

В. С. Безбородов, д-р хим. наук, проф.,
С. Г. Михалёнок, канд. хим. наук, зав. каф. ОХ,
Н. М. Кузьменок, канд. хим. наук, доц.,
А. И. Савельев, ассист. (БГТУ, г. Минск)

СИНТЕЗ

4-АЛКИЛ-4''-ПЕНТИЛ-[1,1':4',1''-ТЕРФЕНИЛ]-3-ОЛОВ И ИХ О-АЛКИЛИРОВАНИЕ ЭТИЛ-(S)-(-)-ЛАКТАТОМ

Замещенные фенолы распространены в природе и находят разнообразное применение в синтетической органической химии в качестве ценных прекурсоров для создания натуральных продуктов, биологически активных соединений, агрохимикатов, жидкокристаллических веществ и иных продуктов тонкого и промышленного органического синтеза.

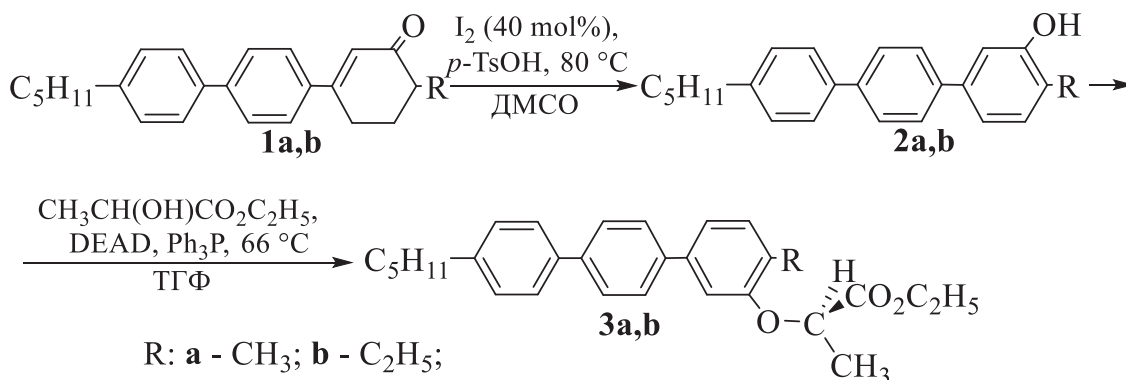
В последние десятилетия для получения замещенных фенолов были использованы реакции электрофильного и нуклеофильного замещения фенолов, а также С-Н гидроксирования аренов, однако они применимы для получения достаточно простых по структуре фенолов, что связано с ориентирующим действием гидроксильной группы. Циклогексеноны и циклогексаноны как исходные соединения для направленного органического синтеза имеют ряд достоинств: они легкодоступны, стабильны, просты в обращении. Из методов, приводящих к ароматизации циклогексенонового фрагмента, несомненный интерес представляет дегидрирование, которое протекает при выдерживании разнообразных замещенных циклогекс-2-енонов при температуре 150–250 °С в присутствии палладия на угле, других аналогичных катализаторов и сопровождается образованием соответствующих фенолов [1].

Дегидрирование замещенных циклогекс-2-енонов является одной из перспективных стратегий ароматизации для производства фенолов и несколько исследовательских групп добились прогресса в металл-катализируемой ароматизации циклогекс-2-енонов [2].

Аналогичный процесс ароматизации возможен и при нагревании замещенных циклогекс-2-енонов с серой при температуре 200 °С, при взаимодействии с иодом, бромом, N-бромсукцинимидом, при окислении перманганатом калия, однако, к сожалению, в большинстве случаев окислительная ароматизация циклогекс-2-енонов сопровождается образованием значительного количества побочных продуктов из-за восприимчивости фенолов в окислительных условиях. Чтобы обойти эту проблему, в опубликованных примерах использовали субстраты,

содержащие группы в восприимчивых положениях фенолов для предотвращения переокисления или проводили ароматизацию таким образом, чтобы не допустить контакта фенолов с окислителями [3]. Молекулярный иод является катализатором, часто применяемым в различных органических реакциях. Тем не менее, известно только несколько методов синтеза замещенных фенолов, включающих окислительную ароматизацию, катализируемую иодом. Использование молекулярного иода для ароматизации замещенных циклогекс-2-енонов открывает общий доступ к замещенным фенолам, в процессе получения которых можно избежать переокисления продуктов, при этом металлические катализаторы не требуется извлекать и регенерировать после реакции.

Цель настоящей работы состояла в синтезе алкилзамещенных 4''-пентил-[1,1':4',1''-терфенил]-3-олов на основе 3-арил-6-алкилзамещенных циклогекс-2-енонов **1a,b** и введении их в реакцию О-алкилирования с этил(S)-(-)-лактатом для получения хиральных терфенилов в качестве потенциальных оптически активных компонентов жидкокристаллических материалов.



Ароматизацию 4-алкил-4''-пентил-5,6-дигидро-[1,1':4',1''-терфенил]-3(4H)-онон **1a,b** осуществляли нагреванием на водяной бане в диметилсульфоксиде (ДМСО) с 40%-ным мольным количеством иода в присутствии п-толуолсульфокислоты. Образование 4-алкил-4''-пентил-[1,1':4',1''-терфенил]-3-олов **2a,b** в качестве единственных продуктов (выход до 86%) имело место при использовании диметилсульфоксида (ДМСО) как растворителя. Оказалось, что проведение реакции кетона **1b** в изопропиловом спирте с эквимольным количеством иода значительно замедляет процесс ароматизации и сопровождается наряду с образованием фенола **2b** его изопропилового эфира в соотношении 2:1 с общим выходом 85%.

В продолжение этих исследований синтезированные 4-алкил-4''-пентил-[1,1':4',1''-терфенил]-2-олы **2a,b** были введены в реакцию с этил(S)-(-)-лактатом в качестве алкилирующего агента, в присутствии

диэтилазодикарбоксилата (DEAD) и трифенилфосфина (метод Мицунобу [4]) в тетрагидрофуране. Это позволило получить соответствующие хиральные эфиры **3a,b** и изучить их мезоморфные свойства. Поскольку в процессе реакции Мицунобу происходит обращение конфигурации атома углерода, несущего спиртовую группу, синтезированные эфиры имеют R-конфигурацию асимметрического центра.

Строение всех синтезированных соединений подтверждено с помощью спектров ЯМР ^1H и ^{13}C , зарегистрированных на приборе Bruker Avance 500.

Ранее было установлено, что производные дифенила, как правило, не обладают жидкокристаллическими свойствами. Изучение фазовых переходов синтезированных хиральных терфенилов **3a,b** с использованием поляризационного микроскопа, оснащенного нагревательным столиком Mettler Toledo FP-82 НТ и термостатом, показало, к сожалению, отсутствие смектических фаз (Смф С, Смф А) и хиральной нематической фазы (ХНф) в процессе нагревания. Оказалось, что соединения **3a,b** переходят из кристаллической в изотропную фазу при температурах $51\text{ }^\circ\text{C}$ и $67\text{ }^\circ\text{C}$, соответственно.

Применение разработанного подхода трансформации 3-арил-6-алкилзамещённых циклогекс-2-енонов, содержащих в качестве арильного заместителя бифенильный фрагмент, к структурным аналогам с терфенильным заместителем, позволяет надеяться на получение новых оптически активных эфиров, обладающих мезоморфными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. The Chemistry of Phenols. Edited by Z. Rappoport. New York: Wiley-VCH, 2003. – 1667 p.

2. Kamiguchi S., Nishida S., Kodomari M., Chihara T. Catalytic Hydrodehydrogenation of Cyclohexanone, Hydrogenation of 2-Cyclohexen-1-one, and Dehydrogenation of Cyclohexene over a Mo Chloride Cluster with an Octahedral Metal Framework // Journal of Cluster Science. – 2005. – Vol. 16, № 1. – P. 77–91.

3. Wang S.K., Chen M.T., Zhao D.Y., You X., Luo Q.L. Iodine-Catalyzed Oxidative Aromatization: A Metal-Free Concise Approach to meta-Substituted Phenols from Cyclohex-2-enones // Adv. Synth. Catal. – 2016. – Vol. 358. – P. 4093–4099.

4. Mitsunobu O. The use of diethyl azodicarboxylate and triphenylphosphine in synthesis and transformation of natural products // Synthesis. – 1981 – Vol. 81. – P. 1–28.