• Представиться!

• В рамках работы по проекту РНФ (Российского Научного Фонда) по созданию супрамолекулярных машин и фотоуправляемых устройств мы исследовали простейших представителей биарилиденциклопентанового ряда, в частности содержащий один незамещенный бензильный фрагмент. (Молекулярные машины, об которых идет речь, в частности, псевдоротаксановыые комплексы).

• 1

В реакцию вводился свежеприготовленный енамин. Нагревание реакционной смеси проходило в колбе с насадкой Дина-Старка (с азеотропной отгонкой) в течение 20 часов. Для очистки вещества использовалась перекристаллизация из циклогексана и спирта (наилучших вариантом оказалось использование чистого циклогексана). Вещество фотолабильно поэтому в очистке ограничились пока что только перекристаллизацией.

Физико-химические характеристики сопоставимы с литературными. Аналитическая чистота, установленная по спектру ЯМР, примерно равна 95%. Винильный протон в мультиплете с химическим сдвигом 7.40.

Мононенон – бежевое, слегка коричневатое соединение.

• II

Исследовалась возможность проведения перекрестной конденсации полученного моноенона с донорными и акцепторными альдегидами. Начнем (начали) с донорного альдегида. Реакция проводилась в щелочной среде в смеси EtOH: H₂O в соотношении примерное 7:1. Через короткое время продукт выпадает в виде грязно-желтого осадка.

В рамках нашей работы мы доказали принципиальную возможность проведения перекрестной конденсации, задача оптимизации методики не стояла.

Физико-химические характеристики сопоставимы с литературными. Сняты спектры 1Н и 13С.

Из-за неполного сопряжения в системе (несмотря на то, что структура плоская) винильные протоны имеют один и тот же химический сдвиг. (Показать на тот мультиплет, в котором они сидят.) Мультиплет с химическим сдвигом 7.58.

• III

Затем исследовалась возможность протекания перекрестной конденсации с акцепторным альдегидом. Как и в предыдущем случае реакция проводилась в щелочной среде в смеси EtOH: H₂O в соотношении примерно 7:1. Продукт быстро выпадает в виде оранжевато-желтого осадка.

(Низкие выходы, причем примерно одинаковые значения выходов, возможно говорят о том, что моноенон в используемых условиях претерпевает поликонденсацию).

Физико-химические характеристики сопоставимы с литературными. Здесь стоит отметить, что в протонном спектре винильные протоны разделяются: винильные протон при пиридине идет синглетом с химическим сдвигом 7.57, а второй винильный протон идет в мультиплете с химическим сдвигом примерно 7.54.

IV

В качестве вывода стоит сказать, что были получены индивидуальные, хроматографически чистые вещества. Сейчас находимся в процессе получения полного набора спектральных характеристик. Успешно синтезирован набор несимметричных биарилиденов. Впоследствие ставиться задача получить полный набор (?) несимметричных биарилиденов циклопентанонового ряда.

V

В рамках курсового проекта выполнялась работа над соединениями нового класса, обладающих пара-стериловым остовом сопряжения. Стоит заметить, что публикация соединений этого класса производилась лишь однажды. Реакция проводилась при нагревании с насадкой Дина-Старка в течение 15 часов. В результате получается черная густая смолообразная масса. Выделение вещества из этой массы производилось флэш-хроматографией с элюентом этилацетат - петролейный эфир. Выделены ярко-желтые кристаллы продукта. Выход у нас: 34.89%, выход в методике: 39%. Видимо это говорит о том, что различные побочные процессы конденсации протекают при используемых условиях, это не связано с косячностью моих рук при выделении.

Физико-химические характеристики сопоставимы с представленными в той публикации. Соединение охарактеризовано по спектрам 1H, 13C. Производились попытки ввести полученный диенон в реакции перекрестной конденсации с альдегидами как донорной, так и акцепторной природы, все окончились неудачно. Видимо неудачность этих попыток говорит о том, что структура устойчива. Несмотря на наличие 2 активных центров, попытки введения этого диенона в реакцию конденсации приводят либо к осмолению реакционной массы, либо к выделению исходных реагентов.

На случай вопроса, почему работа идет с простыми моделями, сказать, что идет отработка схемы получения несимметричных диенонов.

Биарилидены используются как индикаторы на на металлы (добавить металл и посветить) – фотоуправляемые машины. Диеноны с пара-стериловым остовом в публикации исследовались на наличие противораковой, противоопухолевой активности.