

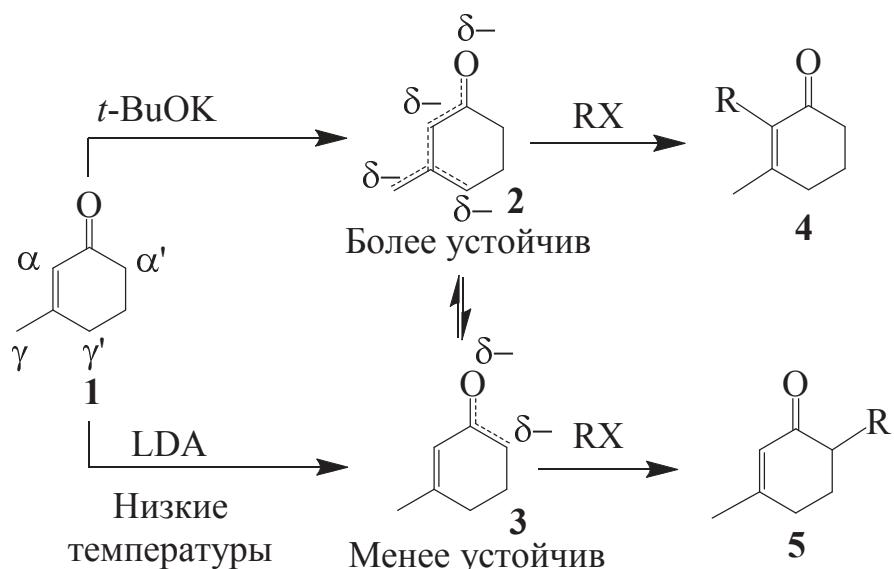
морфолина с бензилхлоридом в ацетонитриле, в результате которой с выходом 59% получен хлорид N-бензил-N-додецилморфолиния **7**. Комбинация реагентов при попытке получения бромида N-бензил-N-додецилпиперидиния с участием N-бензилпиперидина и додецилбромида, как и в описанном выше примере, оказалась неуспешной, что также находится в соответствии с изложенными выводами.

УДК 547.594.4

А.С. Орёл, асп.; В.С. Безбородов, проф., д-р хим. наук;
С.Г. Михалёнок, доц., зав. каф. органической химии, канд. хим. наук;,
Н.М. Кузьменок, доц., канд. хим. наук (БГТУ, г. Минск)

ПОДХОДЫ К АЛКИЛИРОВАНИЮ α,β -НЕНАСЫЩЕННЫХ КЕТОНОВ

Региоселективное алкилирование α,β -ненасыщенных кетонов является актуальной задачей не только с практической, но и с теоретической точек зрения. В середине прошлого века французскими исследователями во главе с Ж.-М. Конья велись активные исследования по алкилированию и ацилированию α,β -ненасыщенных кетонов [1–3], которые показали возможность проведенияmono- и поликалирования (ацилирования) в различные положения указанных енонов. В данной работе нами представлены результаты по алкилированию 3-метилциклогекс-2-енона **1**, который теоретически может реагировать по пяти различным положениям.



R= C₂H₅, CH₂CH=CH₂; X=Br, I.

С целью получения 2-замещённых циклогексенонов нами был рассмотрен ряд факторов, влияющих на направление протекания про-

цесса алкилирования. Регулируя условия, при которых из кетона образуется смесь енолятов, можно контролировать реакцию кинетическим или термодинамическим фактором. Кинетический контроль будет наблюдаться в тех случаях, когда взаимное превращение образовавшихся енолятов **2** и **3** происходит медленно. Образование менее устойчивого енолята **3** наблюдается при использовании очень сильных оснований, например, диизопропиламида лития (LDA) или трифенилметиллития. Важным фактором является температура: при низких температурах замедляется переход енолята **3** в более стабильный енолят **2**, что делает возможным алкилирование енолята **3**. Применение ионов лития также благоприятствует кинетическому контролю, в связи с тем, что данный ион обладает малым объёмом и тесно координируется с енолятом. Протонные растворители и избыток кетона применять не следует, так как они способствуют протеканию равновесных реакций **2** ⇌ **3** с последующим образованием смеси енолятов.

Из вышесказанного следует, что для получения термодинамически более стабильного енолята **2** необходимо использование более слабого основания (*трет*-бутилата калия или гидроокиси калия) при температурах близких к комнатной. Экспериментально было установлено, что в данных условиях возможно получить только 2-R-циклогекс-2-еноны. Направление атаки по атому углерода, а не кислорода определяется в соответствии с принципом ЖМКО. Получение продукта замещения в положение 2 исходного енона может быть объяснено значительно более быстрым протеканием α -алкилирования по сравнению с γ -алкилированием.

Таким образом на основании анализа литературных и экспериментальных данных сформулирован оптимальных подход к получению 2-замещённых циклогекс-2-енонов, заключающийся в использовании *трет*-бутилата калия в *трет*-бутиловом спирте при комнатной температуре и получены соответствующие производные с выходами 50-55%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Conia, J.-M. Sur l'orientation de la substitution de cétones α -éthyléniques dans quelques réactions par carbanion / J.-M. Conia, A. Le Craz // Bull. Soc. Chim. Fr. 1960. – № 7. – P. 1327–1332.
2. Conia, J.-M. Alcoylation des cétones par l'intermédiaire de l'amylate tertiaire de sodium, Cétones éthyléniques: 5^e partie. Sur l'orientation particulière dans la mono- et la polyalcoylation de quelques cyclohexène-2-ones-1 substituées-3 / J.-M. Conia, A. Le Craz // Bull. Soc. Chim. Fr. 1960. – № 11-12. – P. 1929–1934.

3. Conia, J.-M. Alcoylation des cétones par l'intermédiaire de l'amylate tertiaire de sodium. Cétones éthyléniques: 6^e partie. Sur l'orientation dans l'alcoylationde quelques cyclohexène-2-ones-1 non substituées-3 / J.-M.Conia, A. Le Craz // Bull. Soc. Chim. Fr. 1960. – № 11-12. – P. 1934–1937.

УДК547.622

А.С. Орёл, асп.; В.С. Безбородов, проф., д-р хим. наук;
С.Г. Михалёнок, доц., зав. каф.органической химии, канд. хим. наук;

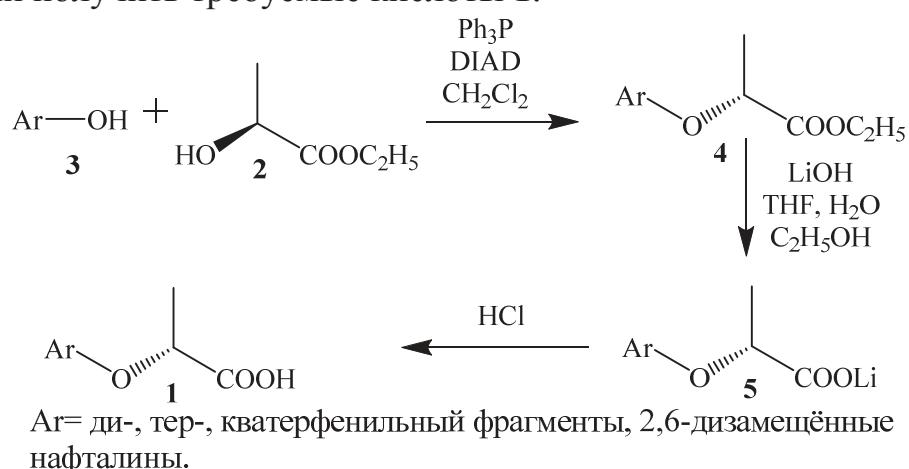
Н.М. Кузьменок, доц., канд. хим. наук (БГТУ, г. Минск)

СИНТЕЗ ХИРАЛЬНЫХ КИСЛОТ НА ОСНОВЕ

ЭТИЛ-L-ЛАКТАТА

ДЛЯ СОЗДАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Разработка принципов создания новых материалов и новых подходов к формированию композиционных систем является одной из актуальнейших фундаментальных проблем. Эффективным способом контролируемого размещения наночастиц в матрице является использование сред, обладающих ориентационным порядком и периодичностью [1]. Для достижения равномерного распределения наночастиц в объёме материала нами было предложено использовать в роли лигантов 2-арилоксипропионовые кислоты **1**. В качестве исходных соединений применяли доступный этил-L-лактат **2** и фенолы ряда ди-, тер- и кватерфенила, а также замещённые нафтолы **3**, что позволило в три стадии получить требуемые кислоты **1**.



Первой стадией предложенной схемы является получение простого эфира **4** при помощи реакции Мицунобу. Протекание данной реакции сопровождается обращением конфигурации хирального атома, но оптическая активность сохраняется. Полученный эфир **4** далее подвергали гидролизу при помощи гидроокиси лития в растворе ТГФ-