

RTU 65. STUDENTU ZINĀTNISKĀ UN TEHNISKĀ KONFERENCE 2024

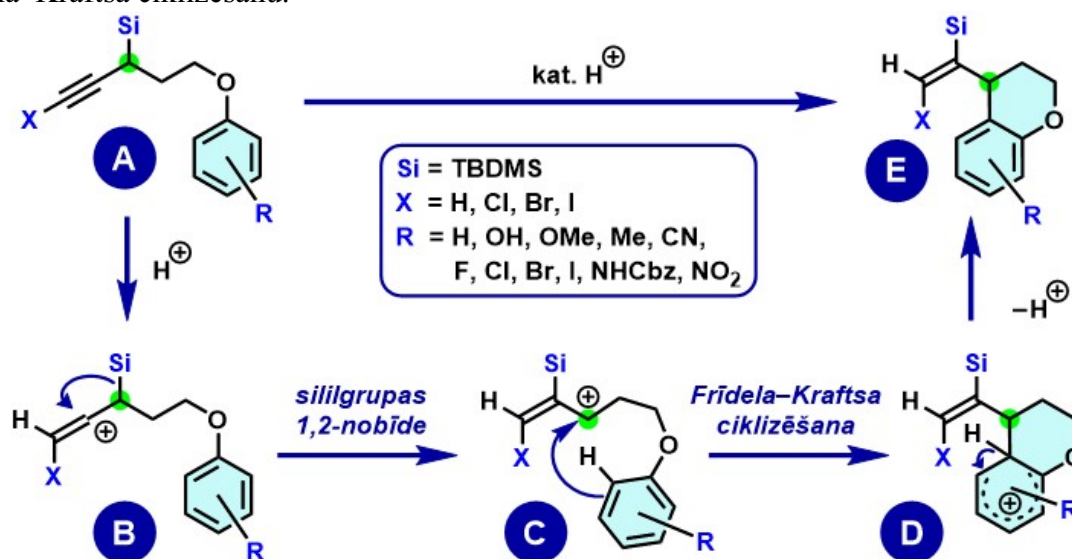
Darba nosaukums: Aizvietotu 4-vinilhromānu sintēze ar tandēmo sililgrupas 1,2-nobīdi – Frīdela–Kraftsa ciklizēšanu

Darba autors: Artjoms Ubaidullajevs, DABASZINĀTŅU UN TEHNOLOĢIJU FAKULTĀTE, 2. studiju gads

Darba vadītājs: Dr. chem. Māris Turks

Ievads

Agrāk mūsu pētniecības grupā tika novērots, ka propargilsilānu protonēšanās var veicināt sililgrupas 1,2-nobīdi¹. Pārgrupēšanās rezultātā rodas relatīvi stabils alilkatjons, kas tālāk var reaģēt ar iekšējo nukleofīlu, veidojot pieclocēkļu oglekļa ciklus¹ (indēnus) vai pieclocēkļu heterociklus² (tetrahidrofurānus, tetrahidrotiofēnus, pirolidīnus un izoksazolidīnus). Šajā pētījumā tika pārbaudīts sililgrupas 1,2-nobīdes pielietojums sešlocēkļu ciklu iegūšanā, izstrādājot jaunu metodi aizvietotu 4-vinilhromānu sintēzei, atslēgstadijā izmantojot tandēmo sililgrupas 1,2-nobīdi – Frīdela–Kraftsa ciklizēšanu.



Aizvietotu hromānu iegūšanas atslēgstadija

Mērķis un uzdevumi

1. Veikt retro-Bruka pārgrupēšanas reakcijas optimizāciju sililētajam pent-4-īn-1-olam.
2. Atrast optimālo pieeju arilēteru iegūšanai no iegūtā propargilsilāna, piemeklējot optimālos reaģentus un apstākļus.
3. Izstrādāt universālu metodi halogēnalkīnu (to skaitā hloralkīnu) sintēzei no terminālajiem alkīniem un pielietot to iegūtajiem savienojumiem.
4. Veikt ciklizēšanas reakcijas izpēti un atbilstošo reakcijas apstākļu optimizāciju, pārbaudīt pētāmo koncepciju plašam substrātu klāstam.

Darba gaita vai metodoloģija

Pētījumā tika lietoti vispārpieņemtie organiskās sintēzes un vielu attīrīšanas paņēmieni, iegūtie savienojumi tika pierādīti ar klasiskajām analīzes metodēm (KMR, AIMS raksturojumi). Galvenie eksperimentālā darba posmi:

1. Komerciāli pieejama pent-4-īn-1-ola secīga sililēšana un retro-Bruka pārgrupēšanas reakcija⁴ ar Šlosera modifikāciju;
2. Arilēteru sintēze no iegūtā propargilsilāna, izmantojot modificēto Micunobu reakciju⁵;
3. Ag⁺ katalizēta halogēnalkīnu sintēze no iegūtājiem arilēteriem;
4. Skābes katalizēta substrāta ciklizēšana (atslēgstadija).

Rezultāti

Tika izstrādāta jauna aizvietotu hromānu iegūšanas metode. Tā ietver 4-5 atsevišķi optimizētas reakcijas, turklāt atslēgstadijā tika veiksmīgi realizēta tandēmās sililgrupas 1,2-nobīdes –Fridela–Kraftsa ciklizēšanas koncepcija. Šī sintētiskā pieeja tika pārbaudīta plašam substrātu klāstam, atslēgstadijā tika sasniegtie produktu iznākumi līdz pat 99 %.

Atsauces

1. Puriņš M., Mishnev, A., Turks, M. J. Org. Chem. 2019, 84, 3595-3611. 2. Beļainieks, R., Puriņš, M.; Līpiņa, R. A.; Mishnev, A.; Turks, M. Org. Lett. 2023, 25, 4627-4631.
3. Kroņkalne R., Beļainieks, R., Ubaidullajevs, A., Mishnev, A., Turks, M. J. Org. Chem. 2023, 88, 13857-13870.
4. Wang, X., Gao, Q., Buevich, A. V., Yasuda, N., Zhang, Y., Yang, R.-S., Zhang, L.-K., Martin, G. E., Williamson, T. R. J. Org. Chem. 2019, 84, 10024-10031.
5. Hirose, D., Gazvoda, M., Košmrlj, J., Taniguchi, T. J. Org. Chem. 2018, 83, 4712-4729.

Kopsavilkums angļu valodā

Synthesis of substituted 4-vinyl chromanes via tandem 1,2-silyl shift – Friedel–Crafts cyclization

Previously our scientific group has observed, that protonation of propargyl silanes can cause 1,2-silyl shift, which leads to the formation of relatively stable allylic cation. It can further undergo attack by internal nucleophile, affording 5-membered carbocycles (indenes) or 5-membered heterocycles (tetrahydrofuranes, pyrrolidines, tetrahydrothiophenes and isoxazolidines). In this work, the application of 1,2-silyl shift in the synthesis of 6-membered cycles was examined. A new synthetic pathway to substituted 4-vinyl chromanes was proposed, successfully employing tandem 1,2-silyl shift – Friedel–Crafts cyclization approach in the final synthetic step.

Ar šo apliecinu, ka esmu iepazinies / - usies ar darbu. Zinātniskā darba rezultāti ir kvalitatīvi un atbilst zinātniskajam virzienam. Darbs nav plaģiāts.

Zinātniskais vadītājs:

_____ *Vārds, uzvārds, zinātniskais grāds*

_____ *Paraksts*

Datums _____