

ГІДРОКСИХАЛКОНИ ТА ЇХ АНАЛОГИ. СИНТЕЗ З ВИКОРИСТАННЯМ РЕАКЦІЇ ВІТТІГА

Дитинченко І.М., Листван В.В.

Житомирський державний університет імені Івана Франка

На сучасному етапі розвитку людства відома велика кількість синтетичних органічних сполук, які використовуються у найрізноманітніших галузях промисловості, а також в медицині, побуті та ін.. Однак пошук нових препаратів не втратив своєї актуальності, привертає увагу багатьох дослідників.

Сполуки з подвійним зв'язком $P=C$ – фосфоріліди (алкіліденфосфорани) відносно новий і недостатньо вивчений клас фосфорорганічних речовин. Вони відомі перш за все як вихідні сполуки у реакції з альдегідами (реакція Віттіга) для добування складних органічних сполук зі зв'язком $C=C$.

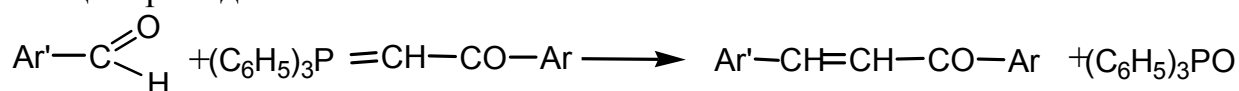
Згадану реакцію широко використовують при синтезі ненасичених сполук аліфатичного, ароматичного та гетероциклічного рядів. Вона застосовується в області елементоорганічних сполук та особливо корисною виявилась при

синтезах природних сполук (каротиноїдів, стероїдів, вітаміну D₂), їх аналогів, а також фізіологічно активних речовин. За відкриття цієї реакції Г. Віттігу в 1979 р. була присуджена Нобелівська премія з хімії.

Метою нашої роботи було отримання нових гідроксихалконів та їх аналогів, використовуючи в реакції Віттіга ароматичні альдегіди та фосфонієві солі. Підібрати основні методики, встановити найбільш сприятливі умови, за яких вихід цих речовин найбільший, дослідити їх властивості.

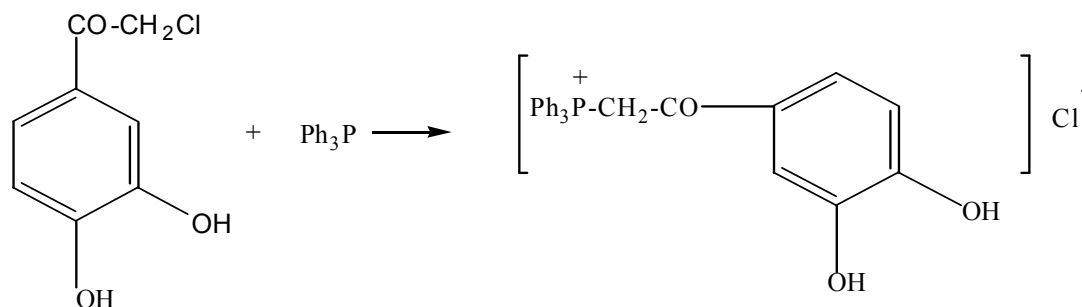
Фосфонієві солі є вихідними речовинами для синтезу ненасичених сполук, аналогів гідроксихалконів, за реакцією Віттіга. Вона полягає в тому, що фосфонієві солі при дії основ перетворюються в алкіліденфосфорани, які далі взаємодіють з ароматичними альдегідами з безпосереднім утворенням ненасичених кетонів, аналогів халконів.

Реакція проходить за такою схемою:



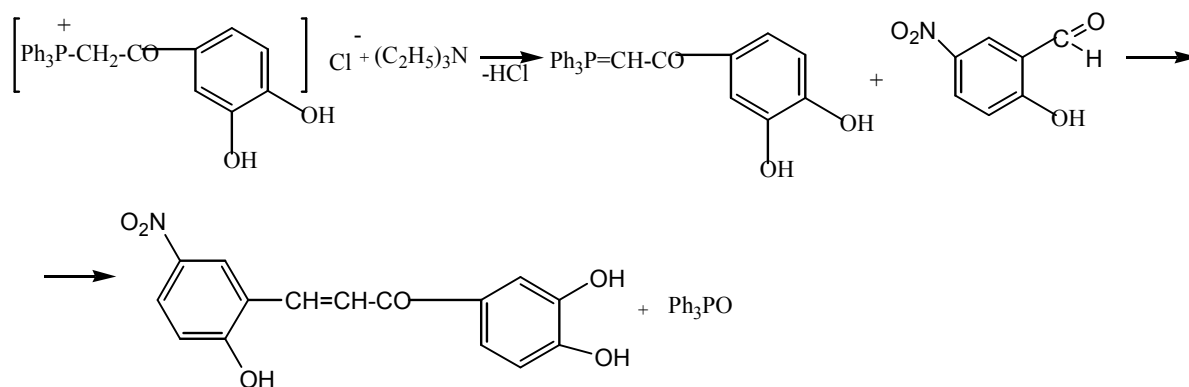
В результаті реакції утворюється похідна халкона і трифенілфосфіноксид.

Вихідною речовиною в синтезах є реактив – хлоркетон (2-хлор-3,4-дигідроксиацетофенон). Реакція хлоркетона з трифенілфосфіном дає фосфонієву сіль:



Отримана фосфонієва сіль є основною вихідною сполукою (напівпродуктом) для наступних синтезів похідних гідроксихалконів.

Для відщеплення HCl від фосфонієвої солі і перетворення її у фосфорилід була використана достатньо сильна основа триетиламін. Для прикладу наведене рівняння реакції з 5-нітросаліциловим альдегідом з утворенням 1-(3,4-дигідроксифеніл)-3-(2-гідрокси-5-нітрофеніл)пропенону:



Часто з цією метою використовують алкогольати або металоорганічні сполуки феніллітій чи бутиллітій. Виявилось, що для одержання ілідів з солей достатньо такої основи як триетиламін, з яким безумовно зручніше працювати, ніж з чутливими до вологи алкогольатами чи тим більше металоорганічними основами. Використання триетиламіну дає можливість проводити реакцію Віттіга в одну стадію з використанням фосфонієвих солей без попереднього виділення з них алкіліденфосфоранів. Реакція Віттіга проходить в м'яких умовах при кімнатній температурі, нагрівання необхідне лише в умовах малорозчинних альдегідів. Зручними розчинниками для проведення реакції є нижчі спирти (етанол, 2-пропанол), в яких легко розчиняється вихідна фосфонієві сіль, а продукти випадають в осад.

В результаті синтезу гідроксихалконів, їх аналогів на основі ароматичних альдегідів та дигідроксифосфонієвої солі, гетероциклічних аналогів гідроксихалконів нами отримано 15 нових похідних гідроксихалконів, що містять фрагменти 5-нітрофурфуралу, 5-фенілфурфуралу, 1-нафтоїного альдегіду, нітросаліцилового альдегіду, ваніліну та різні функціональні групи. Краще йде реакція з ароматичними альдегідами. Синтез халконів з гетероциклами у молекулах йде повільніше і з малим виходом.

Отримані на основі ароматичних та гетероциклічних альдегідів похідні халконів можуть мати помітну фізіологічну активність, корисну фармакологічну дію (необхідні відповідні біологічні дослідження), а також є цікавими в плані використання похідних гідроксихалконів як вихідних речовин для синтезу сполук ряду флавонів.