

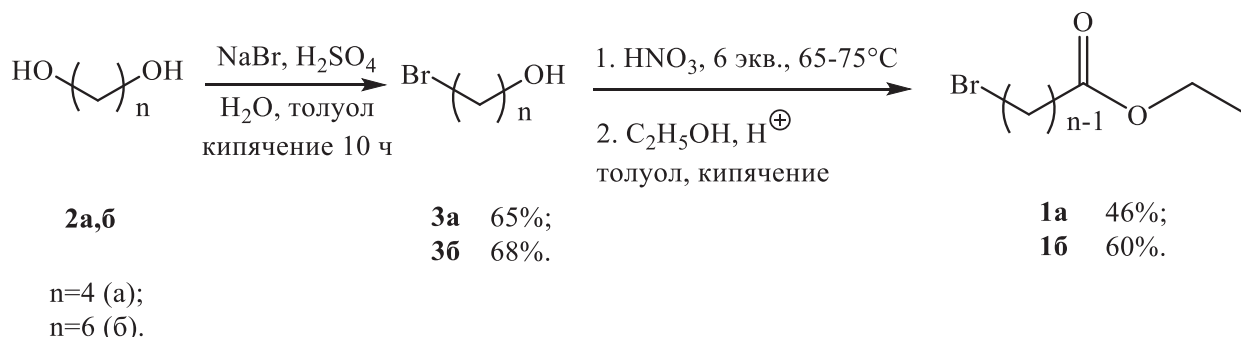
ПОЛУЧЕНИЕ ЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ω -БРОМКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Современный подход к разработке ЖК-материалов – это сложный многоступенчатый процесс, важнейшей частью которого является получение реагентов, служащих связующим звеном между полимерной матрицей и соединениями, обладающими ЖК-свойствами. Одним из интересных типов линкеров являются этиловые эфиры ω -бромкарбонновых кислот, обладающие высоким синтетическим потенциалом.

Целью данной работы являлась разработка универсального метода получения линкеров с различной длиной полиметиленовой цепи для связывания полимерной матрицы с ЖК-фрагментом.

Из современных литературных источников мы не смогли обнаружить достаточно общий метод получения сложных эфиров ω -бромкарбонновых кислот. В связи с этим мы решили разработать универсальный метод получения указанных эфиров из доступных реагентов. Мы выбрали в качестве исходных соединений доступные 1, n-диоли. Схема синтеза целевых эфиров **1** включает в себя несколько стадий: замещение одной гидроксильной группы диолов **2a, б** на бром, окисление второй гидроксильной группы и этерификация. Основная проблема синтеза возникает на первой стадии, когда необходимо провести нуклеофильное замещение только одной гидроксильной группы на галоген. Для того, чтобы обойти данную проблему мы решили провести реакцию в двухфазной системе (органический слой – толуол) при соотношении реагентов **2a, б**:NaBr:H₂SO₄ = 1:1.3:1.5. При этом толуол экстрагирует образующиеся в ходе монозамещения спирты **3a, б**, выводя их тем самым из реакционной среды.

Следующей стадией синтеза является окисление спиртов **3a, б** до соответствующих кислот. При выборе окислителя мы отказались от варианта окисления перманганатом калия, так как окисление проводят разбавленным раствором, что приводит к необходимости работы с большими объёмами жидкости (несколько литров), что в свою очередь является значительным неудобством. При выборе способа окисления мы остановились на двух вариантах: окислении по Джонсу и окислении азотной кислотой. Параллельно проведя реакции, мы осознали, что использование реагента Джонса сопряжено с трудностями при выделении карбоновой кислоты и невысокому выходу реакции (21% на две стадии). Применение азотной кислоты даёт не только больший выход (до 60% на две стадии) реакции окисления, но и возможность сократить число операций, исключив выделение кислоты. Для этого после частичной нейтрализации реакционной смеси, продукт окисления экстрагировали толуолом, а образовавшийся экстракт использовали без дополнительной очистки для проведения этерификации.



Строение всех синтезированных соединений подтверждено физическими константами, а также данными ЯМР- и ИК-спектроскопии.