

Министерство образования и науки Российской Федерации  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра органической и  
биоорганической химии

**Прямой переход к тиоцианозамещенным пентандионам**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студента(ки) IV курса 412 группы  
направления (специальности) 04.03.01 – «Химия»

Института химии

Кустовой Людмилы Васильевны

Научный руководитель

профессор, д.х.н., профессор  
должность, уч. степень, уч. звание

\_\_\_\_\_  
дата, подпись

Пчелинцева Н.В.  
инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

профессор, д.х.н., профессор  
должность, уч. степень, уч. звание

\_\_\_\_\_  
дата, подпись

Федотова О.В.  
инициалы, фамилия

Саратов 2017 год

## Введение

**Актуальность работы.** 1,5-дикетоны - хорошо изученный класс соединений. Основной их особенностью, связанной с взаимным расположением карбонильных групп, является легкость циклизации с образованием полициклических карбо- и гетероструктур, труднодоступных иными методами синтеза. Другой особенностью 1,5-дикетонов, содержащих шестичленные циклы, является легкость протекания внутримолекулярной альдольной конденсации, приводящей к образованию трициклических мостиковых систем, которые являются основным структурным фрагментом природных веществ — лимонидов. 1,5-Дикетоны используют также для построения полициклических соединений типа алкалоидов, стероидов. Среди 1,5- дикетонов выявлены вещества, проявляющие разные виды биологической активности (антиоксидантную, антифаговую, антимикробную). Введение в структуру 1,5-дикетона дополнительного заместителя с функциональной группой расширяет синтетические возможности дикетонов и приводит к новому типу соединений. Органические тиоцианаты (RSCN) являются важными синтетическими промежуточными продуктами для доступа к различным ценным серосодержащим соединениям. Они относятся к химическому классу органических халькоген-цианатов (R-X-CN), в котором гетероатом X (то есть O, S, Se, Te) связан с органическим заместителем (алкил, арил) и с группой CN. Благодаря специфической реакционной способности функциональной группы XCN (в частности, выступая в роли уходящей группы), эти соединения часто считаются органическими псевдогалогенидами. Некоторые тиоцианатсодержащие природные продукты выделены для изучения их биологической активности. Несмотря на то, что они были известны почти столетие, недавние успехи в установлении строения привели к возрождению интереса к этим соединениям. Растет количество статей, предлагающих простые и безопасные методы синтеза органических тиоцианатов. Более

легкий доступ к этой функциональной группе стимулировал разработку инновационных методологий, учитывая специфическую реакционную способность данной функциональной группы. Среди них следует отметить появившиеся в последнее время беспрецедентные синтетические подходы, катализируемые металлами. В конце семидесятых вышла книга, посвященная данным органическим соединениям, а два десятилетия спустя в обзоре были обсуждены новые препаративные методы, а так же создана классификация органических тиоцианатов в зависимости от участия в реакции группы CN и расщепления связей S-CN или R-S.

**Целью** настоящей бакалаврской работы является разработка условий синтеза неизвестного ранее тиоциано-1,3,5-трифенилпентан-1,5-диона и установление его строения.

При этом ставились следующие задачи:

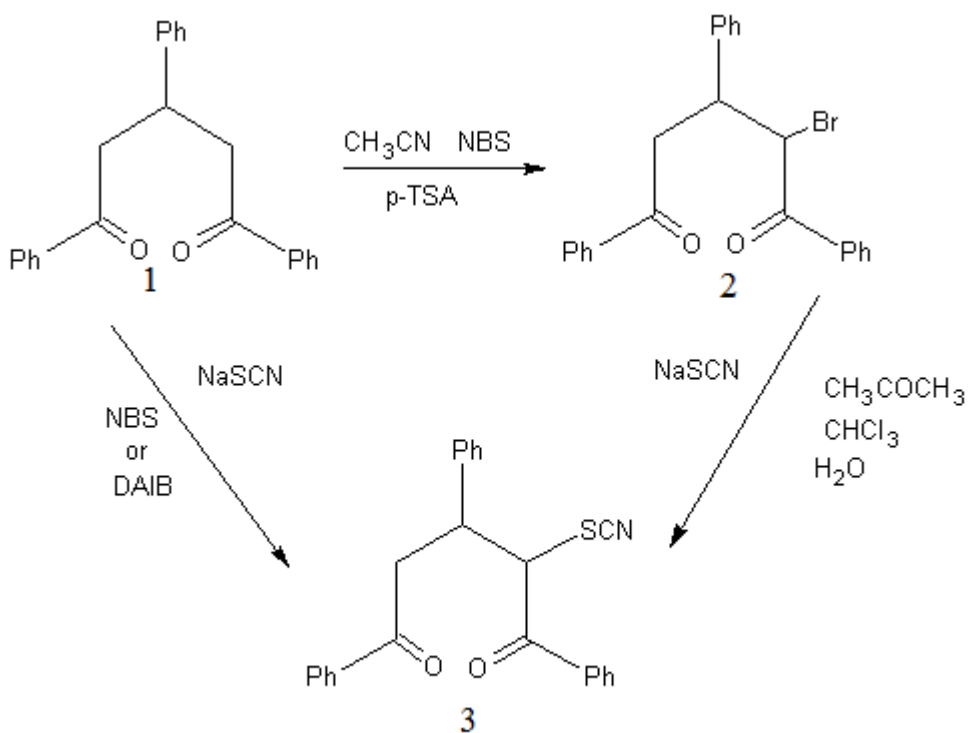
- установление условий протекания реакции синтеза 1,3,5-трифенилпентандион и введение в реакцию с N-бромсукцинимидом в ацетонитриле в присутствии толуолсульфокислоты.
- установление строения полученных веществ с помощью спектральных методов;
- изучение практически значимых свойств полученных веществ.

**Научная новизна.** Нами предложен метод введения тиоциано- группы в структуру трифенилпентандиона в условиях «one-pot» перехода при использовании роданида натрия и N-бромсукцинимид в ацетонитриле. При использовании DAIB в условиях этой реакции выход тиоцианотрифенилпентандиона повышается на 3 %. Выделены продукты: 2-бром-1,3,5-трифенилпентан-1,5-диона, 2-тиоциано-1,3,5-трифенилпентан-1,5-дион и напредложены пути их образования.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

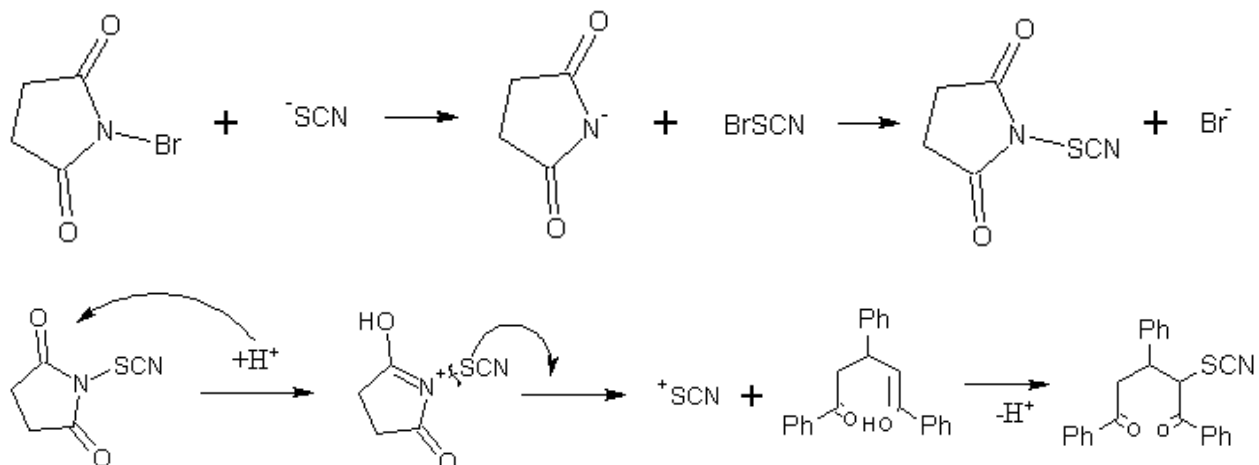
В соответствии с поставленной целью нами синтезирован 1,3,5-трифенилпентандион **1** и введен в реакцию с N-бромсукцинимидом в ацетонитриле в присутствии толуолсульфокислоты. В результате с выходом 80,5% получен 2-бром-1,3,5-трифенилпентандион.

Следует подчеркнуть, что применительно к бромдикетону **2** использованы новые условия превращения (NBS/CH<sub>3</sub>CN/p-TSA). Это позволило увеличить выход целевого продукта и упростить процедуру его выделения. При взаимодействии α-бромдикетона **2** в смеси растворителей в водно-органической среде, состоящей из ацетон:хлороформ:вода (6:1:1) с роданидом натрия выделен 2-тиациано-1,3,5-трифенилпентан-1,5-дион.



Нами предложен метод введения тиоциано-группы в структуру трифенилпентандиона в условиях «one-pot» перехода при использовании роданида натрия и N-бромсукцинимид в ацетонитриле с выходом 54%. При использовании DAIB в условиях этой реакции выход тиоцианотрифенилпентандиона **3** повышается до 67%. Проведенный эксперимент можно описать следующей вероятной схемой превращений. N-бромсукцинимид при взаимодействии с роданид-анионом образует бромтиоцианат, в котором происходит внутримолекулярная окислительно-

восстановительная реакция, продуктом которой является анион брома и N-тиоцианосукцинимид:



В случае использования диацетоксидбензола генерация роданид-катиона происходит по следующему механизму:

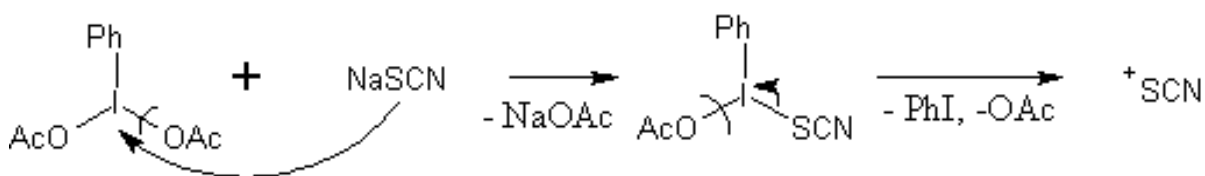


Таблица 2.1 – Условия реакции тиоционирования 1,3,5-трифенилпентан-1,5-диона с роданидом натрия

№	Окислитель	Растворитель	Время реакции, ч	Выход, %
1	NBS	Ацетонитрил	0,5	54
2	DAIB	Ацетонитрил	0,5	67
3	FeCl <sub>3</sub> *6H <sub>2</sub> O	Дихлорметан	4	19

## Выводы

1. Исследования в области химии тиоцианопроизводных алифатических и циклических карбонильных соединений актуальны, о чем свидетельствует значительное количество публикаций в литературном обзоре.
2. Разработаны условия получения нового соединения - 2-тиоциано-1,3,5-трифенилпентан-1,5-диона различными способами.
3. Установлено, что наиболее эффективным способом синтеза является прямое тиоцианирование 2-бром-1,3,5-трифенилпентан-1,5-диона.
4. Найден удобный способ введения тиоцианогруппы в структуру пентандиона.