РЕФЕРАТ

Отчет 83 с, 78 рис., 3 табл., 72 источн.

3,6-ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫЕ ЦИКЛОГЕКС-2-ЕНОНЫ, СОЛИ МАННИХА, ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ, ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Проект посвящен одной из важнейших областей материаловедения и направлен на разработку методов синтеза жидкокристаллических (ЖК) соединений с широким спектром практического использования и изучение особенностей их физико-химических свойств.

В процессе выполнения данного этапа проекта было продолжено детальное изучение методов получения функционально 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов: 3-арил-6-(2-гидроксиэтил)циклогекс-2-енонов, 3-арил-6-ацетилциклогекс-2-енонов, 3-арил-6-аллилциклогекс-2-енонов 3-арил-6-карбалкоксиметилциклогек-2-сенонов, 3-арил-6-(2-цианоэтил)циклогек-2-сенонов, 3-арил-6-(2-карбалкокси-этил)циклогекс-2-енонов, других подобных им соединений, содержащих функциональные группы в 6 положении циклогекс-2-енонового фрагмента. Было показано, что также как и ранее рассмотренные другие 3,6-дизамещенные циклогекс-2-еноны, эти соединения могут быть получены конденсацией гидрохлоридов β-N,N-диметиламино-4-замещенных пропиофенонов с ацетилацетоном, 2-ацетил-γ-бутиролактоном, 2-аллилацетоуксусным эфиром, эфирами α-ацетилянтарной или α-ацетилглутаровой кислот, 2-(2-цианоэтил)ацетоуксусным эфиром в диоксане, диглиме в присутствии едкого кали или поташа и межфазного катализатора.

В процессе оптимизации условий синтеза функционально 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов было установлено, что выход их существенно зависит от соотношения реагентов, используемых оснований, катализатора, растворителя и условий протекания реакции. Более высокий выход 3-арил-6-ацетилциклогекс-2-енонов достигается при проведении реакции в диглиме в присутствии поташа и межфазного катализатора (ТЭБАХ). При более продолжительном кипячении реакционной смеси могут образовываться продукты распада и ароматизации 3-арил-6-ацетилциклогекс-2-енонов, такие как 3-арилциклогекс-2-еноны, 4-замещенные-3'-окси-4'-ацетилдифенилы. Подобная закономерность характерна и для реакции 2-ацетил-γ-бутиролактона с гидрохлоридами β-N-диметиламино-4-замещенных пропиофенонов. Однако при использовании 3–4 эквивалентов основания и увеличении времени проведения реакции до 6–7 часов конденсация протекает более полно и позволяет получать 3-арил-6-(2-оксиэтил)циклогекс-2-еноны с выходом 50–69 %. Следует отметить, что проведенные исследования показали, что кипячение 3-арил-6-ацетилциклогекс-2-енонов с иодом в органических растворителях может приводить не только к соответствующим 4-арил-2-гидроксиацетофенонам, но и к 4-арилсалициловым кислотам. Было установлено, что при кипячении 3-арил-6-

ацетилциклогекс-2-енонов с иодом в диметилсульфоксиде одновременно с ароматизацией циклогексенового фрагмента протекает галоформное окисление ацетильной группы, сопровождающееся образованием анизотропных 4-арилсалициловых кислот.

В процессе проведенных исследований были:

– научно обоснованы и детально изучены методы получения функционально 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов;

– проведена оптимизация методов получения функционально 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов.

Экспериментальные результаты подтвердили, что предлагаемый подход синтеза функционально 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов характеризуется оригинальностью и позволяет получать разнообразные субстраты, из которых в зависимости от типа заместителей, характера проводимых превращений, включая превращения циклогекс-2-енонового фрагмента, может быть получен широкий спектр анизотропных, ЖК соединений, перспективных для использования в различных областях науки и техники.

Результаты исследований могут найти применение в электронной промышленности при разработке и производстве жидкокристаллических электрооптических устройств отображения, в частности на РУП «Дисплей».

ВВЕДЕНИЕ

Химия циклических ненасыщенных кетонов продолжает оставаться одним из наиболее активно развивающихся направлений тонкого органического синтеза, поскольку данные соединения могут взаимодействовать как с нуклеофильными, так и с электрофильными реагентами. Доступность и высокая активность замещенных циклогекс-2-енонов делает их перспективными исходными соединениями для получения ряда веществ, полезных для тонкого органического синтеза, медицины и многих других областей применения. Соединения циклогекс-2-енонового ряда широко распространены в природе и обладают разнообразной биологической активностью, а наличие в их структуре нескольких функциональных групп придаёт им высокую реакционную способность. Подобные соединения интересны как с точки зрения научного интереса (разнообразие превращений), так и с позиций их практического использования.

В ходе выполнения проекта преследовалась цель разработать новые стратегии и методы получения анизотропных карбо- и гетероциклических производных на основе функциональных производных циклогекс-2-енона. Первоочередной задачей для реализации данной цели является осуществление синтеза 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов с заместителями, содержащими функциональные группы, кратную связь в 6-положении циклогекс-2-енонового фрагмента. Одной из наиболее универсальных и эффективных стратегий синтеза таких соединений является конденсация солей Манниха с соответствующими 1,3-дикарбонильными соединениями. Суть этой стратегии заключается в том, что под действием основания, как правило гидроокиси калия, из солей Манниха в кипящем диоксане генерируются α,β-ненасыщенные кетоны, которые далее претерпевают присоединение по Михаэлю, альдольно-кротоновую конденсацию, дегидратацию и, в конечном итоге, превращаются в целевые продукты. Проведённый анализ литературы показал эффективность, разработанных в ходе выполнения данного проекта, методов синтеза функционально 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов: 3-арил-6-(2-гидроксиэтил)циклогекс-2-енонов, 3-арил-6-ацетилциклогекс-2-енонов, 3-арил-6-аллилциклогекс-2-енонов 3-арил-6-карбалкоксиметилциклогекс-2-енонов, 3-арил-6-(2-цианоэтил)циклогек-2-сенонов, 3-арил-6-(2-карбалкоксиэтил)-циклогекс-2-енонов, других подобных им соединений, содержащих функциональные группы в 6 положении циклогекс-2-енонового фрагмента.