Тезисы научных работ победителей Всероссийского конкурса научных работ школьников Юниор по Естественным наукам 2016-2017 учебный год

Секция «Химия»

Разработка методов получения силил- и борозамещенных гем-фторгалогенциклопропанов и исследование их превращений с раскрытием цикла

Андрианова Анастасия Алексеевна 2 , Маслова Юлия Дмитриевна 2 , Новиков Максим Александрович* 1

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, м.н.с. ²ГБОУ ЛГК на Юго-Востоке («Московский Химический лицей №1303»), 10 класс

Фторорганические соединения широко используются в современной медицинской химии для разработки новых лекарственных препаратов благодаря возможности значительного изменения реакционной способности в биологических системах, увеличения метаболической стабильности, липофильности и проницаемости через мембраны при введении атома фтора в структуру веществ. Как следствие, в последние годы стремительно растет процент лекарственных препаратов, содержащих в своей структуре один или несколько атомов фтора. Для получения подобных структур перспективными синтонами являются фтораллилбораны и фтораллилсиланы вследствие своей способности вступать в разнообразные реакции аллилирования с высокой диастерео- и энантиоселективностью.

Нами предложен новый подход к синтезу фтораллилборанов и фтораллилсиланов, представляющий собой двухстадийный процесс карбенного циклопропанирования алкенилборанов и алкенилсиланов с получением боро- и силилзамещенных *гем*-фторгалогенциклопропанов и последующим раскрытием трехчленного цикла, катализируемого соединениями меди.

В ходе проведенных исследований нами были получены 1- и 2-триметилсилил 1-фенил-*гем*-фторбромциклопропаны **1а,b** циклопропанированием α или β-силилстиролов фторбромкарбеном, генерируемым щелочным дегидробромированием дибромфторметана, а также подобраны условия изомеризации **1а,b** с раскрытием цикла в присутствии каталитических количеств бромида меди (I) в ацетонитриле.

Новый подход к 1,2-дитиенилацетиленам

Милевский Никита Александрович², Львов Андрей Геннадьевич¹*, Ширинян В. З. ¹

¹ Институт Органической Химии им. Н. Д. Зелинского, Российская Академия Наук ² ГБОУ ЛГК на Юго-Востоке ("Московский Химический Лицей 1303"), 11 класс

Фотохромизм — это явление обратимой изомеризации молекул, индуцируемое действием света [1]. Исходная и фотоиндуцированная форма обладают различными физико-химическими свойствами. Это нашло широкое применение в создании молекулярных переключателей, элементов оптической памяти и новых материалов.

Диарилэтены являются одним из перспективных классов органических фотохромных соединений, в связи с высокой термической устойчивостью обоих изомеров и фотостабильностью [2]. Природа этенового мостика сильно влияет на свойства диарилэтенов. Примеры фотохромных диарилэтенов с 4-, 5-, и 6-членным этеновыми мостиками были описаны в литературе ранее, но примеры таких соединений с 3-членным мостиком отсутствуют.

$$R^{2}$$

$$V =$$

$$V = CH_{2} = CH_{2}, O, S, NH$$

$$R^{1}$$

$$X : CH_{2} = CH_{2}, O, S, NH$$

$$W : CH, N$$

В данной работе были впервые синтезированы диарилэтены **2** на основе тиофеновых заместителей и циклопропенонового мостика по реакции алкилирования по Фриделю-Крафтсу тетрахлорциклопропеном [3]. Оказалось, что диарилэтены **2** не проявляют фотохромные свойства, но под действием УФ света отщепляют монооксид углерода с образованием ацетиленов **3**. Фотореакция протекает с высокой эффективностью, что было продемонстрировано с помощью ¹Н ЯМР мониторинга. На основе этого фотопревращения нами был предложен новый подход к дитиенилацетиленам, которые являются ценными исходными соединениями для получения диарилэтенов с различными этеновыми мостиками.

Структуры полученных соединений ${\bf 2}$ и ${\bf 3}$ были доказаны методом ${}^1{\rm H}, {}^{13}{\rm C}$ ЯМР и масс-спектрометрией высокого разрешения.

Литература

- 1. R. Exelby and R. Grinter, Chem. Rev., 1965, 65, 247-260.
- 2. M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, and S. Kobatake, Chem. Rev., 2014, 114, 12174-12277.
- 3. A. G. Lvov, N. A. Milevsky., et al. Chem. Heterocycl. Compd. 2015, 51(10), 933–935