

повышения качества напечатанного изделия и снижения энергозатрат рекомендуется использовать температуру 240°C.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Influence of Fused Deposition Modelling Nozzle Temperature on the Rheology and Mechanical Properties of 3D Printed  $\beta$ -Tricalcium Phosphate (TCP) / Polylactic Acid (PLA) Composite [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov> (дата доступа: 01.10.2022).

2. Yishu yan. Effects of printing conditions on properties of polycarbonate samples made by fused filament fabrication process. – Режим доступа: <https://jscholarship.library.jhu.edu/items/356b8264-bffa-410e-9a3c-f3c65de3a089> (дата доступа: 01.10.2022).

УДК 547.828

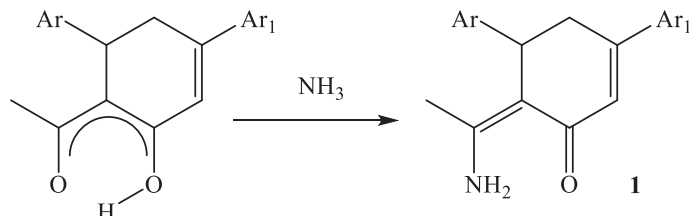
Н. М. Кузьменок, доц., канд. хим. наук;  
В. С. Безбородов, проф., д-р хим. наук;  
С. Г. Михалёнок, зав. кафедрой ОХ, канд. хим. наук;  
А. И. Савельев, зав. лабораторией ОХ;  
А. С. Орел, ассист.; Д. И. Макуценья, студ. (БГТУ, г. Минск)

#### РЕАКЦИИ 3-АРИЛ-6-АЦИЛЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОГЕКС-2-ЕНОНОВ С N-НУКЛЕОФИЛАМИ

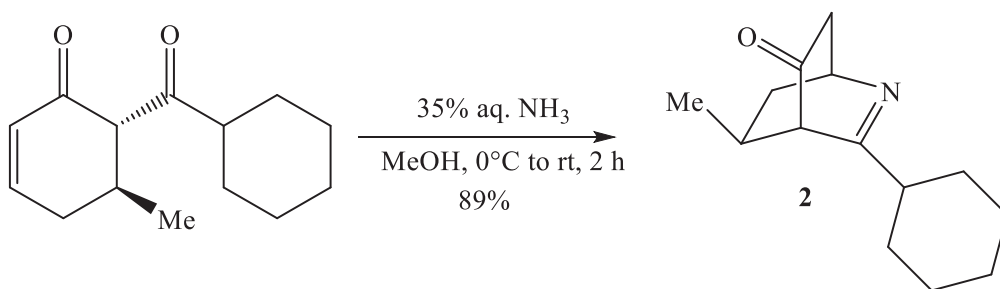
Конденсированные  $\beta$ -дикарбонильные циклогексеноны, существующие в виде равновесной смеси таутомеров, ценны для химического синтеза в качестве ключевых реакционных фрагментов молекулярной структуры, содержащих, с одной стороны, карбонильный, а с другой стороны, гидроксильный фрагменты, и поэтому выступающих как C-электрофилы в реакциях с такими нуклеофилами, как амины. Таутомерия и связанная с этим явлением двойственная реакционная способность (амбидентность) ацилзамещенных циклогексенонов вызывает интерес с точки зрения изучения возможности региоселективного протекания реакции с аммиаком, алифатическими (моноэтанолламином, этилендиамином), жирноароматическими (бензиламином), ароматическими (анилином) аминами и бифункциональными нуклеофилами [1].

Реакция 6-ацилзамещенных циклогекс-2-енонов с аммиаком изучена достаточно подробно [1]. Было установлено, что, несмотря на всестороннее варьирование условий проведения реакции традиционным способом в спирте и применения различных кислот в качестве катализаторов, авторам не удалось зафиксировать продукты реакции.

Но использование в качестве растворителя абсолютного спирта, насыщенного аммиаком (до 7 % масс.), позволило осуществить замещение внециклического кислорода с выделением соответствующего имина **1**.

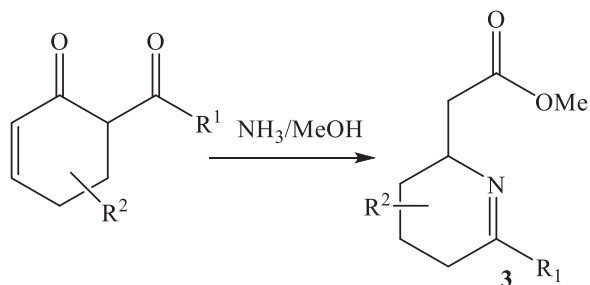


В работе [2] сообщается, что использование 35 % водного раствора аммиака в метаноле в одностадийной реакции с 5 метил-6-ацилзамещенными циклогекс-2-енонами приводит к образованию новых изохиноклидинонов **2**. Само превращение, по мнению авторов, представляет последовательность тандемных реакций аминирования по кратной связи и иминирования по ациклической карбонильной группе путем внутримолекулярной циклизации.



Обнаруженное превращение использовано как эффективный синтез алкалоида элеокарпуса (-)мирзина [2].

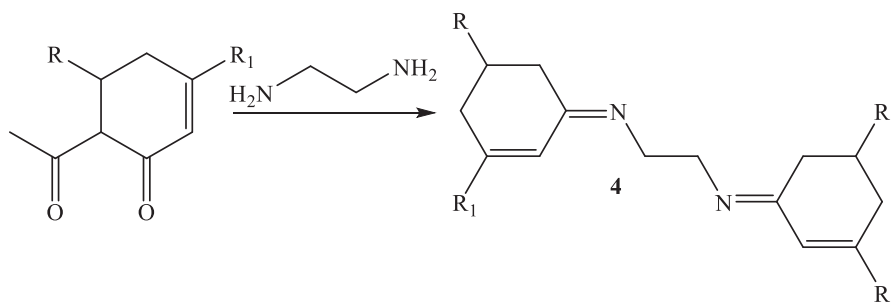
В исследовании [3] описан способ превращения 6-ацилциклогесенонов в 2,6-дизамещенные 2,3,4,5-тетрагидропиридины **3** под действием 35% водного раствора аммиака в метаноле путем тандемных реакций аминирования-иминирования-метанолиза.



Практическое применение данного способа не было изучено, однако учитывая широкое распространение пиперидинов в природе (у амфибий, насекомых, растений и др.), можно предположить их потенциал в фармацевтической промышленности.

Результаты изучения реакции 6-ацетилциклогексенонов с жирноароматическими и ароматическими аминами представлены в работе [1] на примере взаимодействия 6-ацетил 3,5-диарилзамещенных циклогекс-2-енонов с бензиламином и анилином. Реакции проводили в присутствии уксусной кислоты для активации карбонильной группы, и в обоих случаях сообщается о нуклеофильном замещении кислорода внециклической карбонильной группы.

Приступая к изучению взаимодействия 6-ацетилциклогексенонов с этилендиамином, авторы работы [4] предполагали два возможных пути реакции с участием внециклической карбонильной группы субстрата или обоих карбониллов, однако в описанных условиях реакция пошла по неожиданному пути с выделением продуктов **4**, которым на основании спектральных исследований приписана структура N1-2[3,5-дизамещенных-2-циклогекселиденамино]этил-3,5-дизамещенных-2-циклогексен-1-иминов.

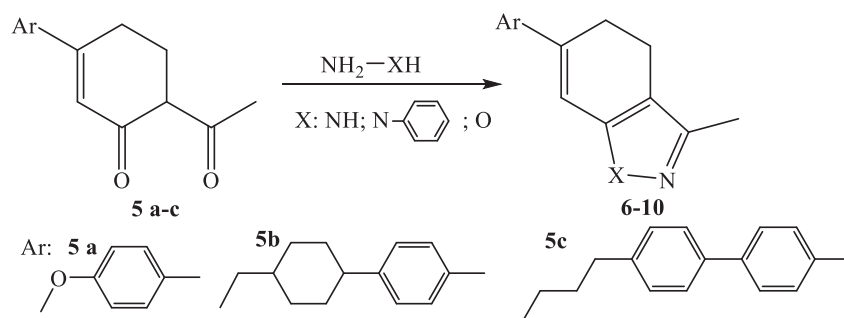


Чтобы объяснить полученные результаты было сделано предположение, что в ходе реакции с этилендиамином происходит кетонное расщепление (ретроальдовый распад) промежуточных полуаминалей, а образующийся в результате циклогексенон дает с этилендиамином выделенный бис-аддукт **4**.

Представленный анализ показывает, что реакция 6-ацетилзамещенных циклогексенонов даже с такими простыми *N*-нуклеофилами, как аммиак, не является однозначной и, в зависимости от условий может приводить к неожиданным продуктам.

Будучи *C*-диэлектрофилами, 6-ацетилзамещенные циклогекс-2-еноны могут вступать в реакции с бинуклеофильными соединениями. Это свойство  $\beta$ -дикарбонильных соединений широко используется для образования продуктов циклизации с выходом на конденсированные азотсодержащие гетероциклы. Цель настоящей работы заключалась в изучении реакции 3-арил-6-ацетилциклогекс-2-енонов **5a-c** с бифункциональными нуклеофилами общей формулы  $\text{NH}_2\text{-XH}$  (гидразином, фенилгидразином, гидроксиламином) для получения конденси-

рованных азотсодержащих гетероциклических соединений и выяснения региохимии реакции в случае несимметричных реагентов, к числу которых относятся два последних.



Проведение реакции 6-ацетилциклогекс-2-енонов **5a-c** гидразином и **5c** с фенилгидразином при кипячении в метаноле позволило получить 3-арилзамещенные 4,5-дигидро-1*H* индазолы **6-8** и *N*-фенилзамещенный индазол **9**. Следует подчеркнуть, что последний образуется в реакции с фенилгидразином в качестве единственного продукта, что указывает на региоселективное протекание реакции. Результаты синтеза представлены в таблице.

Таблица – Результаты синтеза соединений 6-10

№ соед.	Ar	X	T пл. °C	Выход, %
<b>6</b>		NH	205-206	72
<b>7</b>		NH	218-222	80
<b>8</b>		NH	201-204	74
<b>9</b>			107-110	90
<b>10</b>		O	152-156	95

Синтез 4,5-дигидробензо[*d*]изоксазола **10** был осуществлен кипячением циклогекс-2-енона **5c** с гидросиламином солянокислым в толуоле в присутствии ацетата натрия, в то время как кипячение в спирте ведет к образованию оксима по внециклической карбонильной группе.

Строение полученных новых соединений **6-10** было подтверждено при помощи ИК-, <sup>1</sup>H- и <sup>13</sup>C-ЯМР-спектроскопии

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Реакции 3,5-дизамещенных 6-ацетил-2-циклогексен-1-онов и 4,6-дизамещенных этил 2-оксо-3-циклогексен-1-карбоксилатов с ами-

нами / Е. Р. Шпербер [и др.]: монография. – Краснодар, 2006. – 159 с.

2. Cuthbertson J. D., Taylor R. J. K. A telescoped Route to 2,6-Disubstituted 2,3,4,5-Tetrahydropyridines and 2,6-syn-Disubstituted Piperidines: Total Synthesis of Grandisine G // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2013. – Vol. 52. – № 5 – P. 1490–1493.

3. Cuthbertson J. D., Godfrey A. A., Taylor R. J. K. Synthesis of isoquinuclidinones via a tandem amination/imination sequence: application to the synthesis of (-)-mearsine // *Tetrahedron Lett.* – 2011. – Vol. 52. – № 17. – P. 2024–2027.

4. Усова Е. Б., Лысенко Л. И., Крапивин Г. Д. Синтез и свойства 6-ацетил 3- и 5-фурилциклогексенонов // *Химия и технологии фурановых соединений. Ч. 1: Сб. науч. тр. / Кубан. гос. технол. ун-т.* – Краснодар. – 1997. – С. 43–49.

УДК 678.027.3:001.895

В. Г. Василевич, инж.;  
О. И. Карпович, зав. кафедрой МиК, канд. техн. наук;  
Г. А. Величко, студ. (БГТУ, г. Минск)

## **ВЯЗКОУПРУГИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ 3Д-ПЕЧАТИ ПО ТЕХНОЛОГИИ ЭКСТРУЗИИ МАТЕРИАЛОВ**

В связи с большой ролью, которую играют в настоящее время полимеры как конструкционные материалы в промышленности, строительстве, медицине, а также в связи с проблемой переработки их в изделия, изучение механических свойств полимеров в условиях, приближенных к эксплуатационным, приобретает исключительно важное значение. С учетом того, что характеристики полимеров и композиций на их основе существенно зависят от условий внешней среды, а особенно температуры, сведения о таких зависимостях необходимы. Также надо учитывать факт, что свойства материалов в изделиях, получаемых с использованием аддитивного синтеза, как правило ниже, чем у изделий, получаемых с использованием традиционных технологий.

Вязкоупругое поведение следует принимать в расчет на стадии разработки и моделирования изделий, что позволяет предсказать реакцию полимера на различные виды нагрузок и деформаций. Производители материалов для аддитивного синтеза не приводят данные о вязкоупругих характеристиках при температурах, превышающих комнатную, а исследования в литературе отсутствуют.

Цель работы – исследование влияния температуры эксплуатации на вязкоупругие характеристики материалов, используемых для