

ПРОБЛЕМЫ СИНТЕЗА МЕРКАПТОПРОИЗВОДНЫХ ИЗ СООТВЕТСТВУЮЩИХ ГИДРОКСИПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИФЕНИЛЕНОВ

© 2023 г. А. В. Финько^{a, b, *}, А. С. Саакян^a, В. С. Безбородов^c,
С. Г. Михалёнок^c, Р. В. Тальрозе^b

^a ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»,
химический факультет, Россия, 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

^b ФГБУН «Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН»,
Россия, 199991 Москва, Ленинский просп., 29

^c Белорусский государственный технологический университет, Беларусь, 220006 Минск, ул. Свердлова, 13а
*e-mail: finko.alexander@gmail.com

Поступила в редакцию 23.09.2022 г.

После доработки 30.10.2022 г.

Принята к публикации 31.10.2022 г.

Для исследования возможности создания новых анизотропных нанокмозитов на основе органических молекул, содержащих меркаптогруппы для специфического взаимодействия с наночастицами, изучена возможность превращения гидроксипроизводных полифениленов в соответствующие тиолы.

Ключевые слова: наночастицы, анизотропные среды, жидкие кристаллы, спирты, тиолы

DOI: 10.31857/S0514749223050130, **EDN:** DRQWPH

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия наблюдается устойчивый рост исследований анизотропных нанокмозиционных материалов, обусловленный разнообразием и широким спектром их использования — от волноводов, фотоэлектрических устройств, устройств отображения информации, устройств с контролем спонтанного излучения и лазерной генерации до биологических систем и новых поколений лекарственных препаратов [1–10].

Огромное разнообразие наночастиц (НЧ) (металлических, полупроводниковых, ферромагнитных, сегнетоэлектрических), различающихся свойствами, размером, формой; анизотропных матриц на основе хиральных и нехиральных низкомолекулярных, полимерных жидких кристаллов (ЖК), анизотропных солей, полифункциональных соединений и биополимеров; высокая потребность в наноматериалах различного целевого назначе-

ния, обладающих уникальными специфическими свойствами, способствуют расширению исследовательской деятельности по разработке новых и улучшению параметров существующих наноматериалов, особенно полученных на основе многофункциональных структурированных анизотропных, термотропных и лиотропных ЖК матриц [1].

Однако в настоящее время, к сожалению, в большинстве работ основное внимание уделяется некоторым уникальным оптическим или другим эффектам, вызываемым одним конкретным типом наночастиц, а не целенаправленному изучению закономерностей изменения эффектов в зависимости от характера среды, типа, размера и формы частиц, структуры реагента, покрывающего наночастицы.

Следует отметить, что использование анизотропных материалов, обладающих определенной структурой и характеризующихся наличием функциональных групп, например, таких как ги-

дроксильная, карбоксильная, тиольная, акрилатная, винилкетонная, является одним из наиболее эффективных способов контролируемого размещения наночастиц в среде. Локализация квантовых точек (КТ) в таких системах обусловлена ориентационной упорядоченностью анизотропных молекул, а также межмолекулярными взаимодействиями, включая дисперсионные и Ван-дер-Ваальсовы, образованием ковалентных, ионных связей между поверхностями квантовых точек и функциональными группами соединений [1].

В результате проведенных исследований [11, 12] нам удалось продемонстрировать способность анизотропных матриц, содержащих функциональные группы, взаимодействовать с наночастицами и контролировать их равномерное распределение и места локализации в объеме материала. Так, например, было показано, что использование полифениленов сходного строения как в качестве лигандов КТ, так и одновременно ЖК матриц позволяет внедрить КТ в жидкий кристалл без разрушения ЖК фазы и с сохранением термодинамических характеристик фазовых переходов. Кроме этого, было установлено, что, меняя тип ЖК матрицы, природу и количество функциональных групп, можно понять и выяснить, как структура анизотропной среды, природа функциональных групп в молекулах, взаимодействующих с поверхностью квантовых точек, влияют на свойства нанокомпозитов на основе КТ и, в частности, селенида кадмия.

В продолжение этих исследований [11, 12], учитывая их несомненную актуальность и практическую значимость, представляло интерес использовать подобные полифенилены (рис. 1) для

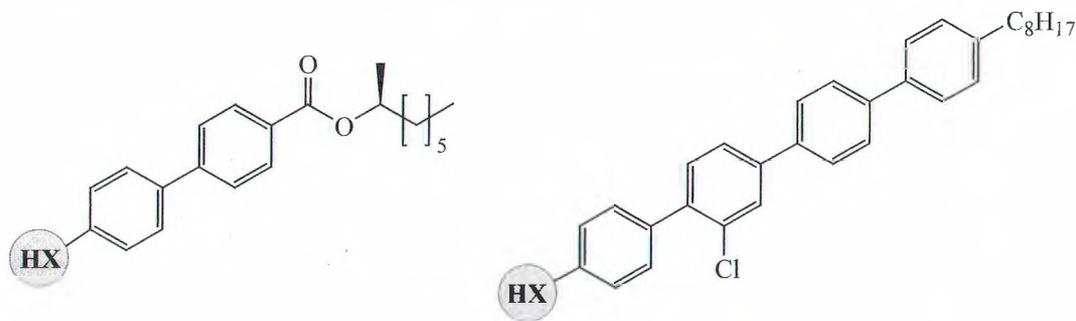
синтеза их меркаптопроизводных, поскольку меркаптогруппы должны способствовать специфическому взаимодействию с наночастицами и тем самым созданию новых анизотропных нанокомпозитов.

Как следует из литературных данных [1, 9, 13–14], меркаптопроизводные характеризуются высокой эффективностью взаимодействия с наночастицами золота, серебра, CdTe, другими КТ и могут способствовать равномерному распределению легированных НЧ в нематических ЖК матрицах. Целью настоящей работы является синтез гидроксипроизводных полифениленов, формулы которых приведены на рис. 1, и изучение возможности их превращения в соответствующие тиолы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействием соединения **1** с бензилхлоридом в щелочной среде был получен его «защищенный» аналог **2** с целью предотвращения нежелательных превращений фенольной группы в дальнейших реакциях (схема 1). Далее провели гидролиз сложноэфирной группы, выделив кислоту **3**, из которой синтезировали целевой фенол **4** последовательными классическими процедурами [15]: на первом этапе получили хлорангидрид, провели реакцию образования сложноэфирной группы с (*S*)-октан-2-олом, и затем реакцией гидрогенолиза сделали доступной фенольную группу для дальнейших трансформаций.

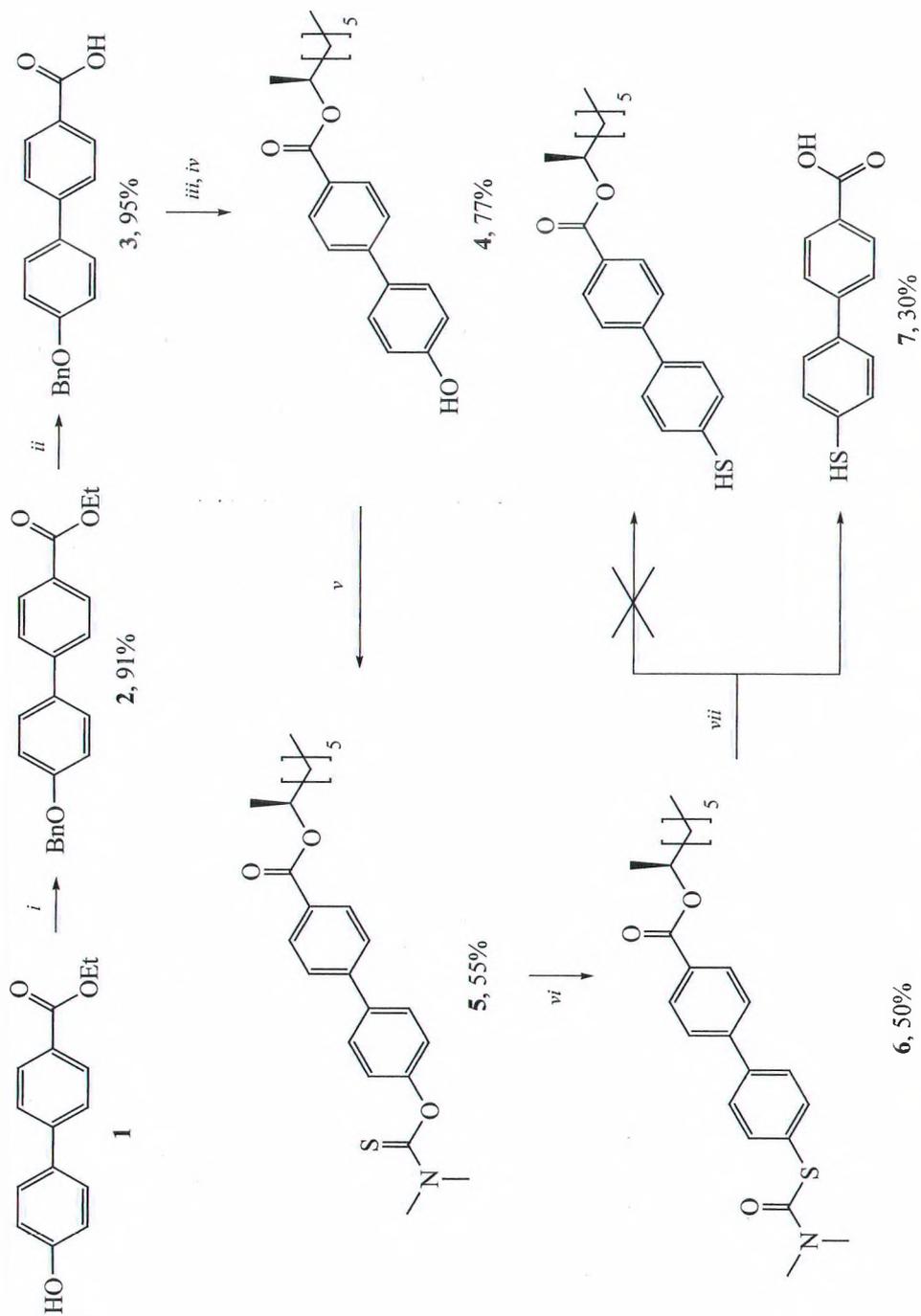
Последовательным прибавлением *tert*-бутоксид натрия и диметилтиокарбамоилхлорида к раствору фенола **4** в ДМФА было получено соединение **5**. Далее осуществили перегруппировку Ньюмана–Кварта [16, 17], нагревая тиокарбамо-



X = O или S.

Рис. 1. Гидрокси- и меркаптопроизводные полифениленов

Схема 1



Реагенты и условия: *i*, BnCl , KOH ; *ii*, KOH , EtOH ; *iii*, (SOCl_2) , CH_2Cl_2 , DMF ; *iv*, (S) -октан-2-ол, пиридин, CH_2Cl_2 ; *v*, H_2 , Pd/C , ацетон; *vi*, диметилтиокарбамил хлорид, $t\text{-BuONa}$, DMF ; *vii*, KOH , H_2O , 100°C .

ильное производное **5** при 260°C в течение 60 ч. Кипячением щелочного водно-органического раствора продукта перегруппировки **6** синтезировали меркаптокарбоновую кислоту **7**. На данной стадии произошел незапланированный гидролиз сложноэфирной группы, однако проведение реакции при 60°C не приводило к конверсии исходного вещества. Использование других оснований (*t*-BuONa, NaN в ТГФ) для снятия защитной группы с атома серы при комнатной температуре и при температуре кипения ТГФ (66°C) не привело к появлению каких-либо новых веществ в реакции. Спектр ЯМР ¹H совпал с литературными данными [18]. Таким образом, условия реакции снятия защитной группы с **6** приводит к гидролизу сложноэфирной группы.

Реакцией конденсации в щелочных условиях было получено соединение **9** (схема 2). Последующие ароматизация под действием пентахлорида фосфора и деалкилирование в кипящей уксусной кислоте в присутствии йодистоводородной кислоты приводят к фенолу **11**.

Синтез тиокарбамоильного соединения **12** осуществляли несколькими вариантами. К раствору фенола **11** (см. таблицу, схема 2) добавляли 1.5-эквивалентный избыток основания, перемешивали 15 мин, и далее добавляли диметилтиокарбамоил хлорид (1.5 экв). Мольные соотношения основания и диметилкарбамоил хлорида были проварьированы в сторону избытка или недостатка одного из реагентов, также осуществляли одновременную загрузку реагентов, но к полной конверсии исходного фенола данные действия не привели.

Были проведены попытки выделения продукта по следующей процедуре: реакционную смесь выливали в воду, доводили pH до 7 добавлением NH₄Cl, экстрагировали этилацетатом, упаривали, очищали методом колоночной хроматографии, элюент CHCl₃-MeOH (10:1). Однако в процессе колоночной хроматографии появлялись новые вещества по ТСХ, что говорит о разложении компонентов реакционной смеси. Выход целевого соединения **12** после колоночной хроматографии составил не более 10%.

Отсутствие полной конверсии мы связываем с наличием в структуре исходного фенола атома

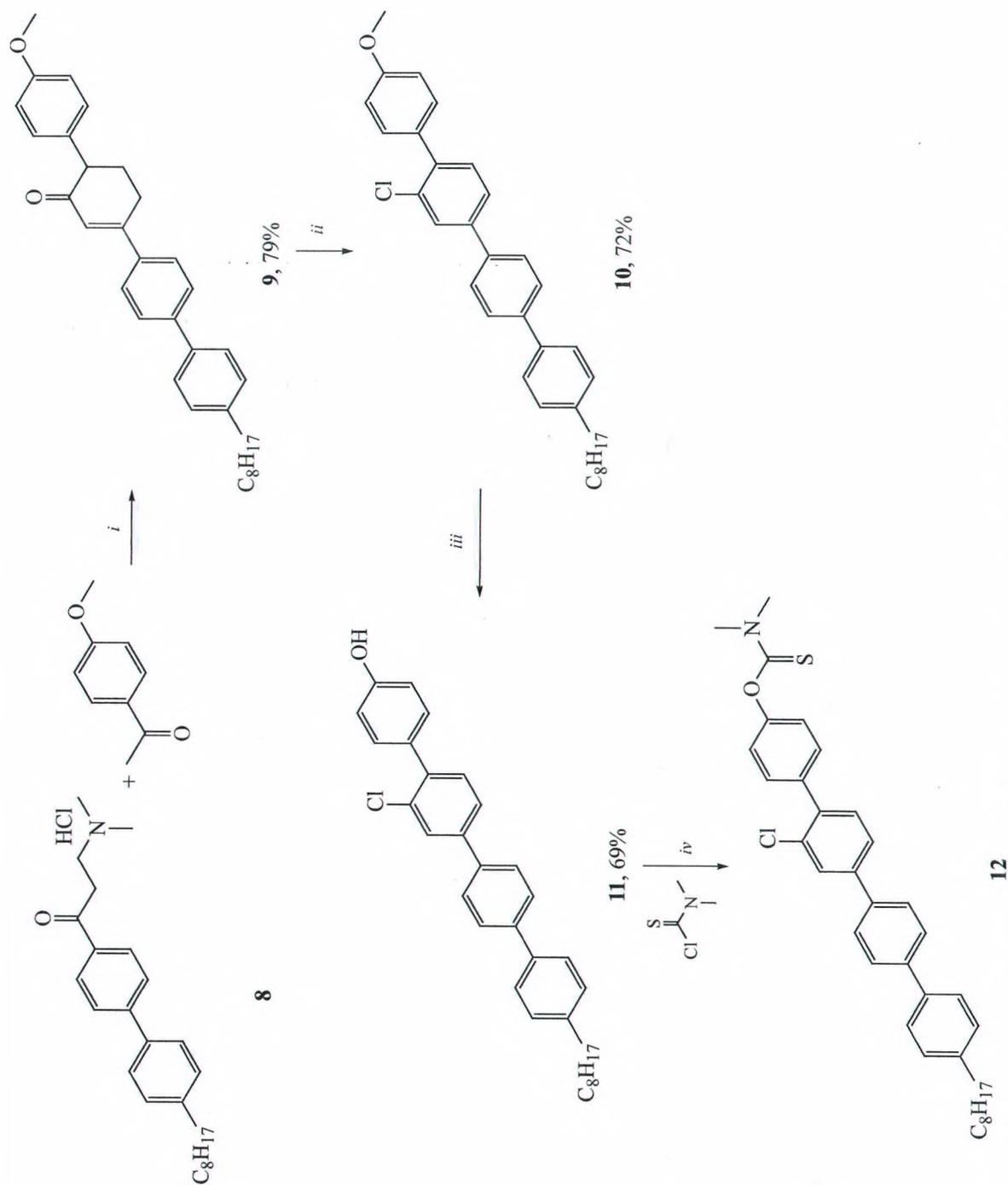
хлора в ароматической системе. Дело в том, что в условиях реакции постановки диметилтиокарбамоильной группы также может происходить нуклеофильное замещение в ароматическом кольце по атому хлора (рис. 2).

В таком случае в молекуле находятся два реакционных центра, что делает реакцию неселективной, и фенол участвует в двух параллельных, препятствующих друг другу процессах. В реакции нуклеофильного замещения образуется так называемый комплекс Мейзенгеймера, который ограничивает атаку по фенольной группе, что существенно затрудняет конверсию фенола целиком в необходимый продукт **12**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все исходные реагенты были получены из коммерческих источников и использованы без дополнительной очистки. Контроль хода реакций проводили с помощью тонкослойной хроматографии на пластинках Merck Silicagel 60 F₂₅₄ и Macherey-Nagel Pre-coated TLC sheets ALUGRAM Xtra SIL G/UV₂₅₄ с закрепленным слоем силикагеля с флуоресцентным индикатором. Спектры ЯМР ¹H записывали на приборах Bruker Avance III HD и Bruker Avance-500 с рабочей частотой 400 и 500 МГц. В качестве растворителя использовали CDCl₃ (δ_H 7.26, δ_C 77.0 м.д.) и DMSO-*d*₆ (δ_H 2.50, δ_C 39.52 м.д.). Инфракрасные спектры записывали на приборе Thermo Nicolet iS₅ FTIR с 32 сканами и разрешением 4 см⁻¹ с применением нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Эксперименты по масс-спектрометрии высокого разрешения осуществляли с помощью квадруполь-времяпролетного масс-спектрометра высокого разрешения TripleTOF 5600+ (AB Sciex, Канада), оснащенного источником ионизации электрораспылением TurboIon Spray и жидкостным хроматографом LC-30 «Nexera» (Shimadzu, Япония). Вводили по 0.2 мкл образца в поток 0.3 мл/мин метанола без хроматографического разделения напрямую в источник ионов. Ионизация в режиме электрораспыления в положительном и отрицательном режимах. Режим сканирования (TOFMS). ВЭЖХ-МС анализ образцов проводился с использованием жидкостного хроматографа LC-20 Prominence (Shimadzu, Япония) и квадрупольного хроматомасс-спектро-

Схема 2



Реагенты и условия: *i*, КОН, диоксан, 101°C; *ii*, PCl₅, толуол, 110°C; *iii*, HCl, AcOH, 118°C; *iv*, условия реакции см. в таблице

Подбор условий реакции в синтезе 12

Основание	Температура, °С	Растворитель	Поведение по ТСХ ^a
DABCO	25	ДМФА	—
	90	ДМФА	н.к.
NaN	25	ДМФА	—
	90	ДМФА	н.к.
	90	ДМФА	н.к.
KOH	80	Этилацетат–вода	н.к.
	90	ТГФ–вода	н.к.
<i>t</i> -BuONa	25	ДМФА	н.к.
	90	ДМФА	н.к.

^a «н.к.» – неполная конверсия, «—» – отсутствие продукта

метра LCMS-2020 (Shimadzu, Япония), оснащенного источником ионизации электрораспылением ESI. Скорость подачи подвижной фазы 1.0 мл/мин, температура колонки 40°C. Ионизацию анализов проводили в условиях электрораспыления (ESI), параметры источника: температура нагрева линии десольватации 250°C, температура нагрева узла ионизации пробы 400°C, распыляющий и осушающий газы – 1.5 л/мин, газ-завесы – 15 л/мин, напряжение на капилляре 4500 В (в отрицательном режиме –4500 В). Масс-спектры записывали в диапазоне *m/z* 170–2000, скорость сканирования 1875 мкс. Температуры плавления были определены с использованием автоматической системы OptiMelt MPA100 с программируемой температурной развёрткой от 0.1°C мин⁻¹ до 20°C мин⁻¹ и пределом измерения 400°C с разрешением 0.1°C.

Этил 4'-(бензилокси)-[1,1'-бифенил]-4-карбоксилат (2) и 4'-(бензилокси)-[1,1'-бифенил]-4-карбоновая кислота (3) синтезированы согласно литературной методике [15].

Синтез (*R*)-1-метилгептил-4'-гидрокси-[1,1'-бифенил]-4-карбоксилата (4). К раствору кислоты (3) (4 г, 13 ммоль) в дихлорметане (50 мл)

добавили оксалил хлорид (1.29 мл, 15 ммоль) и 3 капли ДМФА. Смесь кипятили до окончания выделения газов. Избыток оксалил хлорида и дихлорметан упарили при пониженном давлении. Остаток растворили в дихлорметане (50 мл), добавили пиридин (2.09 мл, 26 ммоль) и (*S*)-октан-2-ол (2.06 мл, 13 ммоль). Смесь кипятили в течение 24 ч. Окончание реакции контролировали с помощью ТСХ в системе хлороформ–метанол (10:1). Далее реакцию смесь вылили в воду и подкислили 6М соляной кислотой при перемешивании до pH 5. Смесь экстрагировали дихлорметаном (3×50 мл), объединенные органические фракции сушили над сульфатом натрия и упарили при пониженном давлении. Полученное желтоватое масло растворили в ацетоне (50 мл), добавили 10% палладий на угле (0.7 г) и пропускали поток водорода при 40°C. Окончание реакции контролировали с помощью ТСХ в системе этилацетат–петролейный эфир (1:2). Далее очистили реакцию смесь от катализатора через слой силикагеля под пониженным давлением. Фильтрат сконцентрировали, остаток перекристаллизовали из смеси ТГФ–петролейный эфир (1:10). Выход 3.26 г (77%), т.пл. 85–86°C. ИК спектр (алмаз), ν , см⁻¹: 642, 699, 721.

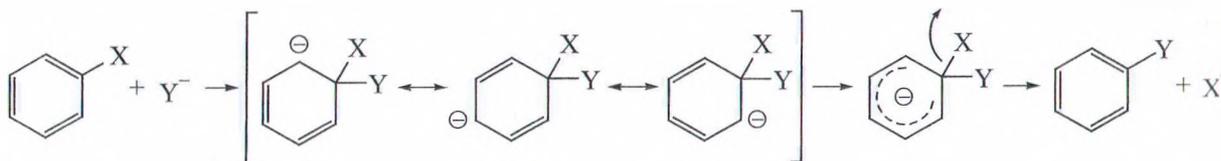


Рис. 2. Предполагаемый механизм «присоединение – отщепление» по атому хлора.

775, 817, 921, 834, 995, 1016, 1046, 1060, 1113, 1126, 1198, 1227, 1276, 1294, 1355, 1374, 1406, 1454, 1469, 1497, 1533, 1564, 1588, 1601, 1683, 2849, 2874, 2917, 2958, 3349. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 0.88 т (3H, CH_3 , J 6.8 Гц), 1.25–1.45 м (11H, $4\text{CH}_2 + \text{CH}_3$), 1.58–1.67 м (1H, CH_2), 1.72–1.81 м (1H, CH_2), 5.14–5.22 м (1H, CH), 5.45 с (1H, OH), 6.95 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.6 Гц), 7.52 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.6 Гц), 7.61 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.4 Гц), 8.08 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.4 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 20.3, 22.7, 22.8, 25.6, 29.3, 31.9, 36.2, 72.0, 116.0 (2C), 126.6 (2C), 128.7 (2C), 129.1, 130.2 (2C), 132.8, 145.2, 156.1, 166.5. Масс-спектр (FTMS + pESI), m/z : 327.1955 [$M + \text{H}$] $^+$. $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_3$. M 327.1955.

Синтез **(S)-1-метилгептил-4'-[(диметилкарбамотиоил)окси]-[1,1'-бифенил]-4-карбоксилата (5)**. В колбу Эрленмейера загружали фенол (600 мг, 1.84 ммоль), *трет*-бутоксид натрия (265 мг, 2.76 ммоль) и ДМФА (6 мл, C 0.31 M). Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч. Затем к желтому раствору добавляли диметилтиокарбамоилхлорид (340 мг, 2.76 ммоль). Окончание реакции контролировали с помощью ТСХ в системе хлороформ–метанол (50:1). Через 4 ч раствор разбавляли водой (200 мл). Смесь экстрагировали этилацетатом (3×30 мл), объединенные органические слои промывали насыщенным раствором хлорида натрия (20 мл), сушили над Na_2SO_4 и удаляли растворитель на роторном испарителе. Желтое масло очищали флэш-хроматографией на силикагеле, элюент – петролейный эфир–этилацетат (8:1). Бесцветное масло перекристаллизовывали из смеси ТГФ–петролейный эфир (1:10) с получением продукта в виде белого твердого вещества. Выход 420 мг (55%), т.пл. 57–58°C. ИК спектр (алмаз), ν , cm^{-1} : 702, 732, 776, 839, 1006, 1051, 1102, 1126, 1141, 1183, 1218, 1283, 1391, 1466, 1491, 1519, 1607, 1710, 2858, 2928, 2955. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 0.87 т (3H, CH_3 , J 6.8 Гц), 1.29–1.43 м (11H, $4\text{CH}_2 + \text{CH}_3$), 1.58–1.67 м (1H, CH_2), 1.71–1.80 м (1H, CH_2), 3.38 с (3H, CH_3), 3.48 с (3H, CH_3), 5.17–5.29 м (1H, CH), 7.17 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.6 Гц), 7.63–7.66 м ($4\text{H}_{\text{аром}}$), 8.10 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 14.2, 20.2, 22.7, 25.5, 29.3, 31.9, 36.2, 38.9, 43.4, 71.9, 123.4 (2C), 127.1 (2C), 128.2 (2C), 129.8,

130.1 (2C), 137.9, 144.6, 154.1, 166.2, 187.7. Масс-спектр (FTMS + pESI), m/z : 414.2088 [$M + \text{H}$] $^+$. $\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{NO}_3\text{S}$. M 414.2097.

Синтез **(S)-1-метилгептил-4'-[(диметилкарбамоил)тио]-[1,1'-бифенил]-4-карбоксилата (6)**. В колбу Эрленмейера загружали производное диметилтиокарбамоила (**5**) (374 мг, 0.91 ммоль) в атмосфере аргона и нагревали до 260°C в течение 60 ч. Окончание реакции контролировали с помощью ТСХ в системе петролейный эфир–этилацетат (5:1). Желтое масло очищали флэш-хроматографией на силикагеле, элюент петролейный эфир–этилацетат (6:1). Выход 190 мг (50%), т.пл. 56–57°C. ИК спектр (алмаз), ν , cm^{-1} : 560, 654, 685, 699, 721, 768, 826, 909, 1005, 1090, 1107, 1204, 1275, 1368, 1460, 1484, 1608, 1656, 1711, 2858, 2927. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 0.86–0.89 м (3H, CH_3), 1.26–1.43 м (11H, $4\text{CH}_2 + \text{CH}_3$), 1.58–1.66 м (1H, CH_2), 1.71–1.80 м (1H, CH_2), 3.05–3.12 м (6H, 2CH_3), 5.17–5.23 м (1H, CH), 7.57–7.76 м ($6\text{H}_{\text{аром}}$), 8.11 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 14.2, 20.3, 22.7, 25.6, 29.3, 29.8, 31.9, 36.2, 37.1, 72.0, 127.2 (2C), 127.9 (2C), 128.9, 130.17, 130.21 (2C), 136.3 (2C), 141.1, 144.7, 166.2, 166.9. Масс-спектр (FTMS + pESI), m/z : 414.2069 [$M + \text{H}$] $^+$. $\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{NO}_3\text{S}$. M 414.2097.

Синтез **4'-меркапто-[1,1'-бифенил]-4-карбоновой кислоты (7)**. К исходному веществу (**6**) (60 мг, 0.145 ммоль) добавили 1 мл метанола. KOH (16 мг, 0.319 ммоль) растворили в 1 мл H_2O и прилили к метанольному раствору. Добавили ТГФ (0.5 мл) для растворения выпавшего осадка. Нагревали смесь при 100°C в течение 2 ч. Окончание реакции контролировали с помощью ТСХ в системе петролейный эфир–этилацетат (1:1). Реакционную смесь вылили в воду и подкислили 6M раствором HCl до pH 3, далее экстрагировали этилацетатом (2×20 мл), объединенные органические слои сушили над Na_2SO_4 и удаляли растворитель на роторном испарителе. Очищали методом колоночной хроматографии (элюент – этилацетат). Выход 10 мг (30%). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 7.40 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.4 Гц), 7.62 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.4 Гц), 7.76 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.4 Гц), 7.99 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.4 Гц).

3-(Диметиламино)-1-(4'-октил-[1,1'-бифенил]-4-ил)пропан-1-он гидрохлорид (8). Син-

тезирован согласно литературной методике [19]. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 0.89 т (3H, CH_3CH_2 , J 7.0 Гц), 1.43–1.21 м (10H, 5CH_2), 1.63 квинтет (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ar}$, J 7.7 Гц), 2.62 т (2H, CH_2Ar , J 7.7 Гц), 2.87 д [6H, $(\text{CH}_3)_2\text{HN}^+$, J 2.9 Гц], 3.54–3.65 м (2H, CH_2N), 3.72 т (2H, CH_2CO , J 7.4 Гц), 7.26 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.1 Гц), 7.55 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.1 Гц), 7.66 д (2H, H^3 , H^5 , J 8.5 Гц), 8.05 д (2H, H^2 , H^6 , J 8.5 Гц), 12.45 с (1H, NH).

Синтез **6-(4-метоксифенил)-3-(4-октилдифенил-4')циклогекс-2-енона (9)**. Смесь **8** (4 г, 0.1 моль), 4-метоксифенилацетона (1.64 г, 0.11 моль) и (1.4 г, 0.25 моль) KOH кипятили в 150 мл диоксана в колбе с обратным холодильником в течение 2.5–3 ч. Реакционную смесь охлаждали, подкисляли 5%-ным раствором серной кислоты до pH 5–6. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной среды, сушили на воздухе, перекристаллизовали из EtOAc. Выход 3.7 г (79%), т.пл. 127–128°C. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 0.88 т (3H, CH_3CH_2 , J 7.0 Гц), 1.43–1.22 м (10H, 5CH_2), 1.65 квинтет (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ar}$, J 7.7 Гц), 2.47–2.36 м (2H, CH_2), 2.64 т (2H, CH_2Ar , J 7.7 Гц), 2.94–2.87 м (2H, CH_2), 3.65 д.д (1H, H^6 , J 10.6, 5.1 Гц), 3.79 с (3H, OMe), 6.64 т (1H, H^2 , J 1.3 Гц), 6.88 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.8 Гц), 7.12 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.7 Гц), 7.28 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.0 Гц), 7.54 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.0 Гц), 7.64 с ($4\text{H}_{\text{аром}}$). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 14.1, 22.7, 28.5, 29.2, 29.4, 29.5, 30.8, 31.4, 31.9, 35.6, 52.1, 55.3, 114.2 (2C), 125.2, 126.8 (2C), 127.2 (2C), 128.1 (2C), 128.2 (2C), 129.0 (2C), 131.6, 136.8, 137.3, 142.8, 142.9, 158.5, 159.2, 199.8.

Синтез **4-метокси-4'''-октил-2'-хлор-[1,1':-4',1''':4'',1''']кватерфенила (10)**. Пентахлорид фосфора (8.33 г, 0.04 моль) добавляли к раствору **9** (14 г, 0.03 моль) в 150 мл толуола. Смесь кипятили с обратным холодильником при перемешивании около 5 ч, охлаждали до комнатной температуры, добавляли 200 мл воды и перемешивали еще 1 ч. Органический слой отделяли, промывали разбавленным раствором NaOH, водой до нейтральной среды, сушили над безводным Na_2SO_4 и фильтровали через слой силикагеля. Растворитель удаляли. Полученный продукт кристаллизовали из EtOAc. Выход 10.5 г (72%), т.пл. 135–138°C. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 0.89 т (3H, CH_3CH_2 , J

7.0 Гц), 1.23–1.42 м (10H, 5CH_2), 1.66 квинтет (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$, J 7.7 Гц), 2.65 т (2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$, J 7.8 Гц), 3.86 с (3H, OCH₃), 6.98 д (2H, H^3 , H^5 , J 8.7 Гц), 7.27 д (2H, $\text{H}^{3''}$, $\text{H}^{5''}$, J 8.0 Гц), 7.40 д (1H, H^6 , J 8.0 Гц), 7.44 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.7 Гц), 7.55 д.д (1H, H^5 , J 8.0, 1.9 Гц), 7.56 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.0 Гц), 7.67 с ($4\text{H}_{\text{аром}}$), 7.74 д (1H, H^3 , J 1.9 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 14.1, 22.7, 29.3, 29.4, 29.5, 31.5, 31.9, 35.6, 55.3, 113.5 (2C), 125.3, 126.9 (2C), 127.3 (2C), 127.4 (2C), 128.3, 128.9 (2C), 130.6 (2C), 131.4, 131.7, 133.0, 137.7, 137.9, 138.8, 140.7, 140.9, 142.4, 159.2.

Синтез **4'''-октил-2'-хлор-[1,1':4',1''':4'',1''']кватерфенил-4-ола (11)**. Кватерфенил **10** (7.25 г, 0.015 моль) помещали в 100 мл AcOH и 10 мл 59% иодистоводородной кислоты. Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 25 ч, охлаждали до комнатной температуры и выливали в воду. Продукт экстрагировали DCM (3×50 мл), промывали раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, водой до нейтральной среды и сушили над безводным Na_2SO_4 . После удаления растворителя продукт кристаллизовали из смеси толуол–гептан. Выход 4.9 г (69%), т.пл. 155–156°C. ИК спектр (алмаз), ν , cm^{-1} : 717, 812, 886, 1002, 1075, 1177, 1250, 1290, 1379, 1441, 1477, 1520, 1595, 1610, 1681, 2852, 2924, 3028, 2957, 3361. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 0.89 т (3H, CH_3CH_2 , J 6.8 Гц), 1.26–1.34 м (10H, 5CH_2), 1.62–1.68 м (2H, CH_2), 2.66 т (2H, CH_2 , J 7.6 Гц), 6.93 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.6 Гц), 7.28 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.1 Гц), 7.39–7.42 м ($3\text{H}_{\text{аром}}$), 7.56–7.58 м ($3\text{H}_{\text{аром}}$), 7.68 с ($4\text{H}_{\text{аром}}$), 7.74 д ($1\text{H}_{\text{аром}}$, J 1.8 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 14.3, 22.8, 29.4, 29.5, 29.6, 31.6, 32.0, 35.8, 115.2 (2C), 125.5, 127.0 (2C), 127.4 (2C), 127.6 (2C), 128.4, 129.1 (2C), 131.0 (2C), 131.7, 131.8, 133.1, 137.9, 138.1, 138.9, 140.8, 141.1, 142.6, 155.5. Жидкостная хроматография с тандемной масс-спектрометрией (ESI/MS), m/z 467.25 [$M - \text{H}$] $^-$. $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{ClO}^-$. M 467.22.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные полифенилены, несмотря на их способность к образованию ЖК фаз, оказались неэффективны для синтеза тиолов. Анализ полученных результатов приводит к выводу о том, что для реализации процесса в молекуле гидроксисодержащего полифенилена необходимо отсутствие атомов галогенов в ароматической системе, а так-

же отсутствие функциональных групп, способных к разложению при температуре до 260°C и подвергающихся щелочному гидролизу. На каждой стадии синтеза необходима оптимизация условий в целях увеличения воспроизводимости методики и увеличения выходов целевых соединений.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность компании Thermo Fisher Scientific, лично проф. А. Макарову за возможность поведения измерений на масс-спектрометре Orbitrap Elite и Центрам коллективного пользования Химического факультета МГУ и ИНХС РАН.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке проекта РФФ № 20-13-00341.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Финько Александр Валериевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1334-9485>

Саакян Аревик Самвеловна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4687-5251>

Безбородов Владимир Степанович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1903-7957>

Михалёнок Сергей Георгиевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7433-9889>

Тальрозе Раиса Викторовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9151-5493>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Shivakumar U., Mirzaei J., Feng X., Sharma A., Moreira P., Hegmann T. *Liq. Cryst.* **2011**, *38*, 1495–1514. doi 10.1080/02678292.2011.605477
- Mundoor H., Park S., Senyuk B., Wensink H., Smalyukh I. *Science*. **2018**, *360*, 768–771. doi 10.1126/science.aap9359
- Shen Y., Dierking I. *Appl. Sci.* **2019**, *9*, 2512. doi 10.3390/app9122512
- Ezhov A.A., Derikov Y.I., Chernikova E.V., Abramchuk S.S., Shandryuk G.A., Merekalov A.S., Panov V.I., Talroze R.V. *Polymer*. **2015**, *77*, 113–121. doi 10.1016/j.polymer.2015.09.029
- Rodarte A.L., Cisneros F., Hein J., Ghosh S., Hirst L.S. *Photonics*. **2015**, *2*, 855–864. doi 10.3390/photonics2030855
- Cresta V., Romano G., Kolpak A., Zalar B., Domenici V. *Polymers*. **2018**, *10*, 773. doi 10.3390/polym10070773
- Bugakov M., Boiko N., Samokhvalov P., Zhu X., Mouller M., Shibaev V. *J. Mater. Sci. C*. **2019**, *7*, 4326–4331. doi 10.1039/C9TC00610A
- Soule E.R., Milette J., Reven L., Rey A.D. *Soft Matter*. **2012**, *8*, 2860–2866. doi 10.1039/C2SM07091J
- Milette J., Cowling S.J., Toader V., Lavigne C., Saez I.M., Lennox R.B., Goodby J.W., Reven L. *Soft Matter*. **2012**, *8*, 173–179. doi 10.1039/c1sm06604h
- Mirzaei J., Urbanski M., Yu K., Kitzzerow H.-S., Hegmann T. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 12710–12716. doi 10.1039/C1JM11832C
- Bezborodov V.S., Finko A.V., Mikhalyonok S.G., Derikov Y.I., Shandryuk G.A., Kuz'menok N.M., Arol A.S., Karpov O.N., Talroze R.V. *Liq. Cryst.* **2021**, *48*, 1544–1554. doi 10.1080/02678292.2021.1884912
- Merekalov A.S., Shandryuk G.A., Bezborodov V.S., Otmakhova O.A., Mikhalyonok S.G., Kuz'menok N.M., Arol A.S., Osipov M.F., Talroze R.V. *J. Mol. Liq.* **2019**, *276*, 588–594. doi 10.1016/j.molliq.2018.12.036
- Priscilla P., Malik P., Supreet, Kumar A., Castagna R., Singh G. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2022**, *48*, 57–92. doi 10.1080/10408436.2022.2027226
- Milette J., Toader V., Soulé E.R., Lennox R.B., Rey A.D., Reven L. *Langmuir*. **2013**, *29*, 1258–1263. doi 10.1021/la304189n
- Żurowska M., Filipowicz M., Czerwiński M., Szala M. *Liq. Cryst.* **2019**, *46*, 299–308. doi 10.1080/02678292.2018.1499147
- Newman M.S., Karnes H.A. *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 3980–3984. doi 10.1021/jo01350a023
- Kwart H., Evans E.R. *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 410–413. doi 10.1021/jo01340a015
- Faucher A.-M., White P.W., Brochu C., Grand-Maître C., Rancourt J., Fazal G. *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 18–21. doi 10.1021/jm034206x
- Sasnouski G., Lapanik V., Bezborodov V., Dabrowski R., Dziaduszek J. *Phase Transit.* **2014**, *87*, 783–789. doi 10.1080/01411594.2014.893341

Problems of Synthesis of Mercapto Derivatives from Corresponding Hydroxy Derivatives of Polyphenylenes

A. V. Finko^{a, b, *}, A. S. Saakian^a, V. S. Bezborodov^c, S. G. Mikhalyonok^c, and R. V. Talroze^b

^a Moscow State University, Faculty of Chemistry, Leninskie gory, 1/3, Moscow, 119991 Russia

^b A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Leninsky prosp., 29, Moscow, 199991 Russia

^c Belarusian State Technological University, ul. Sverdlova, 13a, Minsk, 220006 Belarus

*e-mail: finko.alexander@gmail.com

Received September 23, 2022; revised October 30, 2022; accepted October 31, 2022

In order to study the possibility of creating new anisotropic nanocomposites based on organic molecules containing mercapto groups for specific interaction with nanoparticles, the possibility of converting hydroxy derivatives of polyphenylenes into the corresponding thiols was studied.

Keywords: nanoparticles, anisotropic media, liquid crystals, alcohols, thiols