

Гидроксипроизводные левоглюкозена в реакциях энантиоселективного восстановления 1,3-дифенилпропан-1-она

© Давыдова⁺ Анна Николаевна, Шарипов Булат Тагирович и Валеев* Фарид Абдуллович
Уфимский институт химии УФИЦ РАН. Просп. Октября. 71. Уфа. 450054. Башкортостан. Россия.
Факс: (347)235 60 66. E-mail: sharipovbt@anrb.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: левоглюкозенон, спирты, энантиоселективное восстановление, гидридные реагенты.

Аннотация

Энантиоселективное восстановление прохиральных кетонов является важным методом получения энантиобогащенных вторичных спиртов, которые могут служить исходными материалами для оптически активных соединений. Для осуществления энантиоселективного восстановления разработаны хиральные металлогидридные реагенты, такие как алюмогидрид лития (LiAlH_4) и борогидрид натрия (NaBH_4), модифицированные хиральными лигандами. Однако в большинстве случаев, для получения хиральных гидридных реагентов используются производные, которые редки и малодоступны. Поэтому поиск более доступных и эффективных производных, пригодных для модификации гидридных реагентов, является актуальной задачей.

Левоглюкозенон – оптически чистый енон углеводной природы, легкодоступен путем пиролиза любых целлюлозосодержащих материалов. Левоглюкозенон считается перспективной биоплатформой как для лабораторного синтеза, так и для использования в производственных целях. Перспектива развития химии левоглюкозена и его производных в промышленности позволяет обратить внимание на эти соединения с точки зрения изучения их возможностей как хиральных индукторов или вспомогательных веществ.

В данной работе мы изучили возможности хиральной индукции в реакциях восстановления 1,3-дифенилпропан-1-она гидридными реагентами, полученными путем замещения водородов в LiAlH_4 и NaBH_4 гидроксипроизводными левоглюкозена.

Восстановление 1,3-дифенилпропан-1-она хиральными алюмогидридными реагентами протекало с небольшой энантиоселективностью, преимущественно с преобладанием (*S*)-1,3-дифенилпропан-1-ола. Установлено, что энантиомерная чистота *S*-стереомера снижается по мере увеличения замещенности атомов водорода в LiAlH_4 гидроксипроизводными левоглюкозена.

Восстановление 1,3-дифенилпропан-1-он реагентами, полученными частичной нейтрализацией NaBH_4 гидроксипроизводными левоглюкозена, наоборот, приводит преимущественно к образованию (*R*)-1,3-дифенилпропан-1-ола. Добавление AcOH и Cu_4NCl к NaBH_4 позитивно сказывается на оптической частоте *R*-спирта. В то же время, энантиоселективность в реакциях почти отсутствовала при восстановлении 1,3-дифенилпропан-1-она реагентами, полученными частичной нейтрализацией BH_3 .

Лучшие результаты энантиоселективного восстановления показали ненасыщенные спирты: (1*S*,4*S*,5*R*)-6,8-диоксабицикло[3.2.1]окт-2-ен-4-ол и (1*S*,4*S*,5*R*)-4-метил-6,8-диоксабицикло[3.2.1]окт-2-ен-4-ол, из которых (1*S*,4*S*,5*R*)-6,8-диоксабицикло[3.2.1]окт-2-ен-4-ол оказался наиболее эффективным. Вероятно, увеличение энантиоселективности реакций, проводимых в присутствии гидроксипроизводных левоглюкозена, возможно путем получения более объемных хиральных лигандов при условии сохранения двойной связи.