

RTU 58.STUDENTU ZINĀTNISKĀ UN TEHNISKĀ KONFERENCE 2017

Darba nosaukums:	<i>Alkīnu hidratācija un hidrohalogenēšana šķidrā SO₂</i>
Darba autors:	<i>Krista Suta, RTU Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte, 2. studiju gads</i>
Darba vadītājs:	<i>Dr. chem. Māris Turks, prof.</i>

Ievads.

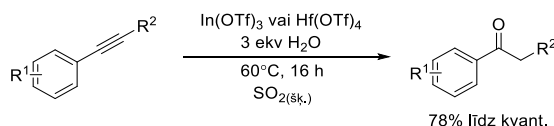
Sēra dioksīds ir plaši izmantots reaģents organiskajā sintēzē. Sēra dioksīdam ir relatīvi augsta viršanas temperatūra ($t_{\text{virš}} = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$), un to ir viegli sašķidrināt. Šķidrā sēra dioksīds (SO_{2(šķ.)}) ir šķīdinātājs ar augstu polaritāti un Luisa skābes īpašībām, kas nosaka tā priekšrocības salīdzinājumā ar klasiskajiem šķīdinātājiem.¹⁻³

Mērķis.

Darba mērķis ir noskaidrot, vai SO_{2(šķ.)} kā šķīdinātāja izmantošana pārspēj līdz šim publicēto alkīnu hidratācijas un hidrohalogenēšanas metožu efektivitāti, kā arī veikt jaunatklāto metožu optimizāciju.

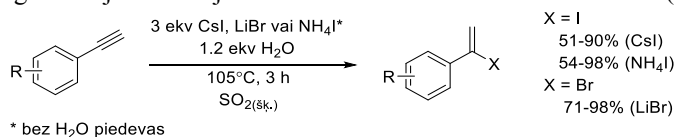
Rezultāti.

Pētījuma ietvaros tika noskaidrots, ka In(III) vai Hf(IV) triflāts kombinācijā ar SO_{2(šķ.)} kā šķīdinātāju nodrošina nepieciešamo katalītisko aktivitāti arilalkīnu hidratācijai ar labiem līdz augstiem iznākumiem bez tiešas Brønstedta skābes piedevas (1. shēma). Elektronu bagātu substrātu gadījumā nepieciešamais katalizatora daudzums samazināts līdz <1 mol%. Jāuzsver, ka pat bez katalizatora šķidrā SO_{2(šķ.)} fenilacetilēns sasniedz 30% konversiju par vēlamo produktu, kamēr etilacetātā katalizatora klātienē alkīns reakcijā nestājas.



1. shēma. Alkīnu hidratācija SO_{2(šķ.)}

Pēc amonija un dažādu I un II grupas metālu halogenīdu reaģētspējas pārbaudes attiecībā pret fenilacetilēnu SO_{2(šķ.)}, tika noskaidrots, ka CsI, LiBr un NH₄I nodrošina gandrīz pilnīgu izejvielas konversiju par α -brom- vai α -jodstirolu. Turklāt NH₄I darbojas gan kā jodīdjons, gan protona donors. Optimizētajos reakcijas apstākļos tika iegūta sērija arilviniljodīdu un bromīdu ar labiem iznākumiem (2. shēma).



2. shēma. Alkīnu hidrohalogenēšana SO_{2(šķ.)}

Atsauces.

- Lugiņina, J. *Synlett* **2014**, 25, 2962-2963.
- Lugiņina, J.; Posevins, D.; Turks, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 9, 1760-1771.
- Posevins, D.; Suta, K.; Turks, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 7, 1414-1419.

Summary. *Alkyne hydration and hydrohalogenation in liquid sulfur dioxide*

Sulfur dioxide is not only a useful building block in a synthetic organic chemistry, but in its liquid state (SO_{2(liq.)}) can be used as a strong polar solvent as well. Combination of In(III) or Hf(IV) triflate as a catalyst and SO_{2(liq.)} as a solvent allowed us to obtain desired arylketones in good to excellent yields without direct addition of acid. Hydrohalogenation of alkynes by LiBr/H₂O or NH₄I in SO_{2(liq.)} provided up to almost quantitative conversion of starting material into the desired vinyl halide.