

14. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник. В 3 т. / под. ред. Н.П. Лякишева М. : Машиностроение, 2001. – Т. 3, Кн. 1. – 872 с.

Diagrammy sostojanija dvojnih metallicheskih sistem: Spravochnik. Vol. 3, Chapter 1. Ed. by N.P. Ljakishev. Moscow: Mashinostroenie, 2001, 872 p. (In Russian).

15. Mansoori G.A., Carnahan N.F., Starling K.E., Leland T.W., J. Chem. Phys., 1971, 54, 1523–1525.

16. Singh P., Khanna K.N., Physica, 1984, 124B, 369–374.

17. Takeuchi A., Inoue A., Mater. Trans., JIM, 2000, 41(11), 1372–1378.

18. Kotur B.Ya., Palasyuk A.M., Bauer E., Michor H., Hilscher G. J., Phys.: Condens. Matter, 2001, 13, 9421–9431.

19. Negri S. De, Kaczorowski D., Grytsiv A., Alleno E., Giovannini M., Gorzelnik R., Rogi P., Godart C., Saccone A., Ferro R., J. Alloys Compd., 2004, 365, 58–67.

Надійшла до редколегії 11.06.18

Н. Котова, канд. хим. наук, nkotova61@gmail.com,

Н. Головатая, канд. хим. наук,

Н. Усенко, канд. хим. наук

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СКЛОННОСТИ К АМОРФИЗАЦИИ РАСПЛАВОВ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ Mn–Al–Gd

Методом Редлиха–Кистера–Муггиану рассчитана поверхность энтальпии смешения расплавов тройной системы Mn–Al–Gd; проведено сравнение с определенными экспериментально термохимическими свойствами жидких сплавов тройной системы Mn–In–Gd в комплексе с особенностями взаимодействия компонентов в граничных двойных системах, их фазовыми диаграммами и металлохимическими характеристиками (электроотрицательность, работа выхода электрона, размерное несоответствие компонентов). Для двух указанных тройных систем рассчитана энтропия размерного несоответствия и определен параметр $S_{\alpha/\beta}$. На основе проведенного комплексного анализа предложены критерии вероятности образования областей аморфизации в этих тройных системах. Определение топологии поверхности энтальпии смешения и параметра $S_{\alpha/\beta}$ расплавов тройных систем обеспечивает возможность обоснованно предполагать концентрационные области расположения зон, где исследованные тройные сплавы проявляют склонность к легкой аморфизации при быстром охлаждении расплава.

Ключевые слова: марганец, гадолиний, алюминий, индий, жидкие сплавы, энтальпия смешения, модель регулярного раствора, формула Редлиха–Кистера–Муггиану, аморфизация, энтропия размерного несоответствия.

N. Kotova, PhD, nkotova61@gmail.com,

N. Golovata, PhD,

N. Usenko, PhD,

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

MODELING OF THERMOCHEMICAL PROPERTIES AND GLASSFORMING TENDENCY OF THE MELTS OF TERNARY Mn–Al–Gd SYSTEM

In the present work, the enthalpies of mixing of liquid alloys of the ternary Mn–Al–Gd system have been calculated using the regular solution model by the Redlich–Kister–Muggianu formula. Also a comparison was made of calculated values of enthalpies of mixing in this system with the experimentally determined thermochemical properties of liquid alloys of the Mn–In–Gd ternary system obtained previously. In general, we estimate that the values of the enthalpies of mixing in the Mn–Al–Gd ternary system should be more exothermic than in the Mn–In–Gd one. This fact can be explained taking into consideration the main features of the component interaction in the boundary binary systems, namely, such important characteristics as electronegativity of the components, their electron work functions and large difference in size of atoms. It can be concluded that it is the binary Mn–Al system that makes a significant contribution to the formation energy of ternary alloys. An imaginary line drawn through the points of maximum curvature of the isoenthalpic lines is considerably shifted towards the binary Mn–Al boundary, thus expanding significantly the region of rather exothermic enthalpies of mixing in the corresponding ternary system. For the two indicated ternary systems the size mismatch entropy has been calculated within the framework of hard spheres model and the $S_{\alpha/\beta}$ parameter has been determined. On the basis of the comprehensive analysis carried out, the criteria for the probability of occurrence of regions of easy amorphization in these ternary systems are proposed. The determination of the topology of the mixing enthalpy surface and the $S_{\alpha/\beta}$ parameter for the melts of studied ternary systems together with the data on binary and ternary compounds existing in these systems allowed to reasonably assume the concentration regions where the investigated ternary alloys have tendency for easy amorphization while rapid cooling of the melt. The simultaneous realization of the following three conditions was taken as a criterion for the possible existence of a region of easy amorphization: the absolute value of the enthalpies of mixing is at least 6 kJ / mol, the $S_{\alpha/\beta}$ parameter is not less than 0.3–0.4 and a certain distance from the concentration region corresponding to the exact composition of binary or ternary compounds.

Keywords: manganese, gadolinium, aluminium, indium, liquid alloys, enthalpy of mixing, model of regular solution, Redlich–Kister–Muggianu formula, amorphization, size mismatch entropy.

УДК 547.24; 547.422.2; 547.449; 542.943

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1\(55\).12](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1(55).12)

Є. Івон, асп., ivonevgeniy@gmail.com,

В. Ле, студ.,

З. Войтенко, д-р хім. наук,

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

СИНТЕЗ ФЕНІЛАЦЕТИЛ МІДА БОРОНАТІВ ШЛЯХОМ ОКИСНЮВАЛЬНОГО РОЗЩЕПЛЕННЯ ВІЦИНАЛЬНИХ ДІОЛІВ

Розроблено синтетичний підхід до отримання ацил(Н-метилімінодиацетил)боронатів, виходячи з 1-заміщених алкенілборонатів. Проведено порівняння різних методів окиснювального розщеплення α -борильованого С–С-в'язку. Виявлено, що процедура дигідроксильовання алкенілборонату з подальшим розщепленням віцинального діолу є оптимальною послідовною. Результати показано на прикладі модельної сполуки – фенілацетил МІДА боронату. Проведено попереднє вивчення стабільності даної сполуки.

Ключові слова: ацилборонати, дигідроксильовання алкенів, розщеплення діолів.

Вступ. Ацилборонати є новим класом органічних сполук, довготривале існування та можливість виділення цих речовин донедавна ставились під сумнів [1, 2]. Нестабільність простих ацилборонатів зумовлена високою електрофільністю трикоординованого атому бору. Натомість було виявлено, що синтез ацилборонатів з повністю заповненою

зовнішньою електронною оболонкою, тобто з тетракоординуваним атомом бору є можливим. Перші представники даного класу було одержано в 2007–2012 роках [3–5]. Даний клас можна поділити на дві групи: ацилтрифлуороборати калію **1** та ацил(Н-метилімінодиацетил)боронати (ацил МІДА боронати) **2** (рис. 1).

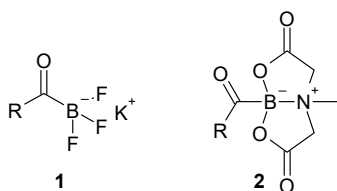


Рис. 1. Підкласи ацилборонатів

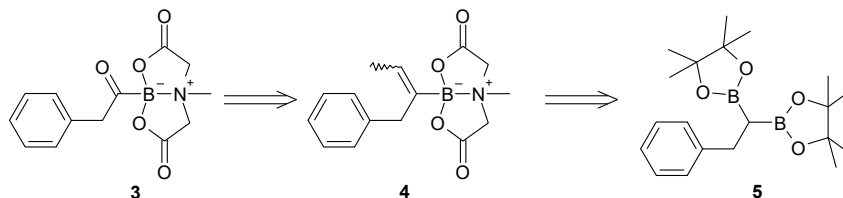
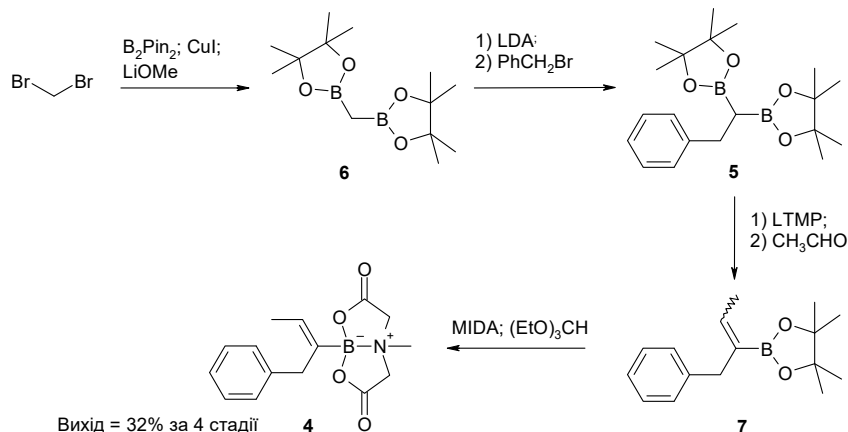
Підходи до синтезу ацилтрифлуороборатів калію є відносно простими й короткими та базуються на використанні еквівалентів ациланіонів [6, 7]. Сполуки даної групи є солеподібними, що обмежує їхню розчинність в апротонних розчинниках, а також реакційну здатність. Ацил MIDA боронати є розчинними в більшості органічних розчинників середньої та високої полярності та мають значно ширше коло реакційної здатності [5, 8, 9]. Відомо два підходи до синтезу сполук даної групи: перший є складним багатостадійним процесом, що дозволяє одержувати цільові сполуки в міліграмових кількостях [5], ключовою стадією другого є озноліз, що вимагає наявності спеціального обладнання [10].

Нашою метою стала розробка нового підходу до синтезу MIDA ацилборонатів. Як модельну сполуку для

відпрацювання методу обрано фенілацетил MIDA боронат **3**. Слід зазначити, що дана сполука була раніше одержана за складною 8-ми стадійною методикою (виходячи з комерційно доступних сполук) в кількості близько 1 ммольа [5].

Ретросинтетичний аналіз даної структури показав, що перспективною вихідною може бути алкенілборонат **4**, що в свою чергу може бути одержаний з гемінального диборонату **5** (рис. 2).

Результати та їх обговорення. Одержання борильованого алкену **4** було розпочато з синтезу біс(пінаколо)диборилметану **6**, що був одержаний за відомою методикою каталітичного борилування дибромометану [11]. Алкілування аніона даного диборилметану бензил бромідом призвело до утворення сполуки **5**, що не потребувала додаткової очистки [12]. За участі даної сполуки було проведено олефінування ацетальдегіду. Даний процес відомий як реакція "бора-Віттіга" [13, 14]. Одностадійна заміна захисної групи (з пінаколового естеру на N-метилімінодиацетильний фрагмент) привела до бажаного алкеніл MIDA боронату **4**. Під час хроматографічної очистки був виділений мажорний діастереомер (*Z*-**4**), який було використано для дослідження окиснювального розщеплення C–C зв'язку (рис. 3).

Рис. 2. Ретросинтетичний аналіз фенілацетил MIDA боронату **3**

Вихід = 32% за 4 стадії

Рис. 3. Синтез алкеніл MIDA боронату **4**.

Використані скорочення: B_2Pin_2 – біспінаколатодиборан; LDA – літію діізопропіламід; LTMP – літію тетраметилпіперидиламід; MIDA – N-метилімінодиацетова кислота

Відомо, що алкіл та алкенілборани та їх похідні легко вступають в реакції окиснення з розривом зв'язку C–B [15]. З огляду на це, поставлена мета, а саме збереження даного зв'язку при окисненні карбонового ланцюга, є достатньо складним завданням. Відомими методами, що потенційно можуть бути придатні для вирішення цієї проблеми є реакції окиснення за участі: а) $KMnO_4$; б) RuO_4 (генерований *in situ* з $RuCl_3$ та $NaIO_4$); в) епоксидування з наступним доокисненням H_5IO_6 або $NaIO_4$; г) каталізоване OsO_4 дигідроксилювання з наступним доокисненням H_5IO_6 або $NaIO_4$ [16]. Були проведені експерименти з використанням усіх чотирьох груп окисників та варіюванням умов проведення реакцій. Найбільш показові результати цих експериментів наведено в табл. 1.

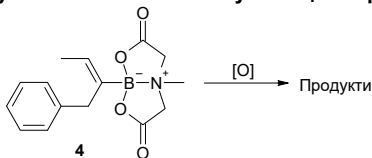
Окиснення перманганатом калію як в нейтральних, так і в кислих умовах призводило до утворення α -гідроксикетону **8**, що виявився стійким до подальшого окиснення за допомогою як $KMnO_4$, так і H_5IO_6 або $NaIO_4$. Окиснення тетроксидом Рутенію виявилось нетолерантним до зв'язку C–B, внаслідок окиснювального розриву якого було виділено фенілоцтову кислоту. Епоксидування алкену **4** проходить з кількісним виходом, але одержаний епоксид **9** є стійким до подальшого окиснення. Нещодавні дослідження канадських вчених засвідчили, що 2-монозаміщені ацилборонати можуть бути окиснені до віцинальних діолів за участі тетроксиду осмію [17]. Нами було виявлено, що дигідроксилювання алкенілборонату **4** за стандартних умов [18] відбувається з високим виходом. Після хроматографічної очистки діолу **10**

було проведено низку експериментів з його розщеплення. Найпоширеніший метод для розщеплення діолів до дикарбонільних сполук полягає у використанні періодату натрію. У реакційній суміші було виявлено 2 продукти: бажаний фенілацетил MIDA боронат (вміст за даними ПМР <15 %) та основний – фенілоцтову кислоту.

Взаємодія сполуки **10** з періодатною кислотою дала позитивний результат: цільовий фенілацетил MIDA боронат **3** був виділений з виходом 71 % (табл. 1, п. 10). Слід зазначити, що довготривалий контакт сполуки з окисником призводить до переокиснення до фенілбензойної кислоти (табл. 1, п. 9).

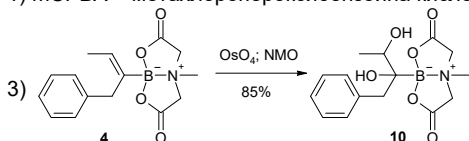
Таблиця 1

Підбір умов окиснення алкену **4** в ацилборонат **3**



	Умови	Результат	Умови	Результат
1	KMnO₄ ; H ₂ O/ацетон 0°C→25°C; 16 год	 8 92 %	6 1) mCPBA ¹ ; CH ₂ Cl ₂ ; 0°C→25°C; 16 год; 2) NaIO₄ ; H ₂ O/ацетон 25°C; 16 год	 9 99 %
2	KMnO₄ ; NaH ₂ PO ₄ ; H ₂ O/ацетон 0°C→25°C; 16 год	 8 83 %	7 1) mCPBA ¹ ; CH ₂ Cl ₂ ; 0°C→25°C; 16 год; 2) H₅IO₆ ; ТГФ 25°C; 16 год	 9 98 %
3	1) KMnO₄ ; H ₂ O/ацетон 0°C→25°C; 16 год 2) NaIO₄ ; H ₂ O/ацетон 25°C; 16 год або H₅IO₆ ; ТГФ 25°C; 16 год	 8 81 %	8 1) OsO₄ (катал.); NMO ² ; CH ₃ CN/H ₂ O 25°C; 16 год ³ ; 2) NaIO₄ ; H ₂ O/ацетон 0°C→25°C; 10 хв	 3 <15 %
4	RuCl₃ (катал.); NaIO₄ ; H ₂ O/ЕтоАс; 15–20°C; 10 хв	 9 87 %	9 1) OsO₄ (катал.); NMO ² ; CH ₃ CN/H ₂ O 25°C; 16 год ³ ; 2) H₅IO₆ ; ТГФ 0°C; 1 год	 9 92 %
5	RuCl₃ (катал.); NaIO₄ ; H ₂ O/CCl ₄ /CH ₃ CN; 15– 20°C; 10 хв	 9 95 %	10 1) OsO₄ (катал.); NMO ² ; CH ₃ CN/H ₂ O 25°C; 16 год ³ ; 2) H₅IO₆ ; ТГФ 0°C; 10 хв	 3 69 %

1) mCPBA – метаклорпероксибензойна кислота; 2) NMO – N-метилморфоліну оксид;



Слід зазначити, що під час проведення даного дослідження, групою канадських вчених було запропоновано схожий за хімічною ідеологією метод окиснення діолів за допомогою періодату натрію [19]. Основними відмінностями запропонованого нами методу (з використанням періодатної кислоти) є гомогенні та більш м'які умови проведення реакції, оскільки даний окисник є добре розчинним в апротонному розчиннику (тетрагідрофурані), а сама взаємодія реагентів відбувається за температури 0°C протягом 10 хв.

В літературі є лише обмежена кількість інформації щодо стабільності подібних сполук. Тож було проведено попереднє вивчення стабільності фенацетил MIDA боронату при тривалому зберіганні та по відношенню до різноманітних стандартних умов обробки реакційних сумішей та методів очистки. Було з'ясовано, що очищена

перекристалізацією сполука **3** може зберігатись за звичайних умов (кімнатна температура, відсутність доступу вологи) протягом 2 тижнів без змін; сполука є помірно стійкою до дії води та спиртів: дозволяється водна екстракційна обробка та розчинення в етанолі з наступним випарюванням за t ≈ 40°C, але є нестійкою до нагрівання в даних розчинниках. Екстракційна обробка холодними водними розчинами Na₂S₂O₃, NaHCO₃ та розведених неорганічних кислот є толерантною до даного ацилборонату, але він деградує при контакт з розчином NaOH та тривалому контакт з водними розчинами сильних кислот та окисників (NaIO₄, H₅IO₆). Спроби хроматографічної очистки сполуки **3** призвели до суттєвих втрат. При цьому дана сполука є стійкою до нагрівання в апротонних розчинниках до t ≈ 60°C (очистка проводилась шляхом кристалізації з CHCl₃/MTBE).

Експериментальна частина. ЯМР спектри на ядрах ^1H та ^{13}C були одержані на спектрометрах Bruker 500 MHz (з робочою частотою 499,9 МГц для протонів та 124,9 МГц для ядер ^{13}C) та Varian 400 MHz (з робочою частотою 400,4 МГц для протонів та 100,7 МГц для ядер ^{13}C); хімічні зсуви визначено за шкалою δ відносно SiMe_4 . Слід зазначити, що сигнали ядер вуглецю, безпосередньо зв'язаного з атомом бору, не спостерігаються в спектрах ЯМР внаслідок спин-спінової взаємодії C–B, що призводить до надзвичайно низької інтенсивності цих сигналів. Зйомка мас-спектрів проводилась в умовах хімічної іонізації.

(Біспінаколато)диборилметан (6). В атмосфері аргону до розчину MeOLi (68 г, 1,79 моль) в 1,8 л диметилформаміду додають CuI (11,3 г, 59,3 ммоль), $\text{B}_2(\text{Pin})_2$ (302 г, 1,19 моль). Після перемішування протягом 30 хв до реакційної суміші додають краплинами CH_2Br_2 (83,5 мл, 1,19 моль) при $t \leq +40^\circ\text{C}$ та перемішують протягом ночі за кімнатної температури. Заливають 100 мл насиченого розчину NH_4Cl , реакційну суміш розбавляють 1,5 л води та 0,5 л гексану. Відфільтровують осад, який потім промивають ще 2 л води і 0,5 л гексану. Органічну фазу в фільтраті відділяють, з водної фази екстрагують гексаном (0,5 л), об'єднані екстракти сушать над Na_2SO_4 , розчинник випарюють. Одержують продукт у вигляді білих голчастих кристалів (88,5 г, 56 %), який далі використовувався без додаткової очистки. ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3) δ 1,22 (с, 24H), 0,34 (с, 2H). ^{13}C ЯМР (125 МГц, CDCl_3) δ 83,0 (C), 24,8 (CH_3). $T_{\text{топл.}} = 42\text{--}45^\circ\text{C}$.

1,1-Ди(пінаколатоборил)-2-фенілпропан (5). В атмосфері аргону до розчину сполуки **6** (60,2 г, 225 ммоль) у ТГФ (670 мл) при $t = 0^\circ\text{C}$ додають краплинами розчин LDA (2,1 М у ТГФ/гептан/етилбензен, 118 мл, 248 ммоль). Після 10 хв перемішування при 0°C додають краплинами бензил бромід (24 мл, 202 ммоль) і залишають перемішуватись впродовж ночі за кімнатної температури. Додають 100 мл насиченого розчину NH_4Cl , ТГФ випарюють. Залишок розбавляють водою (150 мл) та двічі екстрагують гексаном об'ємом 150–200 мл. Органічну фазу сушать над Na_2SO_4 , розчинник випарюють. Отриманий продукт (74 г, кількісний вихід, жовтувата рідина) далі використовувався без додаткової очистки. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7,28–7,18 (м, 5H); 2,88 (д, $J = 8,3$ Гц, 2H); 1,17 (с, 12H); 0,88 (т, $J = 8,3$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 144,5; 128,3; 127,9; 125,3; 83,1; 31,3; 24,5.

2-(Пінаколоборил)-1-фенілбут-2-ен (7). В атмосфері аргону до розчину 2,2,6,6-тетраметилпiperидину (41 мл, 243 ммоль) у ТГФ (570 мл) при 0°C додають краплинами розчин *n*-бутиллітію (2,5 М у гексані, 93 мл), після перемішування протягом 20 хв додають краплинами розчин **5** (72,4 г, 202 ммоль) у ТГФ (100 мл). Перемішують 10 хв при 0°C , потім охолоджують реакційну суміш до -80°C . Додають краплинами розчин ацетальдегіду (13,05 мл, 232 ммоль) у 10 мл ТГФ за температури -80°C . Витримують 2 год в інтервалі температур -60°C ... -80°C . Додають 20 мл насиченого розчину NH_4Cl , перемішують 10 хв, ТГФ випарюють. Одержаний залишок розбавляють 200 мл води та двічі екстрагують гексаном порціями об'ємом 400 мл. Органічну фазу сушать над Na_2SO_4 , розчинник випарюють. Одержують продукт у вигляді помаранчевої рідини (50,5 г, 97 %) і використовують в наступній стадії без додаткової очистки. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7,25–7,10 (м, 5H); 6,53 (кв, $J = 6,7$ Гц, 1H); 3,50 (с, 2H); 1,78 (д, $J = 6,7$ Гц, 3H); 1,18 (с, 12H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 141,2; 128,6; 128,0; 125,3; 83,2; 33,8; 24,7; 14,7.

Z-2-(N-метилімінодиацетилборил)-1-фенілбут-2-ен (4). До розчину сполуки **7** (50,5 г, 196 ммоль) у ДМСО (780 мл) додають *N*-метилімінодиацетову кислоту (1,21 моль) та триетилортоформіат (140 мл, 785 ммоль). Розчин перемішують протягом 2 дб при температурі

$+110^\circ\text{C}$. Охолоджену до кімнатної температури реакційну суміш виливають у 3 л води/0,5 л EtOAc , перемішують впродовж 30 хв та розділяють фази. Водну фазу екстрагують 0,5 л EtOAc , об'єднані екстракти промивають водою (0,5 л) і напівнасиченим розчином NaCl (двічі об'ємом 300 мл), сушать над Na_2SO_4 , розчинник випарюють. Одержаний залишок хроматографують на силікагелі з використанням EtOAc як елюенту. Отримують сполуку **4** у вигляді твердої аморфної речовини (17 г, 32 % за 4 стадії). $R_f(\text{EtOAc}) = 0,55$. ^1H ЯМР (400 МГц, DMSO-d_6) δ 7,26–7,12 (м, 5H); 5,96 (кв, $J = 17$ Гц, 1H); 4,15 (д, $J = 17$ Гц, 2H); 3,80 (д, $J = 17$ Гц, 2H); 3,37 (с, 2H); 2,60 (с, 3H); 1,69 (д, 3H). ^{13}C ЯМР (125 МГц, DMSO-d_6) δ 169,7 (C=O); 141,7 (C); 135,0 (CH); 128,9 (CH); 128,6 (CH); 125,9 (CH); 62,1 (CH_2); 47,1 (CH_3); 34,5 (CH_2); 15,3 (CH_3). MS (CI), m/z : 305 (MH_2O^+), 288 (MH) $^+$.

2-(N-метилімінодиацетилборил)-1-фенілбутан-2,3-діол (10). До розчину алкену **4** (16,2 г, 56 ммоль) у $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (180/50 мл) за кімнатної температури послідовно додають *N*-метилморфоліну оксид (14,5 г, 124 ммоль) та OsO_4 (1 % розчин в H_2O , 14,3 мл, 0,56 ммоль). Одержаний розчин перемішують впродовж 16 год за кімнатної температури, після чого додають 10 % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (500 мл). Двофазну суміш перемішують протягом 1 год, після чого продукт екстрагують EtOAc (400+2×200 мл). Екстракт сушать над Na_2SO_4 . Після випарювання розчинника одержаний залишок кристалізують з суміші $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ (20:1). Одержують діол **10** у вигляді білих кристалів (15,3 г, 85 %). $T_{\text{топл.}} = 167\text{--}169^\circ\text{C}$. ^1H ЯМР (400 МГц, DMSO-d_6) δ 7,26 (д, $J = 7,2$ Гц, 2H); 7,2 (т, $J = 7,1$ Гц, 2H); 7,13 (т, $J = 7,1$ Гц, 1H); 4,54 (ш.с, 1H); 4,21 (д, $J = 17,4$ Гц, 1H); 3,91 (д, $J = 16,0$ Гц, 1H); 3,76 (д, $J = 16,0$ Гц, 1H); 3,72–3,66 (м, 2H); 3,62 (ш.с, 1H); 2,89 (д, $J = 13,5$ Гц, 1H); 2,61 (д, $J = 13,5$ Гц, 1H); 2,56 (с, 3H); 1,09 (д, $J = 6,3$ Гц, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, DMSO-d_6) δ 170,3 (C=O), 168,9 (C=O), 140,2 (C), 131,5 (CH), 128,0 (CH), 126,0 (CH), 71,1 (CH), 63,3 (CH_2), 63,1 (CH_2), 47,0 (CH_3), 39,8 (CH_2), 18,6 (CH_3).

MS (CI), m/z : 339 (MH_2O^+), 304 (M-OH) $^+$.

Фенілацетил(N-метилімінодиацетил)боронат 3. Розчин діолу **10** (3,5 г, 11 ммоль) у ТГФ (20 мл) охолоджують до 0°C , додають краплинами розчин H_5IO_6 (2,73 г, 12 ммоль) у ТГФ (20 мл). Суміш перемішують протягом 15 хв при температурі 0°C ... $+5^\circ\text{C}$. Додають 20 мл 10 % розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, розбавляють водою (60 мл), двічі екстрагують EtOAc об'ємом 60 мл. Об'єднані екстракти сушать над Na_2SO_4 , розчинник випарюють. Одержаний залишок перекристалізують з $\text{CHCl}_3/\text{MTBE}$ (3:2). Одержують продукт у вигляді білих кристалів (2,08 г, 69 %). $T_{\text{топл.}} = 180\text{--}182^\circ\text{C}$. ^1H ЯМР (400 МГц, DMSO-d_6) δ 7,29 (т, $J = 7,3$ Гц, 2H); 7,23 (т, $J = 7,3$ Гц, 1H); 7,11 (д, $J = 7,3$ Гц, 2H); 4,35 (д, $J = 17,1$ Гц, 2H); 4,04 (д, $J = 17,1$ Гц, 2H); 3,96 (с, 2H); 2,77 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, DMSO-d_6) δ 169,4 (C=O), 134,7 (C), 130,4 (CH), 128,6 (CH), 126,7 (CH), 62,6 (CH_2), 53,1 (CH_2), 47,2 (CH_3).

Висновки. В результаті проведеної роботи розроблено метод синтезу ацил MIDA боронатів виходячи з алкенів MIDA боронатів, що у свою чергу можуть бути одержані з дибромометану та алкілюючих реагентів у 4 стадії. Оптимізацію методу проведено на прикладі фенацетил MIDA боронату. Проведено попереднє вивчення стійкості даної сполуки щодо різних умов виділення та очистки.

Подяка. Автори висловлюють свою подяку канд. хім. наук М.В. Горічко, канд. хім. наук А.В. Тимцуніку та д-ру хім. наук проф. А.А. Толмачову.

Список використаних джерел

1. Smith K., Swaminathan K., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1975, 17, 719–720.

2. Kabalka G.W., Gotsic J.T., Pace R.D., Li N.S., *Organometallics*, 1994, 13, 5163–5165.
 3. Yamashita M., Suzuki Y., Segawa Y., Nozaki K., *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 9570–9571.
 4. Molander G.A., Raushel J., Ellis N.M., *J. Org. Chem.*, 2010, 75, 4304–4306.
 5. He Z., Trinchera P., Adachi S., Denis J.D.St., Yudin A.K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51, 11092–11096.
 6. Dumas A.M., Bode J.W., *Org. Lett.*, 2012, 14, 2138–2141.
 7. Eros G., Kushida Y., Bode J.W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53, 7604–7607.
 8. Adachi S., Liew S.K., Lee C.F., Lough A., He Z., Denis J.D. St., Poda G., Yudin A.K., *Org. Lett.*, 2015, 17, 5594–5597.
 9. Diaz D.B., Scully C.C.G., Liew S.K., Adachi S., Trinchera P., Denis J.D.St., Yudin A.K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 55, 12659–12663.
 10. Taguchi J., Ikeda T., Takahashi R., Sasaki I., Ogasawara Y., Dairi T., Kato N., Yamamoto Y., Bode J. W., Ito H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, 56, 13847–13851.

11. Zhang Zhen-Qi, Yang Chu-Ting, Liang Lu-Jun, Xiao Bin, Lu Xi, Liu Jing-Hui, Sun Yan-Yan, Marder Todd B., Fu Yao, *Org. Lett.*, 2014, 16, 6342–6345.
 12. Potter B., Szymaniak A.A., Edelstein E.K., Morken J.P., *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 17918–17921.
 13. Matteson D.S., Moody R.J., *Organometallics*, 1982, 1, 20–28.
 14. Coombs J.R., Zhang L., Morken J.P., *Org. Lett.*, 2015, 17, 1708–1711.
 15. Brown H.C., *Isr. J. Chem.*, 1985, 25, 84–94.
 16. *Handbook of Reagents for Organic Synthesis. Oxidizing and Reducing Agents.* Ed.: S.D. Burke, R.L. Danheiser. New York: John Wiley and Sons, 1999, 564 p.
 17. Lee C.F., Holownia A., Bennett J.M., Elkins J.M., Denis J.D.St., Adachi S., Yudin A.K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, 56, 6264–6267.
 18. VanRheenen V., Kelly R.C., Cha D.Y., *Tetrahedron Lett.*, 1976, 17, 1973–1976.
 19. Lepage M. L., Lai S., Peressin N., Hadjeri R., Patrick B.O., Perrin D.M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, 56, 15257–15261.

Надійшла до редколегії 30.05.18

Е. Ивон, асп., ivonevgeniy@gmail.com,

В. Ле, студ.,

З. Войтенко, д-р хим. наук

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

СИНТЕЗ ФЕНИЛАЦЕТИЛ МИДА БОРОНАТОВ ПУТЁМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ ВИЦИНАЛЬНЫХ ДИОЛОВ

Разработан новый синтетический подход к ацил(N-метилиминодиацетил)боронатам, исходя из 1-замещённых алкенилборонатов. Проведено сравнение разных методов окислительного расщепления α-бориллированной C–C связи. Было обнаружено, что оптимальной является пошаговая процедура дигидроксиллирования алкенилбороната с последующим расщеплением вицинального диола. Результаты показаны на примере модельного соединения – фенилацетил MIDA бороната. Осуществлено предварительное изучение стабильности данного соединения.

Ключевые слова: ацилборонаты, дигидроксиллирование алкенов, расщепление диолов.

Ye. Ivon, PhD Stud., ivonevgeniy@gmail.com,

V. Le, stud.,

Z. Voitenko, Dr. Sci.

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

SYNTHESIS OF PHENYLACETYL MIDA BORONATES BY OXIDATIVE CLEAVAGE OF VICINAL DIOLS

A synthetical approach to acyl(N-methyliminodiacetyl)boronates starting from 1-substituted alkenylboronates has been developed. A comparison of different methods of oxidative cleavage of an α-borylated C–C bond was made. It was found, that the best results can be obtained by sequential osmium tetroxide-catalyzed dihydroxylation of an alkene moiety followed by cleavage of the obtained vicinal diol. The cleavage procedure takes place at 0°C in homogeneous conditions (solution of periodic acid in THF) and it is complete in 10 minutes (more prolonged contact with an oxidant solution results in degradation of the target compound). On the other hand, using of ruthenium tetroxide-based reagents results in overoxidation with simultaneous loss of boron moiety. Potassium permanganate protocols leads to the α-borylated-α-hydroxyketone, which is prone to further oxidation. Although 1-alkyl-vinylboronates react smoothly with 3-chloroperbenzoic acid to give corresponding oxiranes (without cleavage of C–B bond), the latter ones are stable toward action of sodium meta-periodate or periodic acid. The results were shown on the model compound – phenylacetyl MIDA boronate. Precursor of this compound, namely, Z-2-(N-methyliminodiacetyl)boron-1-phenylbut-2-ene was prepared in four steps, starting from common-use reagents with 32% overall yield. Thus the new approach allows acetyl MIDA boronates to be prepared just in 6 linear steps. It is remarkable, that mild and homogeneous conditions of the oxidation step permit to carry out this transformation on gram scale.

A preliminary investigation of these substances stability towards common methods of working up and purification procedures was made. It was found, that phenylacetyl MIDA boronate and preceding diol, both are stable to storage at ambient conditions (tightly closed vessel, ambient temperature) at least for one month, showing no changes in its NMR spectra. Also, these compounds are stable to extractive work up with NaHCO₃, Na₂S₂O₃ and diluted acids. Stability toward chromatography on silica, prolonged contact with water or alcohols is limited. Structures and purity of compounds in this work was established by ¹H, ¹³C – NMR and HPLC-analyses.

Keywords: acylboronates, dihydroxylation of alkenes, diol cleavage.

УДК 547.814

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1\(55\).13](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2018.1(55).13)

Т. Шокол, канд. хим. наук, shokol_tv@univ.kiev.ua,

Н. Горбуленко, канд. хим. наук,

В. Хиля, д-р хим. наук, чл.-кор. НАН України

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

СИНТЕЗ 7-ГИДРОКСИ-2,8-ДИМЕТИЛ-4-ОКСО-3-ФЕНОКСИ-4Н-6-ХРОМЕНКАРБАЛЬДЕГІДУ

Розроблено метод синтезу 7-гідрокси-6-формілхромонів на основі 7-гідрокси-6-діалкіламінометилхромонів та гексаметилентетраміну за умов реакції Даффа на прикладі синтезу 7-гідрокси-2,8-диметил-4-оксо-3-фенокси-4Н-6-хроменкарбальдегіду з 6-диметиламінометил-7-гідрокси-2,8-диметил-3-фенокси-4Н-4-хроменону. Вихідний 6-диметиламінометил-7-гідрокси-2,8-диметил-3-фенокси-4Н-4-хроменон було синтезовано з 1-(2,4-дигідрокси-3-метилфеніл)-2-феноксietанону в три стадії: шляхом ацилювання оцтовим ангідридом в присутності триетиламіну, подальшого зняття ацетильного захисту та введення одержаного 7-гідроксихромону в реакцію Манніха з бідиметиламінометаном.

Ключові слова: 7-гідрокси-6-діалкіламінохромони, 7-гідрокси-6-формілхромони, реакція Даффа.

Орто-гідроксиформілхромони є зручними синтонами для побудови гетаренохромонів лінійної та ангулярної будови [1–6]. Реакція Даффа, що являє собою формілювання фенолів в орто-положення нагріванням з уротропіном (гексаметилентетраміном) з наступним

кислотним гідролізом проміжного іміну є основним методом синтезу 7-гідрокси-8-формілхромонів [6]. Для синтезу 7-гідрокси-6-формілхромонів також була застосована реакція Даффа [4, 7, 8], проте в цьому випадку виникають певні труднощі. Шосте положення 7-гідроксихромонів є