

Badania nad reakcją utleniającą dearomatyzującą metoksylacji wybranych fenoli w warunkach galwanostatycznych

Ireneusz Tomczyk

Promotor: dr hab. Marcin Kałek

Opiekun: mgr Natalia Wojciechowska

Jedną z fundamentalnych transformacji w syntezie organicznej jest utleniająca dearomatyzacja fenoli sprzężona z addycją nukleofila. Pozwala ona na otrzymanie cykloheksadienonów – wszechstronnych bloków budulcowych, które znajdują zastosowanie jako substraty w reakcjach 1,2- i 1,4-addycji, epoksydowania oraz cykloaddycji.¹ W literaturze przedstawiono liczne przykłady wykorzystania cykloheksadienonów do syntezy związków biologicznie aktywnych bądź inspirowanych naturą. Opisane przekształcenia wyróżniają się wysoką chemo-, regio- i stereoselektywnością.²

Jednakże, konwencjonalne procedury utleniającej dearomatyzacji fenoli wymagają stosowania co najmniej stechiometrycznej ilości wysokoenergetycznych związków chemicznych jako utleniaczy, co prowadzi do produkcji odpadów, a zatem słabej ekonomii atomowej. Ponadto, ze względu na specyficzne interakcje między substratem a utleniaczem, w przypadku niektórych fenoli zaobserwowano alternatywną chemoselektywność reakcji.³

Dlatego też, motywowani spełnieniem zasad zielonej chemii, zbadaliśmy reakcję utleniającą dearomatyzującą metoksylacji fenoli, naftoli i BINOL-i w warunkach elektrolizy prowadzonej przy stałym natężeniu prądu. Opracowana metodologia pozwala na otrzymanie cykloheksadienonów, wykorzystując energię elektryczną zamiast utleniaczy chemicznych. Zbadano zakres oraz ograniczenia opracowanej metody. Przeprowadzono również obliczeniowe i eksperymentalne badania mechanistyczne nad chemo- i stereo-selektywnością reakcji.

Literatura:

[1] Huck C.J., Sarlah D. *Chem* **2020**, 6, 1589-1603.

[2] Al-Tel T.H., Srinivasulu V., Ramanathan M., Soares N.C., Sebastian A., Bolognesi M.L., Abu-Yousef I.A., Majdalawieh A. *Org. Biomol. Chem.* **2020**, 18, 8526-8571.

[3] Zhang H., Wirth T. *Chem. Eur. J.* **2022**, 28, e202200181.