3.4. Експериментальна частина до розділу 3.3............................................ 201

ДОДАТОК 3....................................................................................................... 234

Таблиця Д3.1. Відновне амінування бутанонів 3.35a–c амінами 3.57{1-62}

................................................................................................................................... 234

ВИСНОВКИ

Врезультатівиконаннядисертаційногодослідженнярозроблено

методологіюсинтезубороновихпохіднихциклопропанутациклобутанущо

ґрунтуєтьсянареакціяхтациклоприєднанняатакожвстановлено

перспектививикористанняодержанихбудівельнихблоківворганічному

синтезізокремауреакціяхкроссполучення

Показанощоабокаталізованавзаємодіявінілтрифлуороборатуздіазоалканамиєпрепаративнимметодомотриманняфункціоналізованихтафлуоровміснихдизаміщенихциклопропілтрифлуороборатів

убагатограмовихкількостяхсинтезованіпродуктиєзручнимиреагентамидля

здійсненнякроссполученнявумовахреакційСузукітаЧенаЛема

Встановленощодифлуороциклопропануванняалкенілтрифлуороборатів

звикористаннямсистеми–надаєможливістьотримання

функціоналізованихмоноциклічнихспіроциклічнихтаконденсованихгемдифлуороциклопропанизгарнимивиходами

Показанощореакціяфотохімічногоциклоприєднаннязаучасті

алкенілбороновихпохіднихтапохіднихмалеїновоїкислотиєзручнимметодом

синтезуборовміснихазабіциклогептанівВиявленощосинтезовані

продуктиможутьвступативкаталізовануфотохімічнуреакцію–

сполученнядіастереоселективно

Наприкладівзаємодіїзбромобензеномпродемонстрованощо

функціоналізованіциклобутановміснітрифлуороборатиззахищеноюамінота

карбоксильноюгрупаминевступаютьвреакціюСузукінатомістьбажані

продуктикроссполученняутворюютьсязнизькоюдіастереоселективністюза

умовкаталізованоїфотохімічноїреакції

Наприкладіпохіднихпіридинувиявленощоальтернативнийпідхіддо

синтезугетарилвміснихдизаміщенихциклобутанівщоґрунтуєтьсяна

циклізаціїзаучастідибромодиметоксипропанутагетарилацетонітрилівдозволяєодержуватицільовіпродуктизвисокою

діастереоселективністю