

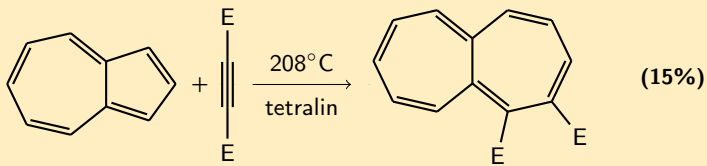
Изучение возможности получения гепталенов по реакции присоединения метил 3-(4-нитрофенил)пропиолата к азуленам

Кафедра электрохимии
Лаборатория Химии Высоких Энергий

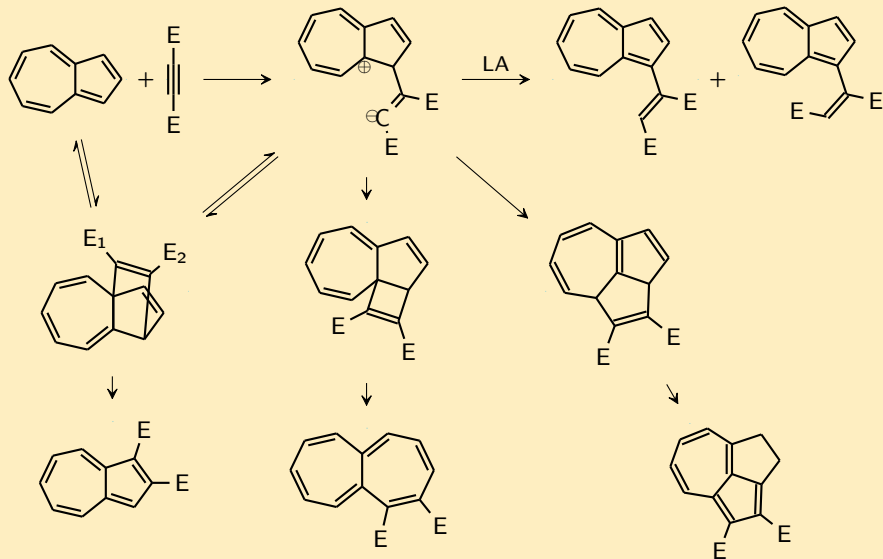
Курсовая работа
по органической химии
студентки 311 группы
Брилинг К.Р.

Научный руководитель:
к.ф.-м.н., с.н.с. Лайков Д.Н.
Преподаватель:
к.х.н., доц. Сосонюк С.Е.

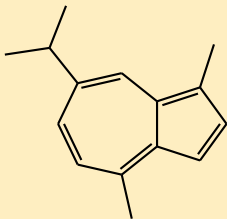
Получение гепталенов



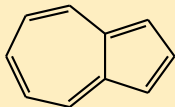
Механизм



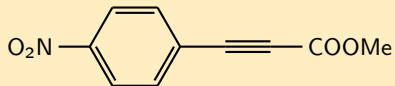
Исходные вещества



Гвайазулен



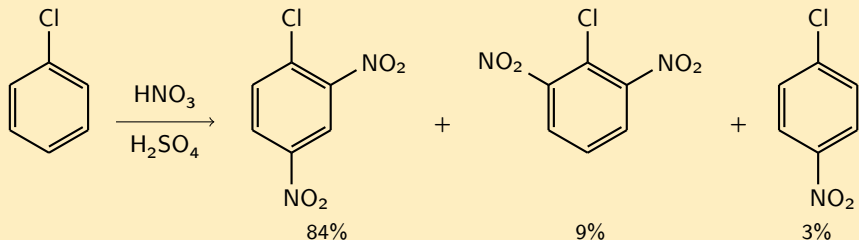
Азулен



Метил 3-(4-нитрофенил)пропионат

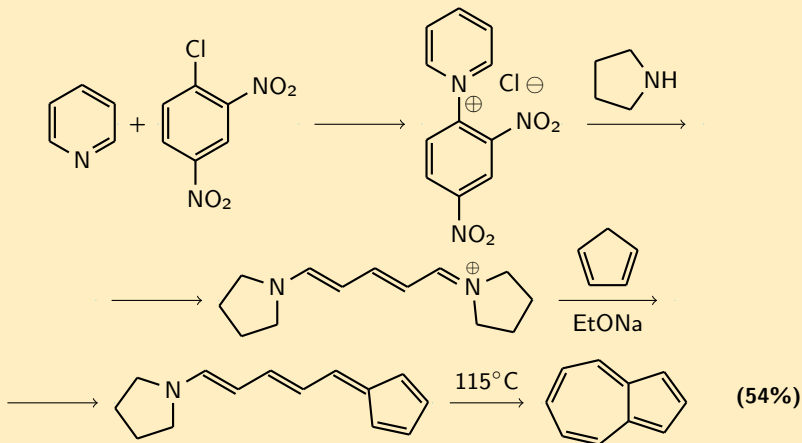
Азулен

2,4-динитрохлорбензол



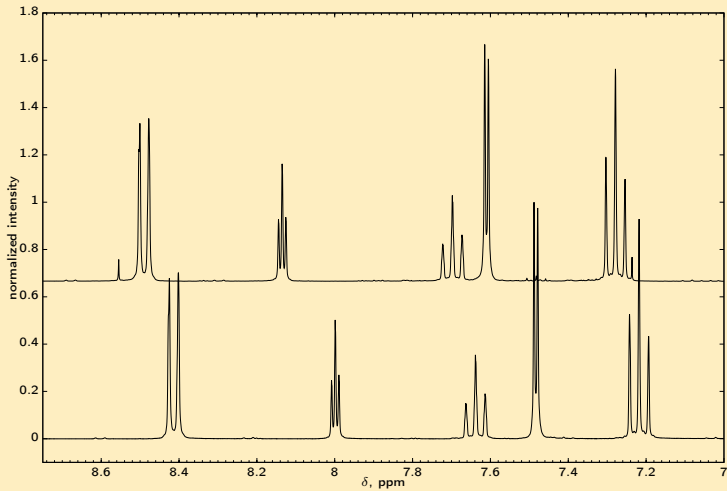
Азулен

Синтез по Циглеру — Хафнеру



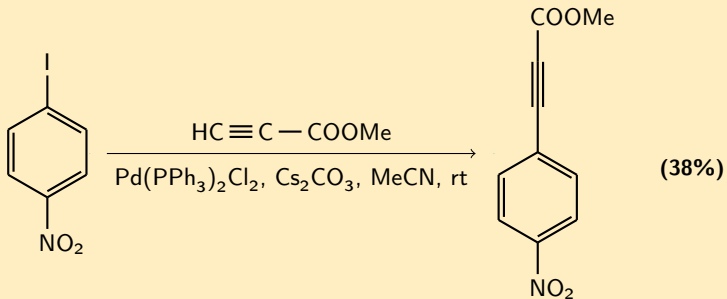
Азулен

^1H -ЯМР



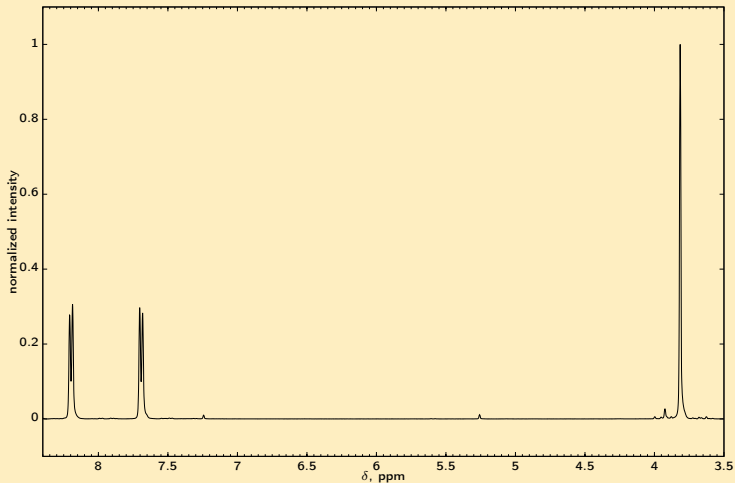
Метил 3-(4-нитрофенил)пропионат

Синтез

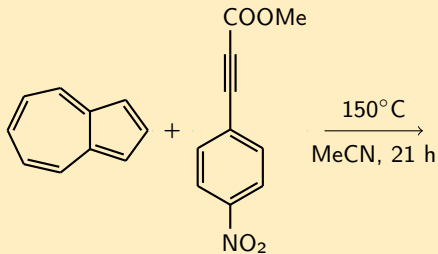
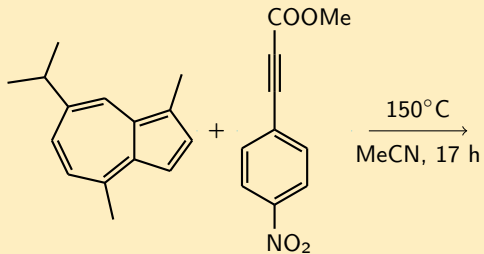


Метил 3-(4-нитрофенил)пропионат

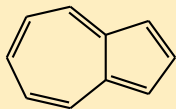
^1H -ЯМР



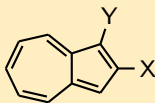
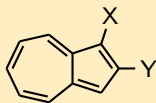
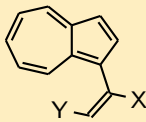
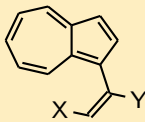
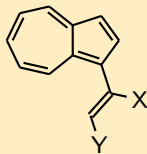
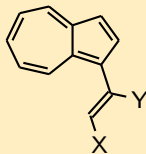
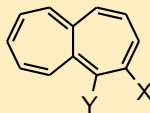
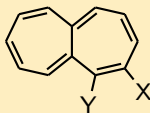
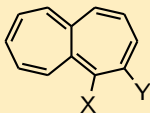
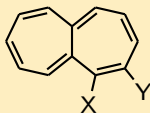
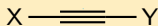
Реакция



Возможные продукты

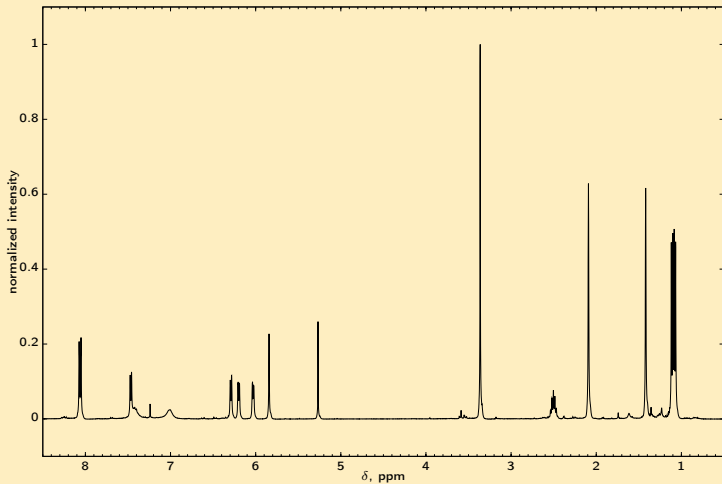


+

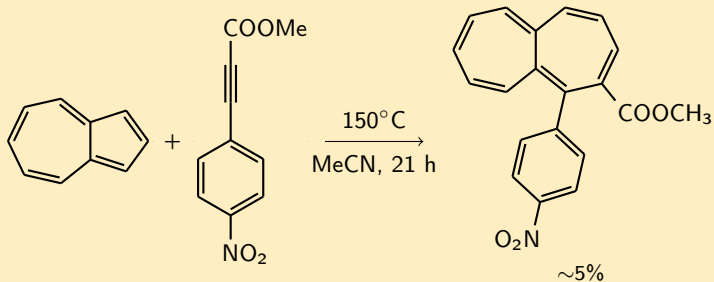


Гвайазулен + метил 3-(4-нитрофенил)пропионат

^1H -ЯМР



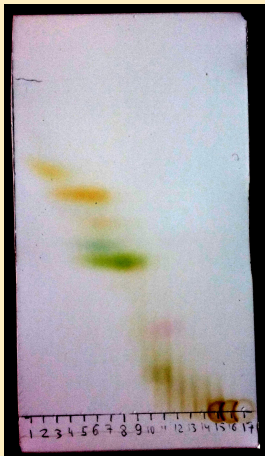
Азулен + метил 3-(4-нитрофенил)пропиолат



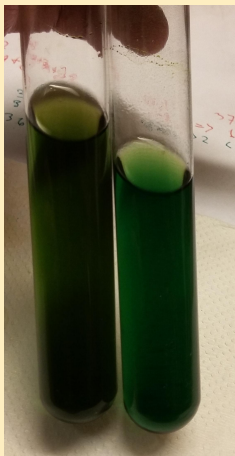
Метилевый эфир 1-(4-нитрофенил)гептален-2-карбовой кислоты

Азулен + метил 3-(4-нитрофенил)пропионат

ТСХ

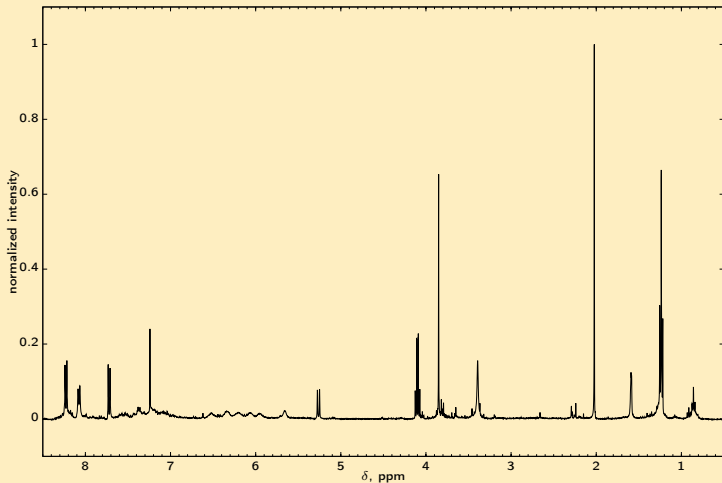


Один из продуктов



Азулен + метил 3-(4-нитрофенил)пропионат

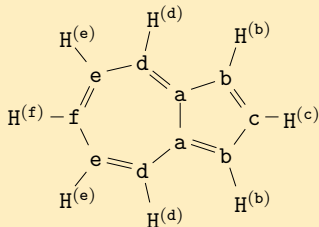
^1H -ЯМР



Выводы

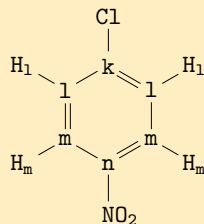
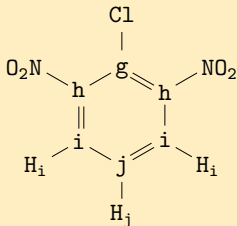
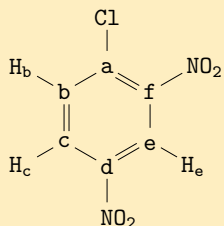
- Получен азулен из хлорида N-(2,4-динитрофенил)пиридиния и цикlopентадиена с выходом 54% по классической литературной методике.
- Получен метил 3-(4-нитрофенил)пропионат из 4-нитроидбензола и метилпропиолата с выходом 38%.
- Доказано образование гепталенов путём присоединения метил 3-(4-нитрофенил)пропиолата как к незамещённому азулену, так и к гвайазулену. Строение полученных новых соединений подтверждено сравнением измеренных и рассчитанных параметров спектров ЯМР.

Азулен



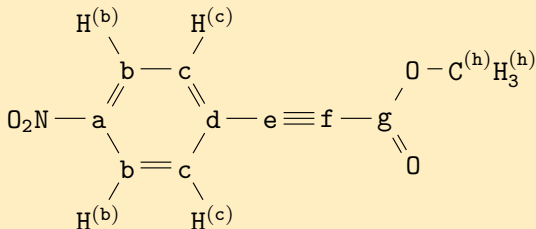
δ , ppm	mult, J, Hz	int	отн	lit δ , ppm
8.41	d: 9.7	2.07	H ^(d)	8.31
8.00	t: 3.8	1.00	H ^(c)	7.90
7.64	t: 9.9	1.04	H ^(f)	7.52
7.48	d: 3.8	2.03	H ^(b)	7.38
7.22	t: 9.8	2.15	H ^(e)	7.12

2,4-динитрохлорбензол



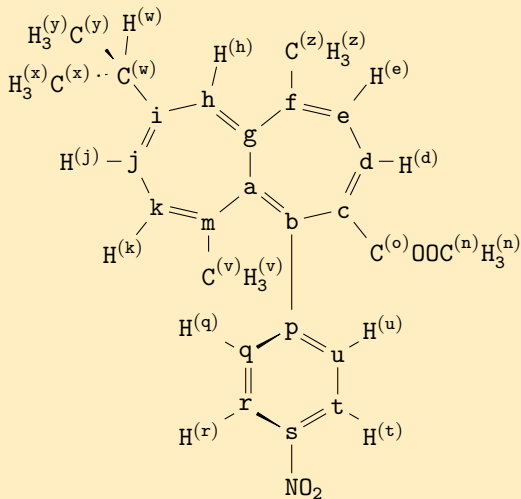
δ , ppm	mult, J, Hz	int	отн	lit δ , ppm
8.66	d: 2.35	1	H ^(e)	8.752
8.38	dd: 2.5, 8.83	1.13	H ^(c)	8.398
7.82	d: 8.87	1.12	H ^(b)	7.821
8.08	d: 8.92	0.0418	H ^(m)	8.180
7.49	d: 8.90	0.0446	H ^(l)	7.538
8.01	d: 8.25	0.118	H ⁽ⁱ⁾	8.01
7.69	t: 8.1	0.0666	H ^(j)	7.61

Метил 3-(4-нитрофенил)пропионат



δ , ppm	mult, J, Hz	int	отн	lit δ , ppm
8.20	d: 8.5	2.0	H ^(b)	8.28-8.24
7.69	d: 8.5	1.99	H ^(c)	7.77-7.73
3.81	s	3.15	H ^(h)	3.87
7.24	s	0.03	HCCl ₃	7.256
5.26	s	0.03	H ₂ CCl ₂	5.297
3.92	s	0.09	?	

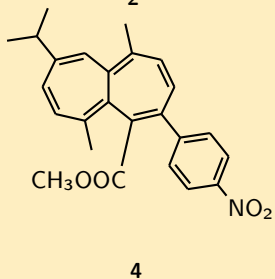
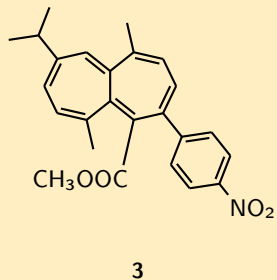
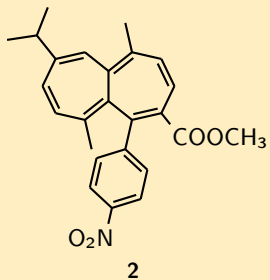
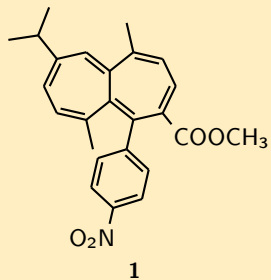
Гептален 1



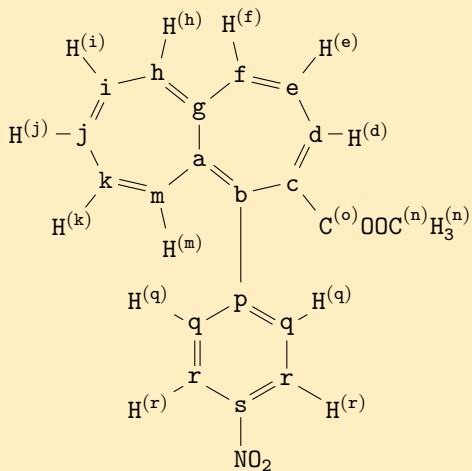
Гептален 1

δ , ppm	mult, J, Hz	int	отн	расчёт			
				1	2	3	4
8.06	d: 7.7	1.97	H ^(t)	8.4	8.3	8.3	8.4
			H ^(r)	8.3	8.3	8.4	8.5
7.44	br s	0.99	H ^(q)	7.5	7.6	7.6	7.4
7.00	br s	1.01	H ^(u)	7.0	7.6	7.4	7.6
7.47	d: 6.26	1.04	H ^(d)	8.0	6.9	6.8	6.5
6.29	d: 6.26	1.08	H ^(e) *	6.7	6.7	6.5	6.9
6.20	dd: 6.26, 1.173	0.995	H ^(j) *	6.6	6.8	6.6	6.8
6.03	d: 5.89	1.0	H ^(k) *	6.4	6.8	6.5	7.2
5.84	s	1.0	H ^(h)	6.1	5.7	6.0	5.9
3.36	s	2.98	H ⁽ⁿ⁾	3.2	3.5	3.4	3.4
2.50	sept: 7.04, 6.65	1.06	H ^(w)	2.6	3.0	2.6	2.8
2.09	s	3.08	H ^(z)	2.2	1.4	2.1	1.6
1.42	s	3.1	H ^(v)	1.6	1.3	2.1	1.9
1.09	dd: 7.04, 6.65	6.16	H ^(y)	1.1	1.1	1.1	1.1
			H ^(x)	1.1	1.2	1.1	1.3
7.24	s	0.116	CCl ₃				
5.27	s	0.636	H ₂ CCl ₂				

Гептален 1



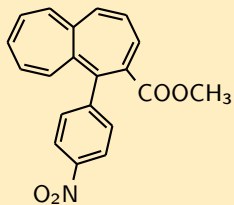
Гептален 2



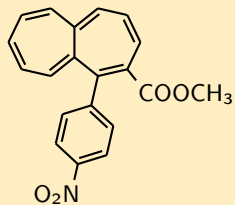
Гептален 2

δ , ppm	mult, J, Hz	int	отн	расчёт			
				5	6	7	8
8.2	d: 8.8	2.1	H ^(r)	8.2, 8.3	8.3, 8.4	8.4	8.4, 8.5
8.1	d: 8.2	2.0	H ^(q)	6.9, 7.4	7.3, 7.9	7.5	7.3, 7.4
7.7	d: 8.8	1.6	H ^(d)	7.7	6.5	6.8	6.5
6.5	br s		H ⁽ⁱ⁾	6.8	6.3	6.9	6.7
6.3	br s	5.9	H ^(j) *	6.4	6.1	6.5	6.5
6.2	br s		H ^(e) *	6.4	6.6	6.4	6.9
6.1	br s		H ^(k)	6.2	6.6	6.4	7.3
6.0	br s		H ^(f)	5.5	4.9	5.5	5.8
5.7	br s	0.9	H ^(h)	5.3	5.3	5.5	6.2
5.3	d: 10.2	1.0	H ^(m)	4.9	4.9	6.0	5.6
3.4	s	2.7	H ⁽ⁿ⁾	3.2	3.3	3.0	3.4
4.1	q: 7.1	2.2	AcOEt				
2.0	s	3.5	AcOEt				
1.2	t: 7.1	6.2	AcOEt				
3.9	s	2.5					
7.24	s	1.1	HCCL ₃				

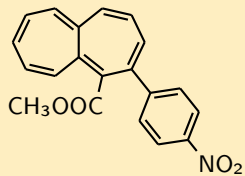
Гептален 2



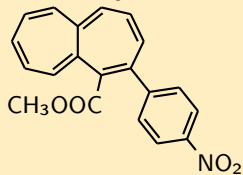
5



6

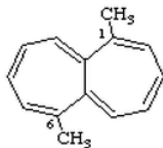


7

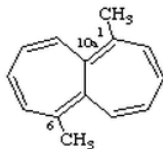


8

О номенклатуре



1,6-dimethyl- Δ^1 -heptalene



1,6-dimethyl- $\Delta^{1(10a)}$ -heptalene