

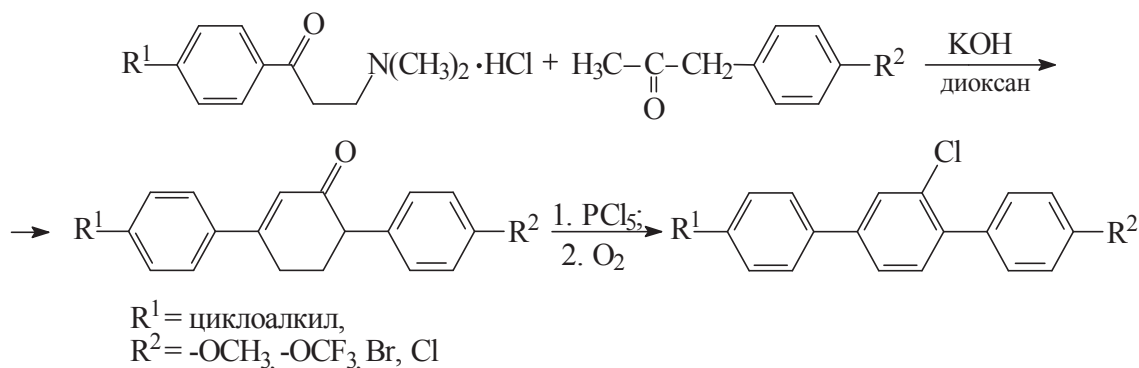
УДК 661.17

Д.А. Литвинов, магистрант; К.И. Трусов, студ.;
О.И. Александров, доц., канд. техн. наук
(БГТУ, г. Минск)

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ РЯДА ЦИКЛОГЕКСЕНОНА И ПАРА-ТЕРФЕНИЛА КАК КОМПОНЕНТОВ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

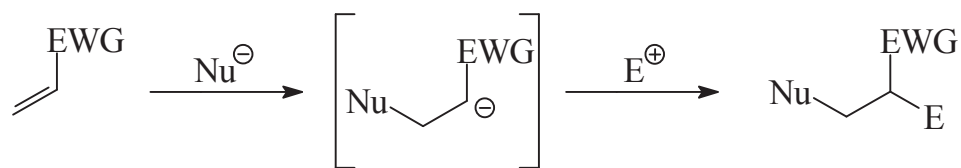
Синтез циклогексенонов и терфенилов на их основе

В качестве компонентов жидкокристаллических материалов широко применяются вещества, содержащие в своей структуре несколько циклических фрагментов, что позволяет жидкокристаллической фазе существовать в достаточно широком интервале температур [1]. К таким веществам относятся тер- и кватерфенилы, а также их аналоги. В ходе выполнения исследования разработана схема получения мезогенных веществ в два этапа.



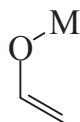
Получение алкиларилциклогексенонов

Первый этап представляет собой нуклеофильное присоединение (A_N) по кратной углерод-углеродной связи, сопряженной с электроноакцепторной группой (EWG), и называется реакцией Михаэля. Общее уравнение имеет вид, представленный ниже. Область синтетического применения реакции Михаэля охватывает широкий круг задач, связанных с созданием углерод-углеродных связей в самых различных структурах. Простота описываемого способа проведения реакции присоединения послужила причиной его применения для синтеза аддуктов, которые могут в дальнейшем легко подвергаться внутримолекулярным циклизациям, что обеспечит возможность получения разнообразных циклических соединений.



EWG = -CHO
 -COR
 -CO₂R
 -CN
 -NO₂
 -SO_nPh (n = 1, 2)

Nu = Hal, OH, OR', OC(O)R', SR', NR₂, CN, etc
 Alk-M, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{M}$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{M}$, Ar-M



В качестве непредельных субстратов этих реакций используются алкены, содержащие различные электроноакцепторные группы. Эти субстраты имеют общее название – акцепторы Михаэля. Наличие электроноакцепторных групп обуславливает электрофильный характер двойной связи и создает предпосылки к эффективной стабилизации отрицательного заряда в карбанионном интермедиате, образующимся на стадии присоединения нуклеофильной частицы. Природа нуклеофильного реагента, используемого в этой реакции, может варьироваться в очень широких пределах. Реализация A_N реакции включает активацию акцептора Михаэля (например, сопряженного енона) под действием основного катализатора [2].

На этой основе разработана методика эффективного получения 1,5-дикарбонильных производных из легкодоступных исходных веществ. В качестве акцептора Михаэля использовано циклическое α,β-непредельное карбонильное соединение – фенилвинилкетон **59**. Данный енон получен *in situ* из четвертичной аммониевой соли 3-диметиламино-1-R-фенилпропан-1-она (соли Манниха) **60**, в результате обработки ее сильным основанием. Что касается нуклеофильных компонентов, то сочетание проводится с использованием замещенного фенилацетона **61**.

Образующейся в результате реакции Михаэля 1,5-дикетон **62** способен претерпевать внутримолекулярную альдольную конденсацию с образованием циклогексенона **63**.

Строение синтезированных веществ подтверждено данными ¹H ЯМР-спектроскопии. В спектре соединения **63d** присутствуют сигналы протонов двух ароматических колец в виде двух пар дублетов для *para*-дизамещенных фрагментов. При 6.58 м.д. наблюдается синглетный сигнал протона β-положения к карбонильной группе. При 3.63 м.д., 2.92 – 2.84 м.д. и 2.46 – 2.28 м.д. проявляются сигналы протонов

циклогекс-2-енонового фрагмента в виде группы мультиплетов. В области 2.51 м.д., 1.94 – 1.82 м.д. и 1.52 – 0.91 м.д. проявляются сигналы протонов 4-бутилциклогексильного фрагмента в виде группы мультиплетов (рисунок 1).

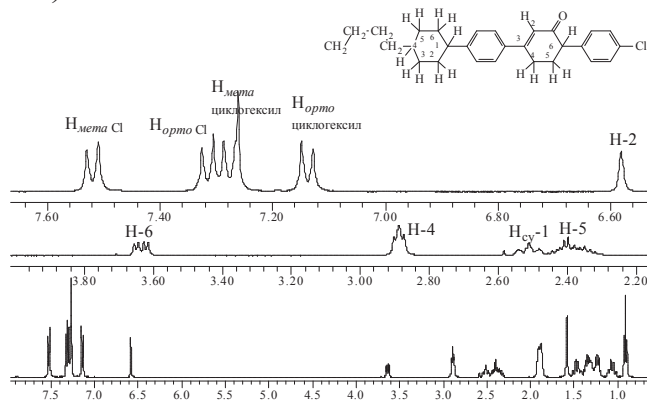
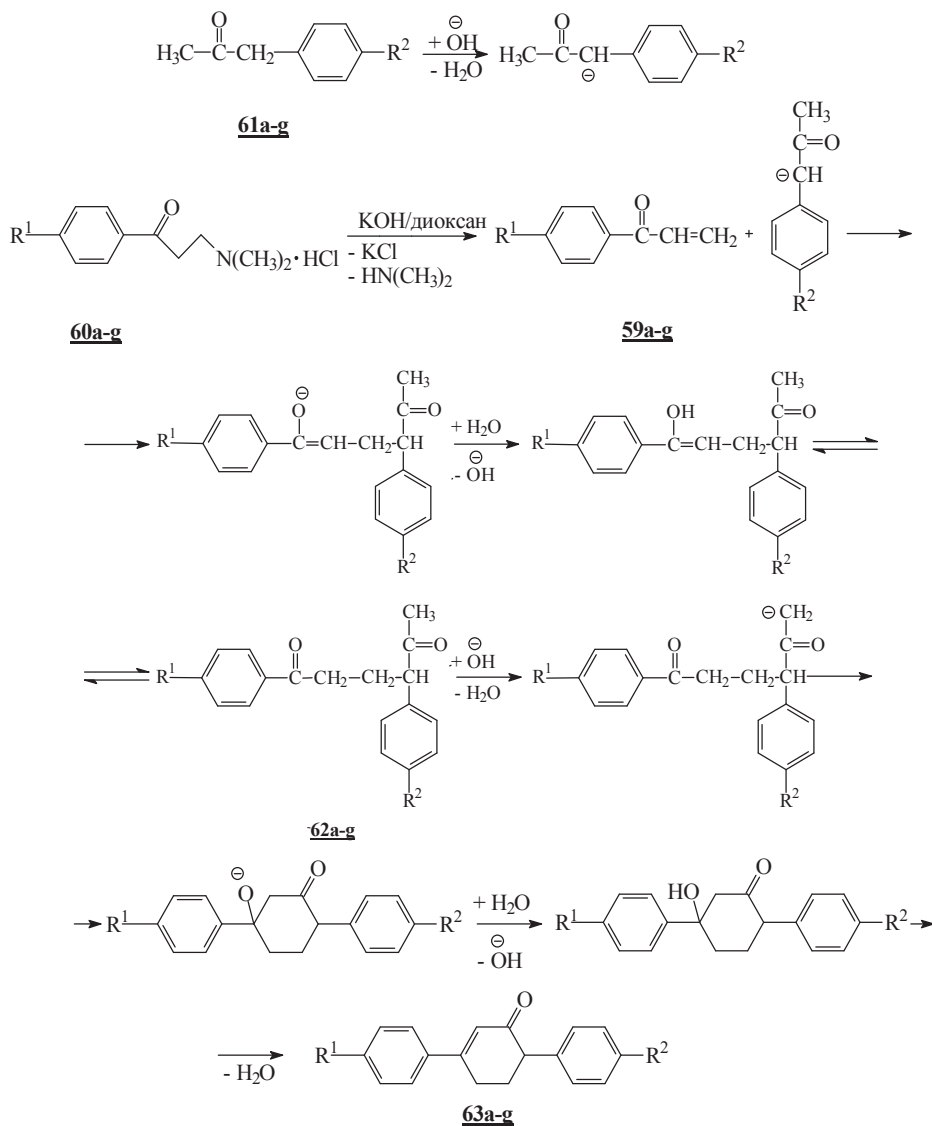
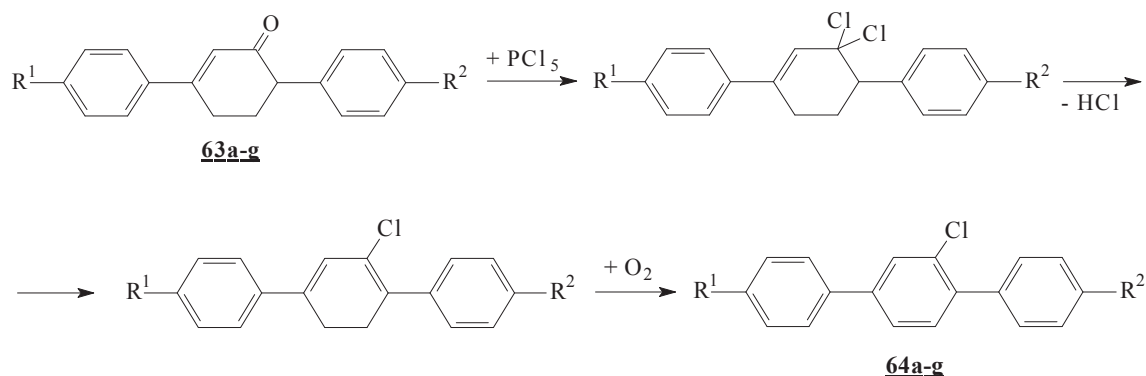


Рисунок 1 – ^1H ЯМР спектр циклогексенона **63d**



Получение замещенных *para*-терфенилов

На втором этапе действием хлорида фосфора (V) и кислорода воздуха на циклогексеноны **63a-g** синтезировали целевые продукты **64a-g**, содержащие циклоалкильный и замещенный терфенильный фрагменты.



Строение синтезированных веществ подтверждено данными ¹H ЯМР-спектроскопии. В спектре соединения **64e** присутствуют сигналы протонов всех трех ароматических колец в виде двух пар дублетов для *para*-дизамещенных фрагментов и двух дублетов и дублет-дублета для тризамещенного ароматического кольца. При 3.87 м.д. наблюдается синглетный сигнал протонов метокси группы. В области 2.52 м.д., 1.91 м.д. и 1.61 – 0.91 м.д. проявляются сигналы протонов 4-пропилциклогексильного фрагмента в виде группы мультиплетов (рисунок 2).

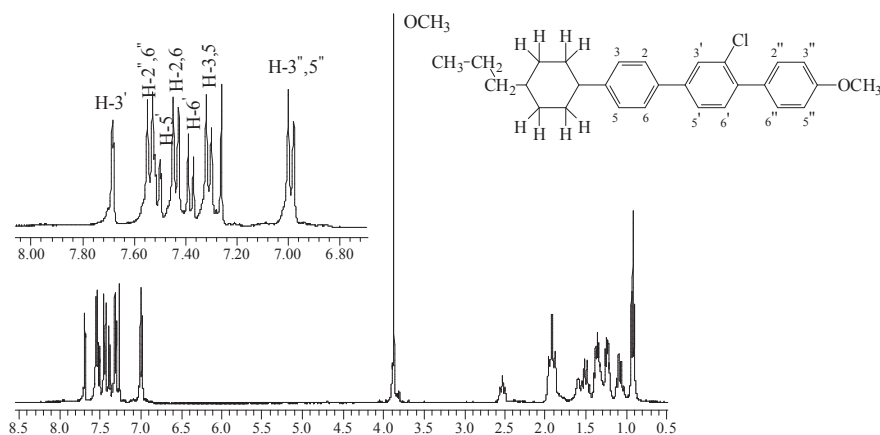


Рисунок 2 – ¹H ЯМР спектр *para*-терфенила **64e**

Исходя из структуры терфенилов, можно говорить об их высокой гидролитической, фотохимической устойчивости и устойчивости к окислению, что не накладывает дополнительных ограничений на применение ЖКМ.

Ни одно из индивидуальных жидкокристаллических соединений не обладает набором свойств, требуемых для практического использования. Поэтому применяются многокомпонентные композиции, состоящие из индивидуальных соединений, максимально отвечающих этим требованиям.

ЛИТЕРАТУРА

1. Томилин, М.Г. Свойства жидкокристаллических материалов / М.Г. Томилин, С.М. Пестов – СПб.: Политехника, 2005 – 296 с.
2. Смит, В.А. Основы современного органического синтеза / В.А. Смит, А.Д. Дильман, – М.: Бинном, 2009.

УДК 62.83

В.П. Кобринец, доц., канд. техн. наук;
В.В. Лихавицкий, ассист.
(БГТУ, г. Минск)

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ КОЛОННЫ К-102

Среди нормируемых показателей качества нефтепродуктов, относящихся к выходным координатам колонны, основными являются следующие: температуры 98% отбора фракции 140–180° ($T_{98}^{(1)}$), температуры 98% отбора фракции 180–230° ($T_{98}^{(2)}$) и температуры 50% отбора фракции 230–360° ($T_{98}^{(3)}$). Текущие значения этих параметров измеряются специальными анализаторами, входящими в состав измерительного комплекса колонны. Требования, предъявляемые к этим температурам имеют вид:

$$T_{98\min}^{(1)} \leq T_{98}^{(1)} \leq T_{98\max}^{(1)}; T_{98\min}^{(2)} \leq T_{98}^{(2)} \leq T_{98\max}^{(2)}; T_{50\min}^{(3)} \leq T_{50}^{(3)} \leq T_{50\max}^{(3)}. \quad (1)$$

Применительно к данным выходным координатам математическая модель колонны примет следующий вид:

$$\begin{aligned} \widehat{T}_{98}^{(1)} = & m_{11} (t_{B1} - \bar{t}_{B1}) + m_{12} \ln P_K + m_{13} \left(\frac{d_{W1} W_1}{d_F F} - \frac{\bar{W}_1}{\bar{F}} \right) + m_{14} \left(\frac{d_{W1} W_1}{d_F F} - \frac{\bar{W}_1}{\bar{F}} \right)^2 + \\ & + m_{15} \left(\frac{Q_1}{Q_F} - \frac{\bar{Q}_1}{\bar{Q}_F} \right) + m_{16} \end{aligned} \quad (2)$$