

УДК 547.595.3

В. С. Безбородов¹, С. Г. Михалёнок¹, Н. М. Кузьменок¹, В. И. Лапаник², Г. М. Сосновский²

**ПОЛУПРОДУКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
И АНИЗОТРОПНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

¹Белорусский государственный технологический университет,
ул. Свердлова, д. 13а, 220006 Минск, Белоруссия. E-mail: v_bezborodov@yahoo.com

²Институт прикладных физических проблем,
ул. Курчатова, д. 7, 220108 Минск

Рассмотрены полупродукты получения различных анизотропных и жидкокристаллических соединений и материалов. Показано, что хиральные и нехиральные нематические, смектические мезоморфные и анизотропные соединения могут быть получены превращениями соответствующих 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов, транс-2,5-дизамещенных циклогексанонов, 3,5-дизамещенных 2-изоксазолинов, замещенных циклогекс-2-енонил 2-изоксазолинов и замещенных непредельных эпоксикетонов.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, анизотропные соединения, полупродукты получения жидких кристаллов и анизотропных соединений.

V. S. Bezborodov¹, S. G. Mikhalyonok¹, N. M. Kuz'menok¹, V. I. Lapanik², G. M. Sasnouski²

**INTERMEDIATES FOR PREPARATION OF LIQUID-CRYSTALLINE
AND ANISOTROPIC MATERIALS**

¹Belarusian State Technological University,
Sverdlova Str., 13a, 220006 Minsk. E-mail: v_bezborodov@yahoo.com

²Institute of Applied Physics Problems, Belarusian State University,
Kurchatov Str., 7, 220108 Minsk

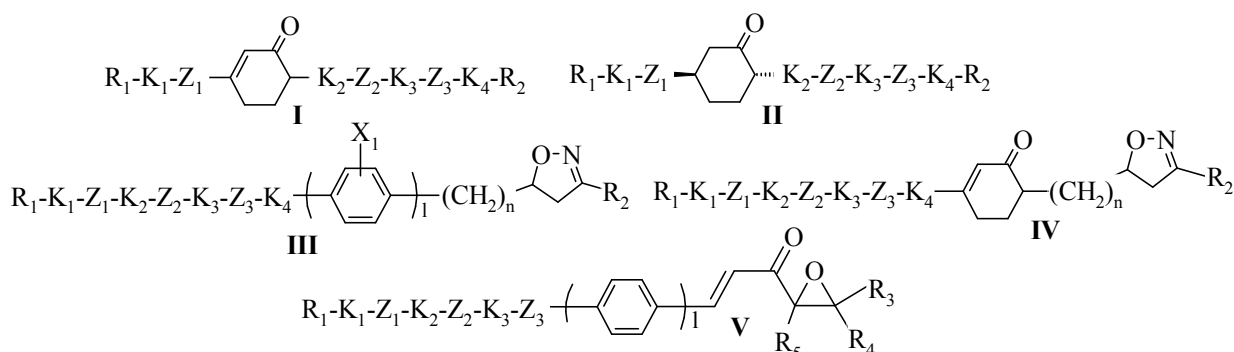
Intermediates for the preparation of various anisotropic and liquid-crystalline compounds and materials are described. Both chiral and nonchiral nematic, smectic mesomorphic and anisotropic compounds can be prepared by the transformations of the corresponding 3,6-disubstituted cyclohex-2-enones, trans-2,5-disubstituted cyclohexanones, 3,5-disubstituted 2-isoxazolines, substituted cyclohex-2-enonyl 2-isoxazolines and substituted unsaturated epoxyketone extract.

Key words: liquid crystals; anisotropic compounds, intermediates for liquid crystals and anisotropic compounds.

Введение

Нами было показано [1], что 3,6-дизамещенные циклогекс-2-еноны являются перспективными полупродуктами получения разнообразных жидкокристаллических (ЖК) соединений, которые в настоящее время широко используются при производстве электрооптических устройств отображения информации: индикаторов, ЖК-панелей, мониторов и экранов [2–10]. В статье

мы проводим анализ и показываем, как хиральные и нехиральные нематические, смектические мезоморфные и анизотропные соединения могут быть получены превращениями соответствующих 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов (**I**), *транс*-2,5-дизамещенных циклогексанонов (**II**), 3,5-дизамещенных 2-изоксазолинов (**III**), замещенных циклогекс-2-енонил 2-изоксазолинов (**IV**) и замещенных непредельных эпоксикетонов (**V**) (рис. 1).



$R_{1,2}$ = алкильный или алкоксильный фрагменты, F, Cl, CN, CF_3 , OCF_3 или хиральный фрагмент; K_{1-4} = связь или бензольное, циклогексановое, или циклогексеновое кольца; $n = 0-5$; Z_{1-3} = связь или CH_2CH_2 , или другие мостиковые фрагменты; $l = 0$ or 1 ; R_{3-5} = H или алкильный, или арильный фрагменты

Рис. 1. Полупродукты получения жидкокристаллических и анизотропных материалов

Эксперимент

Чистоту и структуру исследованных жидкокристаллических соединений подтверждали данными элементного анализа, хромато-масс спектрометрией (хромато-масс спектрометр – HP 5972 MSD). Спектры 1H растворов веществ в $CDCl_3$ записывали на спектрометре Bruker AVANCE (400 МГц), внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан. Температуры фазовых переходов определяли с помощью нагревательного столика, соединенного с поляризационным микроскопом.

3,6-Дизамещенные циклогекс-2-еноны (**I**), *транс*-2,5-дизамещенные циклогексаноны (**II**), 3,5-дизамещенные 2-изоксазолины (**III**), замещенные циклогекс-2-енонил 2-изоксазолины (**IV**) и замещенные непредельные эпоксикетоны (**V**) и их производные получали согласно опубликованным [1, 11–29] и приведенным ниже методам.

6-Аллил-3-[4-(*транс*-4-этилциклогексил)фенил]циклогекс-2-енон (**I**).

Смесь 0,1 моль гидрохлорида 3-(*N,N*-диметиламино)-1-[4-(*транс*-4-этилциклогексил)фенил]пропан-1-она, 0,11 моль 2-аллилацето-уксусного эфира и 0,25 моль едкого кали нагревали в 100 мл диоксана в колбе с обратным холодильником в течение 2,5 ч при температуре 94 °С. Реакционную смесь охлаждали, подкисляли 5%-ным раствором серной кислоты до pH = 5–6. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, кристаллизовали из этилацетата. Выход 80%. Т.пл 76,4–77,9 °С. 1H ЯМР спектр (δ , $CDCl_3$): 7,47 (2H, д, $J = 7,9$ Гц, $H_{\text{фенил-орто к енону}}$); 7,25 (2H, д, $J = 7,9$ Гц, $H_{\text{фенил-орто к циклогексилу}}$); 6,42 (1H, с, $H_{\text{енон-2}}$); 5,82 (1H, м, $CH = CH_2$); 5,13–5,05 (2H, м, $CH_2 = CH$); 2,90–2,68 (2H, м, $H_{\text{енон-4}}$); 2,50 (1H, т, $J = 12,3$ Гц, $H_{\text{СУ-1}}$); 2,40 (1H, м, $H_{\text{енон-6}}$); 2,28–2,12 (2H, м, $CH_{2\text{аллил}}$); 1,94–1,82 (6H, м, $H_{\text{енон-5}}$, $H_{\text{СУ-2,6}}$); 1,52–1,06 (7H, м, CH_3CH_2 , $H_{\text{СУ-3,4,5}}$); 0,91 (3H, т, $J = 7,2$ Гц, CH_3CH_2).

3-[4-(транс-4-пентилциклогексил)фенил]-6-(4-метоксифенил)циклогекс-2-енон (I).

Смесь 0,1 моль гидрохлорида 1-[4-(транс-4-пентилциклогексил)фенил]-3-(*N,N*-диметиламино)пропан-1-она, 0,11 моль 4-метоксибензилметилкетона и 0,25 моль едкого кали нагревали в 100 мл диоксана в колбе с обратным холодильником в течение 2,5 ч при температуре 94 °С. Реакционную смесь охлаждали, подкисляли 5%-ным раствором серной кислоты до pH = 5–6. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, кристаллизовали из этилацетата. Выход 82,5 %. Кр 116 °С См В 134 °С См А 173 °С Нф 224 °С Иф. ¹Н ЯМР-спектр (CDCl₃, δ): 7,34 (2H, д, *J* = 8,5 Гц, Н-мета к ОСН₃); 7,27 (2H, д, *J* = 8,5 Гц, Н-мета к циклогексил); 7,14 (2H, д, *J* = 8,5 Гц, Н-орто к циклогексил); 6,94 (2H, д, *J* = 8,5 Гц, Н-орто к ОСН₃); 6,58 (1H, с, Н-2); 3,87 (3H, с, ОСН₃); 3,63 (1H, дд, = 4,9 Гц, = 11,3 Гц, Н-6); 2,89 (2H, т, *J* = 5,7 Гц, Н-4); 2,51 (1H, тт, = 12,3 Гц, = 2,8 Гц, Н_{Сγ}-1); 2,46–2,28 (2H, м, Н-5); 1,94–1,82 (4H, м, Н_{Сγ}-2,6); 1,52–0,97 (11H, м, (СН₂)₃, Н_{Сγ}-3, 4, 5); 0,91 (3H, т, *J* = 7,2 Гц, СН₃)

транс-2-(транс-4-Пропилциклогексил)-5-(4-фторфенил)циклогексанон (II).

3-(транс-4-Пропилциклогексил)-6-(4-фторфенил)циклогекс-2-ен-1-он (0,01 моль), 0,5 г КОН в 150 мл ТГФ гидрировали при энергичном перемешивании при комнатной температуре в присутствии 1,0 г 10 % Pd/C. Остаток, полученный после отделения катализатора и удаления растворителя, кристаллизовали из изопропилового спирта. Выход 82 %. Т.пл. 107 °С. MS (70 eV) m/z (%): 316 (M⁺, 51); 272 (90), 191 (15), 179 (15), 164 (5), 148 (25), 135 (40), 122 (90), 109 (95), 95 (25), 81 (25), 67 (30), 55 (35), 41 (50), 29 (10).

1-Фтор-2-(4-фторфенил)-5-(транс-4-пропилциклогексил)циклогекс-1-ен (9a).

а). К раствору транс-2-(транс-4-пропилциклогексил)-5-(4-фторфенил)циклогексанон (20 ммоль) в 100 мл бензола добавляли 4,8 г (30 ммоль) диэтиламинотрифторида серы – (C₂H₅)₂N SF₃. Реакционную смесь кипятили 10 часов, охлаждали, промывали водным раствором КОН, водой, сушили безводным сульфатом магния. Остаток, полученный после отгонки бензола, растворяли в гексане, фильтровали через слой окиси алюминия для удаления окрашенных примесей.

б). Продукт, полученный после отгонки гексана, смешивали с 75 мл этиленгликоля и 1 г КОН. Реакционную смесь кипятили при переме-

шивании 8–10 часов, охлаждали, разбавляли водой. Органический слой экстрагировали гексаном, промывали разбавленной соляной кислотой, водой, сушили безводным сульфатом магния и фильтровали через слой окиси алюминия. Остаток, полученный после удаления растворителя, кристаллизовали из изопропилового спирта. Выход 25 %. Т.пл. 33 °С. MS (70 eV) m/z (%): 318 (M⁺, 51); 192 (15), 175 (20), 166 (100), 151 (25), 133 (25), 109 (45), 95 (10), 81 (17), 67 (21), 55 (25), 41 (50), 29 (12). Чистота (ГХ) > 98 %.

4''-Метокси-4-(транс-4-пентилциклогексил)-3'-хлор-*n*-терфенил.

Смесь 0,01 моль 3-[4-(транс-4-пентилциклогексил)фенил]-6-(4-метоксифенил)циклогекс-2-енона, 0,02 моль хлорида фосфора (V) в 50 мл бензола кипятили в течение восьми часов в колбе с обратным холодильником. После охлаждения органический слой экстрагировали дихлорметаном (3×20 мл), промыли 1н. раствором гидроксида натрия до pH = 7, водой. Органический слой сушили безводным сульфатом натрия. Остаток, полученный после отгонки растворителя, кристаллизовали из этилацетата. Выход 61 %. Кр 90,3 °С Нф 273 °С Иф. ¹Н ЯМР-спектр (CDCl₃, δ): 7,68 (1H, д, *J* = 1,5 Гц, Н-2'); 7,54 (2H, д, *J* = 8,2 Гц, Н-2'', 6''); 7,51 (1H, дд, = 8,2 Гц, = 1,5 Гц, Н-6'); 7,44 (2H, д, *J* = 8,7 Гц, Н-2, 6); 7,34 (1H, д, *J* = 8,2 Гц, Н-5'); 7,31 (2H, д, *J* = 7,9 Гц, Н-3, 5); 6,98 (2H, д, *J* = 8,7 Гц, Н-3'', 5''); 3,87 (3H, с, ОСН₃); 2,52 (1H, тт, = 12,0 Гц, = 3,8 Гц, Н-1'''); 1,94–1,82 (4H, м, Н-2''', 6'''); 1,52–0,97 (11H, м, (СН₂)₃, Н-3''', 4''', 5'''); 0,91 (3H, т, *J* = 7,2 Гц, СН₃).

5-4-Децил-3''-метил-4''''-(1-метилгептил-окси)кватерфенил (38m)

а). К раствору 6-(4-метоксифенил)-3-(4-децилдифенил)циклогекс-2-енона (33 ммоль) в 80 мл ТГФ добавляли при перемешивании эфирный раствор (66 ммоль) метилмагнийиодида. Реакционную смесь перемешивали при 35 °С три часа и оставляли на ночь 4-Децил-3''-метил-4''''-метоксикватерфенил, полученный после обработки реакционной смеси и удаления растворителя, кристаллизовали из этилацетата. Выход 64 %. ¹Н NMR (δ, ppm, CDCl₃) 0,81–0,84 (3H, м, СН₃СН₂-); 1,12–1,48 (12H, м); 1,50–1,60 (4H, м), 2,32 (3H, с, СН₃-фенил), 2,59 (2H, тт, -СН₂СН₂-фенил), 3,80 (1H, м, ОСН₃), 6,92 (2H, д, аром), 7,16–7,27 (4H, м, аром), 7,38–7,48 (4H, м, аром), 7,62–7,68 (5H, м, аром).

б). Реакционную смесь 4-децил-3''-метил-4'''-метоксикватерфенила (15,3 ммоль), 100 мл уксусной кислоты и 5 мл 59 % йодистоводородной кислоты кипятили 15 часов, охлаждали, разбавляли водой. Органический слой экстрагировали хлористым метиленом, промывали раствором бисульфита натрия, водой, сушили безводным сульфатом магния. 4-Децил-3''-метил-4'''-оксикватерфенил, полученный после отгонки растворителя, кристаллизовали из толуола и использовали без тщательной очистки в последующей реакции. Выход 69 %. $^1\text{H NMR}$ (δ , ppm, CDCl_3), 0,80 (3H, т, CH_3CH_2 -), 1,08–1,39 (14H, м), 1,47–1,63 (2H, м, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Ph}$), 2,34 (3H, с, CH_3 -фенил), 2,62 (2H, т, $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ -фенил), 6,90 (2H, м, аром), 7,14–7,41 (5H, м, аром), 7,51–7,69 (4H, м, аром), 7,62–7,70 (5H, д, аром).

в). К смеси (4,5 ммоль) 4-децил-3''-метил-4'''-оксикватерфенила, (6,0 ммоль) *R*-2-октанола, (6,0 ммоль) трифенилфосфина в 25 мл ТГФ добавили при температуре 5 °С (5,5 ммоль) диизопропилазодикарбоксилата. Реакционную смесь оставляли при комнатной температуре на ночь. Остаток, полученный после отгонки растворителя, хроматографировали на колонке с силикагелем, элюент – гексан : этилацетат (50:1). Выделенный продукт кристаллизовали из ацетона. Выход 74 %. Т.пл. 47,6 °С. $^1\text{H NMR}$ (δ , ppm, CDCl_3), 0,79–0,83 (6H, м, 2CH_3), 1,10–1,50 (4H, м), 1,50–1,60 (25H, м), 2,30 (3H, с, CH_3 -фенил), 2,57 (2H, т, $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ -фенил), 4,31 (1H, м, $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_{13})\text{CH-O}$), 6,84 (2H, д, аром), 7,16–7,24 (4H, м, аром), 7,41–7,51 (4H, м, аром), 7,60–7,66 (5H, м, аром).

Оксим 3-[4-(транс-4-этилциклогексил)фенил]-6-аллилциклогекс-2-енона (41).

В 10 мл изопропилового спирта растворяли 2 г 6-аллил-3-[4-(транс-4-этилциклогексил) фенил]циклогекс-2-енона, 0,5 г гидрохлорида гидроксиламина и 1,5 г ацетата натрия. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником три часа, охлаждали, добавляли 100 мл воды. Продукт отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из изопропилового спирта. Выход 90 %. $^1\text{H ЯМР}$ спектр (δ , CDCl_3): 7,50 (1H, д, $J=7,9$ Гц, $\text{H}_{\text{фенил-орто к оксиму енона, Z-изомер}}$); 7,45 (1H, д, $J=7,9$ Гц, $\text{H}_{\text{фенил-орто к оксиму енона, E-изомер}}$); 7,25 (1H, с, $\text{C}=\text{CH}_{\text{оксим, Z-изомер}}$); 7,21 (2H, д, $J=7,9$ Гц, $\text{H}_{\text{фенил-орто к циклогексилу}}$); 6,55 (1H, с, $\text{C}=\text{CH}_{\text{оксим, E-изомер}}$); 5,87 (1H, м, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 5,13–5,05 (2H, м, $\text{CH}_2=\text{CH}$);

2,70–2,40 (4H, м, $\text{H}_{\text{сy-1}}$, $\text{H}_{\text{оксим-4,6}}$); 2,30–2,05 (2H, м, $\text{CH}_{2\text{аллил}}$); 1,94–1,82 (6H, м, $\text{H}_{\text{оксим-5, H}_{\text{сy-2,6}}$); 1,52–1,06 (7H, м, CH_3CH_2 , $\text{H}_{\text{сy-3,4,5}}$); 0,91 (3H, т, $J=7,2$ Гц, CH_3CH_2).

3-(6-{3-[4-(транс-4-этилциклогексил) фенил]циклогекс-2-енонил})метил-5-метил- Δ^2 -изоксазолин (IV).

К раствору 2,73 г ацетальдоксима в 5 мл CH_2Cl_2 в течение двух часов прибавляли 6,54 г хлорсукцинимид в 80 мл CH_2Cl_2 . Выдерживали реакционную смесь до исчезновения окраски, затем добавляли 5 г 6-аллил-3-[4-(транс-4-этилциклогексил)фенил]циклогекс-2-енона и в течение 2 ч прибавляли в 5,25 г триэтиламина в 20 мл CH_2Cl_2 . Реакционную смесь выдерживали 24 ч, промывали 5 % HCl , водой до нейтральной среды, сушили безводным Na_2SO_4 . Продукт, полученный после отгонки растворителя, кристаллизовали из изопропилового спирта. Выход 80 %. $^1\text{H ЯМР}$ спектр (δ , CDCl_3): 7,47 (2H, д, $J=7,93$ Гц, $\text{H}_{\text{фенил-орто к енон}}$); 7,25 (2H, д, $J=7,93$ Гц, $\text{H}_{\text{фенил-орто к циклогексилу}}$); 6,41 (1H, с, $\text{H}_{\text{енон-2}}$); 4,83 (0,5H, м, $\text{H}_{\text{изокс.-5, диастереомер 1}}$); 4,73 (0,5H, м, $\text{H}_{\text{изокс.-5, диастереомер 2}}$); 3,08 (1H, м, $\text{H}_{\text{изокс.-4}}$); 2,90–2,75 (2H, м, $\text{H}_{\text{изокс.-4, H}_{\text{енон-4}}$); 2,72–2,35 (3H, м, $\text{H}_{\text{енон-4, H}_{\text{сy-1, H}_{\text{енон-6}}$); 2,20 (1H, м, $\text{енон-CH}_2\text{-изокс.}$); 2,00 (3H, с, $\text{CH}_3\text{-изокс.}$); 1,94–1,82 (6H, м, $\text{H}_{\text{енон-5, H}_{\text{сy-2,6}}$); 1,70 (1H, м, $\text{енон-CH}_2\text{-изокс.}$); 1,52–1,06 (7H, м, $\text{CH}_2\text{, H}_{\text{сy-3,4,5}}$); 0,91 (3H, т, $J=7,2$ Гц, CH_3).

2-(Иодметил)-6-[4-(транс-4-этилциклогексил)фенил]-2,3-дигидробензофуран (39).

2 г 6-Аллил-3-[4-(транс-4-этилциклогексил) фенил]циклогекс-2-енона, 1,7 г иода в 10 мл изопропилового спирта кипятили с обратным холодильником два часа, охлаждали, разбавляли 100 мл воды. Продукт отфильтровывали, промывали холодной водой и кристаллизовали из изопропилового спирта. Выход 90 %. Разлагается при плавлении. $^1\text{H ЯМР}$ спектр (δ , CDCl_3): 7,47 (2H, д, $J=7,7$ Гц, $\text{H}_{\text{фенил-орто к 2,3-дигидробензофурану}}$); 7,25 (2H, д, $J=7,9$ Гц, $\text{H}_{\text{фенил-орто к циклогексилу}}$); 7,18 (1H, д, $J=7,4$ Гц, $\text{H}_{2,3\text{-дигидробензофуран-5}}$); 7,09 (1H, д, $J=7,4$ Гц, $\text{H}_{2,3\text{-дигидробензофуран-4}}$); 7,00 (1H, с, $\text{H}_{2,3\text{-дигидробензофуран-7}}$); 4,92 (1H, квинт., $J=5,1$ Гц, $\text{H}_{2,3\text{-дигидробензофуран-2}}$); 3,30–3,50 (3H, м, $\text{H}_{2,3\text{-дигидробензофуран-3, CH}_2\text{I}}$); 3,06 (1H, дд, $J=9,7$ Гц, $J=6,1$ Гц, $\text{H}_{2,3\text{-дигидробензофуран-3}}$); 2,50 (1H, т, $J=12,3$ Гц, $\text{H}_{\text{сy-1}}$); 1,94–1,82 (4H, м, $\text{H}_{\text{сy-2,6}}$); 1,52–1,06 (7H, м, CH_3CH_2 , $\text{H}_{\text{сy-3,4,5}}$); 0,91 (3H, т, $J=7,2$ Гц, CH_3CH_2).

2-Метил-6-[4-(транс-4-этилциклогексил)фенил]бензофуран (40).

1,5 г 2-(Иодметил)-6-[4-(транс-4-этилциклогексил)фенил]-2,3-дигидробензофурана, 1 г КОН в 10 мл изопропилового спирта кипятили с обратным холодильником в течение часа, охлаждали, разбавляли 50 мл воды. Продукт отфильтровывали, промывали холодной водой и кристаллизовали из изопропилового спирта. Выход 95 %. Т.пл 113,8–115,8 °С. ¹H ЯМР спектр (δ, CDCl₃): 7,61 (1H, с, Н_{бензофуран-7}); 7,54 (2H, д, J = 7,9 Гц, Н_{фенил-орто к бензофурану}); 7,47 (1H, д, J = 7,9 Гц, Н_{бензофуран-4}); 7,41 (1H, д, J = 7,9 Гц, Н_{бензофуран-5}); 7,28 (2H, д, J = 7,9 Гц, Н_{фенил-орто к циклогексилу}); 6,38 (1H, с, Н_{бензофуран-3}); 2,51 (1H, т, J = 12,3 Гц, Н_{су-1}); 2,46 (3H, с, СН₃-бензофуран); 1,94–1,82 (4H, м, Н_{су-2,6}); 1,52–1,06 (7H, м, СН₃СН₂, Н_{су-3,4,5}); 0,91 (3H, т, J = 7,2 Гц, СН₃СН₂).

Результаты и их обсуждение

Проведенный анализ условий получения циклогекс-2-енонов показал, что мезоморфные 3,6-дизамещенные циклогекс-2-еноны (I) (рис. 2) с различной комбинацией циклических, мостиковых,

концевых и боковых заместителей могут быть получены с 60–80 % выходом конденсацией соответствующих солей Манниха или 2-галогенэтиларил(алкил) кетонов с 2-замещенными ацетоуксусными эфирами, 4-замещенными метилбензилкетонами, β-дикарбонильными соединениями в присутствии гидроокиси калия в кипящем диоксане или диглиме [1, 11–13]. Последующее каталитическое гидрирование циклогекс-2-енонов (I) в присутствии 5 % или 10 % палладия на угле и гидроокиси калия в изопропаноле или смеси изопропанол и тетрагидрофурана приводит к соответствующим транс-2,5-дизамещенным циклогексанонам (II) с выходом 70–80 % [14].

3,5-Дизамещенные 2-изоксазолины (III, IV) синтезировали взаимодействием соответствующих оксимов с 1-алкенами, замещенными стиrolами или другими ненасыщенными соединениями в присутствии N-хлорсукцинимиды и триэтиламина (рис. 3) [15].

Замещенные непредельные эпоксикетоны (V) получали эпоксидированием 4-замещенных 3-бутен-2-онов со щелочной перекисью водорода и затем взаимодействием 4-замещенных 3,4-эпоксибутанонов с соответствующими альдегидами (рис. 4) [16–18].

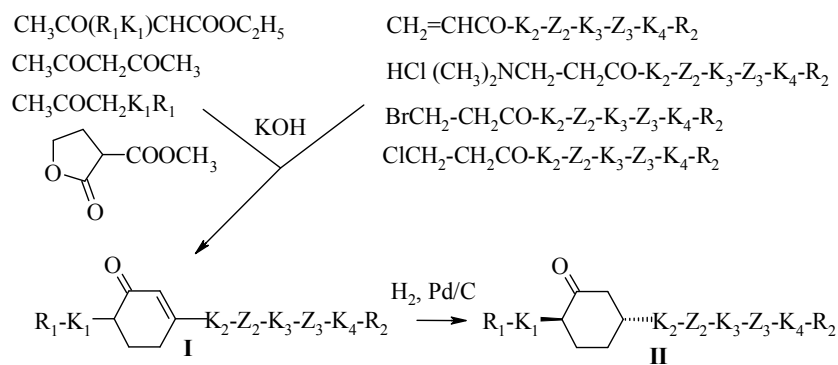


Рис. 2. Получение 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов (I) и транс-2,5-дизамещенных циклогексанонов (II)

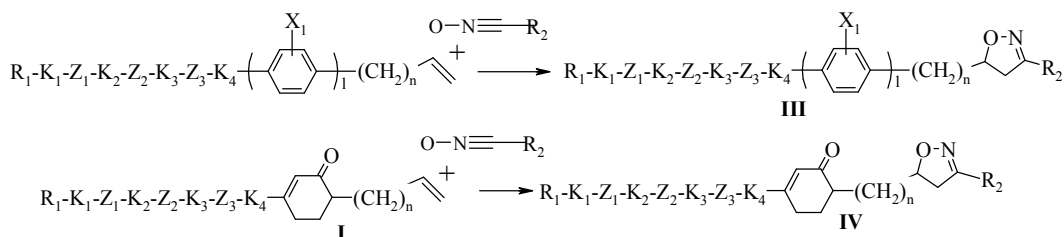


Рис. 3. Получение 2,5-дизамещенных 2-изоксазолинов (III, IV)

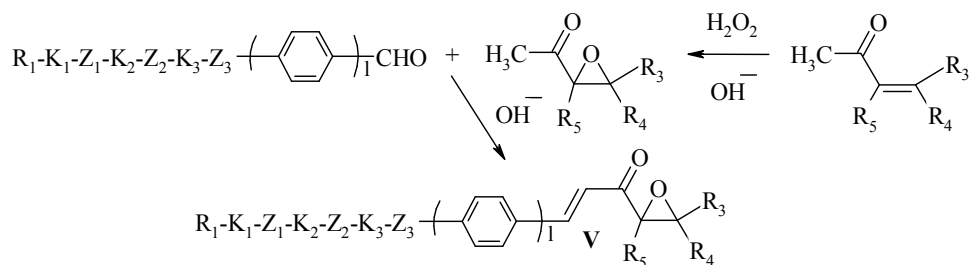


Рис. 4. Получение замещенных непредельных эпоксикетонов (V)

В процессе проведенных исследований было установлено, что доступность и многообразие исходных реагентов, высокие выходы продуктов реакций, возможность модификации циклогексенового, циклогексанонового, изоксазолинового, эпоксикетонного фрагментов различными реагентами позволяют целенаправленно проводить синтез анизотропных материалов с желаемой комбинацией алкильных, циклических, мостиковых фрагментов; необходимым количеством и положением атомов галогенов, гидроксидных, других функциональных или полярных групп в центральной и концевой частях молекул. Целенаправленный синтез 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов (I), *транс*-2,5-дизамещенных циклогексанонов (II), 3,5-дизамещенных 2-изоксазолинов (III, IV) и последующие их превращения открывают путь к получению новых жидкокристаллических соединений и материалов на их основе, обладающих низкой температурой образования, широким температурным интервалом существования нематической или смектической A, C-фаз; высоким значением положительной или

отрицательной диэлектрической анизотропии, различными значениями оптической анизотропии, малой вязкостью нематической фазы, оптимальными электрооптическими и динамическими параметрами, необходимыми для создания высококачественных электрооптических устройств отображения информации.

Было показано [18], что восстановление изоксазолинового фрагмента (III, IV), раскрытие оксиранового (V) цикла водой в кислой среде, галогенводородными кислотами, вторичными аминами открывают доступ к соответствующим α-диолам, галогенгидридам или аминспиртам, при этом последние могут быть переведены в водорастворимую форму в виде солей с минеральными кислотами. Субстраты (V) могут быть включены в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения с диазосоединениями, нитрилоксидами, нитриллидами, замещенными азидами по активированной двойной связи. Это позволяет дополнительно генерировать ароматический цикл или вводить функциональные группы в α- или β-положения кратной связи – трансформация (V) → (VI) (рис. 5).

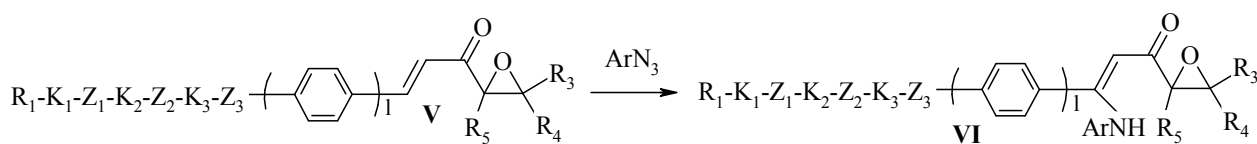


Рис. 5. Модификация замещенных непредельных эпоксикетонов (V)

Из множества синтезированных 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов (I), *транс*-2,5-дизамещенных циклогексанонов (II) и их производных несомненный практический интерес представляют:

A. Дизамещенные циклогексены, фторциклогексены (рис. 6, табл. 1, 2), характеризующиеся малыми значениями оптической анизотропии и вязкости, низкой температурой образования нематической фазы [19].

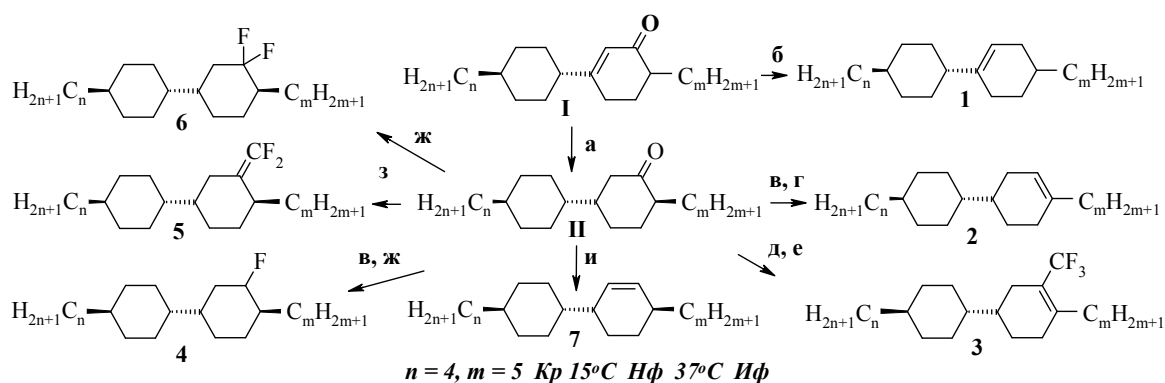


Рис. 6. Получение замещенных циклогексенов, фторциклогексенов (1–7):

a – H₂, Pd/C, KOH, изопропанол; **б** – NH₂NH₂, KOH; **в** – NaBH₄, изопропанол; **з** – H₂O;
д – CF₃Si(CH₃)₃, Bu^tOK, HCl; **е** – H₂O; **ж** – (H₅C₂)₂N SF₃ (DAST); **з** – CBr₂F₂; **и** – NH₂NHTs, BuLi

Таблица 1. Температуры фазовых переходов циклогексенов (8а–г)

№	R	Y ₁	Y ₂	X	Температуры фазовых переходов, °С				
					Кр		Нф		Иф
а	H ₇ C ₃	H	H	F	•	27	•	78	•
б	H ₉ C ₄	H	F	F	•	<0	•	59	•
в	H ₉ C ₄	F	H	OCH ₃	•	<0	•	90	•
г	H ₁₁ C ₅	H	H	F	•	25	•	72	•

Таблица 2. Температуры фазовых переходов фторциклогексенов (9а–г)

№	R	Y	Температуры фазовых переходов, °С				
			Кр		Нф		Иф
а	H ₇ C ₃	F	•	33	•	122	•
б	H ₇ C ₃	OCH ₃	•	56	•	188	•
в	H ₁₁ C ₅	F	•	34	•	129	•
г	H ₁₁ C ₅	OCH ₃	•	54	•	188	•

Б. Замещенные дифенилы, терфенилы и кватерфенилы (рис. 7), которые с высоким выходом (70–80 %) образуются в одну

стадию из соответствующих 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов (I) [20].

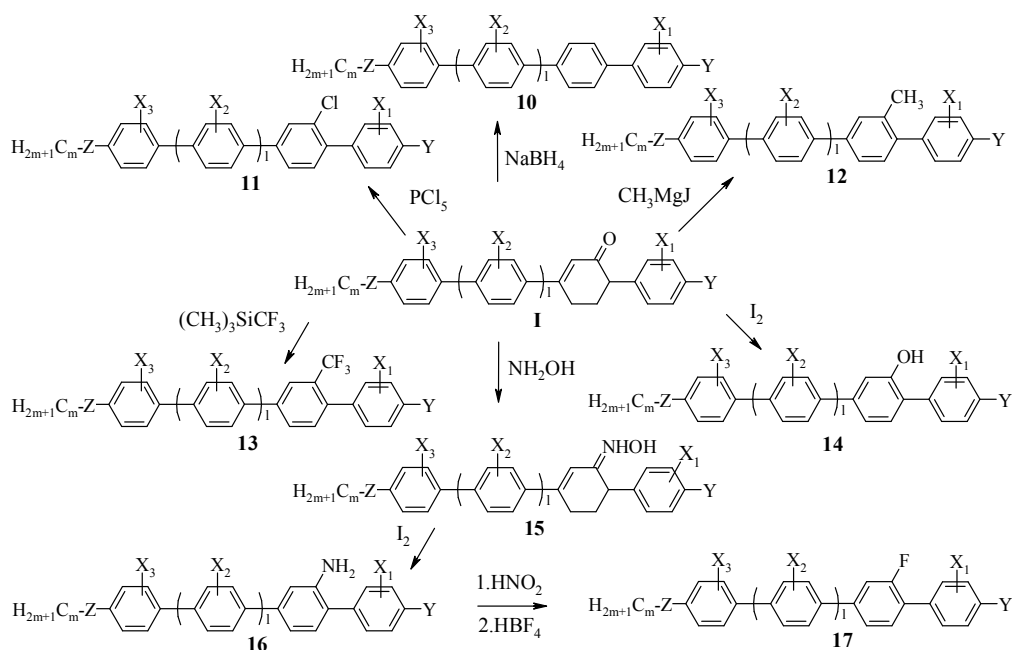


Рис. 7. Получение замещенных терфенилов, кватерфенилов (10–17)

Эти соединения характеризуются низкой температурой плавления, широким температурным интервалом существования смектической или нематической фаз, высоким значением оптической

анизотропией (Δn) – до $\sim 0,45$ – $0,55$ у производных кватерфенила (рис. 8) и хорошей смешиваемостью с другими классами жидкокристаллических соединений [21].

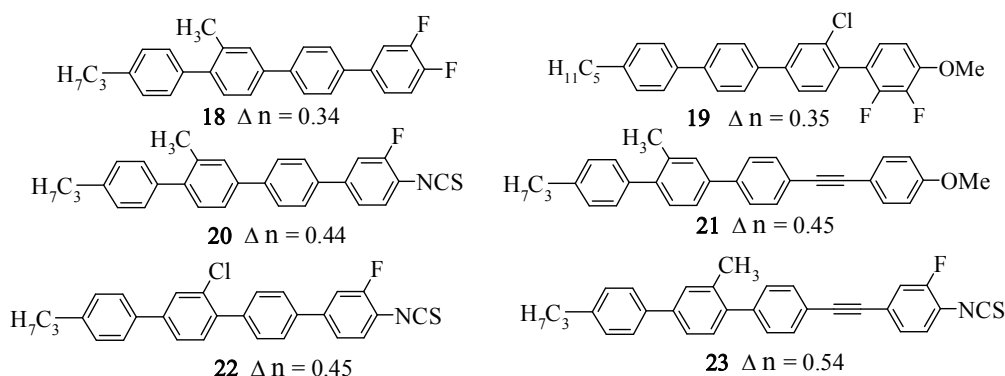


Рис. 8. Замещенные терфенилы, кватерфенилы (18–23)

В. Жидкокристаллические соединения с отрицательной диэлектрической анизотропией (24–29), которые могут быть получены ароматизацией соответствующих 3,6-ди-

замещенных циклогекс-2-енонов (I) или модификацией *транс*-2,5-дизамещенных циклогексанонов (II) различными фторирующими реагентами (рис. 9, табл. 3) [22].

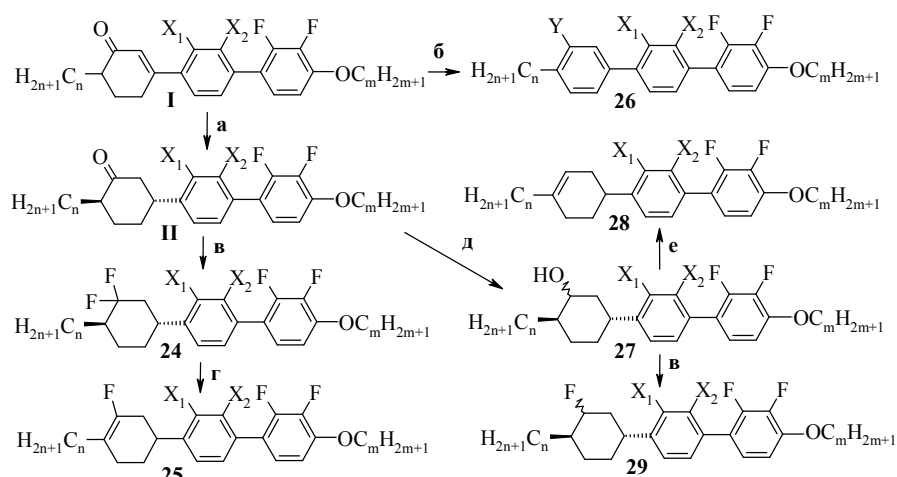


Рис. 9. Получение жидкокристаллических соединений с отрицательной диэлектрической анизотропией (24–29)

Таблица 3. Температуры фазовых переходов и физические параметры^а соединений (30–37)

№	Соединения	Температуры фазовых переходов, °С				Экстраполированные данные			
		Кр		Нф	Иф	Δn	$\Delta \epsilon$	γ	
30		•		-	93,8	•	0,0997	-7,1	105
31		•	46,2	•	70,3	•	0,1492	-6,03	263
32 ^б		•	66,7	•	88,3	•	0,1692	-6,9	298
33		•	100,3	•	128,5	•	0,1501	-7,35	353
34		•	(41,4)	•	86,6	•	0,2097	-6,07	277
35		•	106,7	•	229,9	•	0,2382	-5,9	-
36		•	113,7	•	232,4	•	0,3457	-5,8	-
37		•	146,7	•	246,9	•	0,3417	-5,82	-

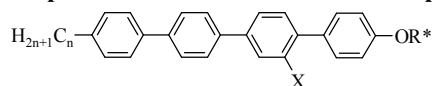
^аИзмерены при 25°C; ^бКр 66,7 СмВ 73,5 Нф 88,3 Иф

Исследования электрооптических и динамических параметров ЖК-смесей, содержащих соединения (30–37), показали перспективность их использования в качестве компонентов ЖК-композиций, предназначенных для электрооптических устройств отображения информации с вертикальной ориентацией (VA) молекул. Композиции, полученные на основе этих и аналогичных им соединений,

характеризуются низким пороговым напряжением, малыми временами включения и выключения широким температурным интервалом существования нематической фазы (–30 °С – +105 °С).

Г. Оптически активные производные кватерфенила (38а–м) (табл. 4), образующие смектическую фазу С* в широком температурном интервале (30 °С – +120 °С) [23].

Таблица 4. Температуры фазовых переходов оптически активных производных кватерфенила (38а-м)



№	n	Y		Температуры фазовых переходов, °С								
				Кр		СмС		СМА		Нф		Иф
а	6	Cl	CH(CH ₃)C ₅ H ₁₁	•	50,2	•	98,8	•		-	165,2	•
б	6	Cl	CH(CH ₃)C ₆ H ₁₃	•	44,7	•	85,4	•		-	158,6	•
в	6	Cl	CH(CH ₃)COOC ₄ H ₉	•	43,2	•	100,1	•		-	149,7	•
г	7	Cl	CH(CH ₃)C ₆ H ₁₃	•	42,2	•	85,1	•		-	157,7	•
д	8	Cl	CH(CH ₃)C ₅ H ₁₁	•	37,9	•	117,2	•		-	151,3	•
е	8	CH ₃	CH(CH ₃)C ₅ H ₁₁	•	40,1	•	125,3	•		-	160,1	•
ж	8	Cl	CH(CH ₃)C ₆ H ₁₃	•	28,7	•	122,2	•		-	182,3	•
з	8	CH ₃	CH(CH ₃)C ₆ H ₁₃	•	32,1	•	99,6	•		-	140,7	•
и	8	Cl	CH(CH ₃)COOC ₄ H ₉	•	45,6	•	142,0	•		-	147,3	•
к	8	Cl	CH(CH ₃)CH ₂ OC ₃ H ₇	•	38,9	•	115,3	•	155,7	•	160,0	•
л	10	Cl	CH(CH ₃)C ₆ H ₁₃	•	39,3	•	129,2	•		-	146,1	•
м	10	CH ₃	CH(CH ₃)C ₆ H ₁₃	•	47,6	•	118,8	•		-	145,3	•

Ферроэлектрические смеси, полученные на основе этих соединений (табл. 5), характеризуются низким рабочим напряжением, малыми временами включения и выключения, высоким контрастом

изображения (К), стабильностью ориентации молекул в ЖК-ячейках, которая устойчива к термическому и механическому воздействиям [24, 25].

Таблица 5. Физические параметры^а ферроэлектрических смесей

Mixture	СмС* интервал (°С)	P _s (nC/cm ²)	Θ (°)	t _{on} (ms)	t _{of} (ms)	K*	K**
LS-2	<0-+66.4	13	23,8	0,37	0,49	140:1	140:1
LS-6	<0-+66.2	15	24,7	0,33	0,44	170:1	170:1
LS-9	<20-+94.1	12	23,1	0,47	0,51	160:1	150:1
LS-15	<20-+64.0	9	21,5	0,42	0,41	155:1	155:1
LS-18	<20-+65.2	13	23,6	0,53	0,57	140:1	140:1
LS-2	<0-+66.4	13	23,8	0,37	0,49	140:1	140:1

K* – контраст до деформации, K** – контраст после деформации, ^аизмерены при 25 °С

Стабильность ориентации является несомненным отличительным достоинством указанных материалов и позволяет использовать их для создания нового поколения электрооптических устройств отображения информации на жидких кристаллах.

Д. 3-Аллил-6-арилциклогекс-2-еноны, 3-ацетил-6-арилциклогекс-2-еноны, другие замещенные циклогекс-2-еноны (I), содержащие дополнительные функциональные группы. Различная реакционная способность для функциональных

групп и циклогексенонового фрагмента дает возможность селективно и последовательно проводить их модификацию и синтезировать анизотропные соединения с новой комбинацией структурных фрагментов, например, такие как биологически активные метилбензофураны (40) и 6-галогенметил-5,6-дигидро-4Н-1,2-оксаины (42) (рис. 10), 4-арил-2-оксиацетофеноны, которые могут быть использованы для получения анизотропных красителей (45, 46) и металлокомплексов (44, 47) (рис. 11) [26].

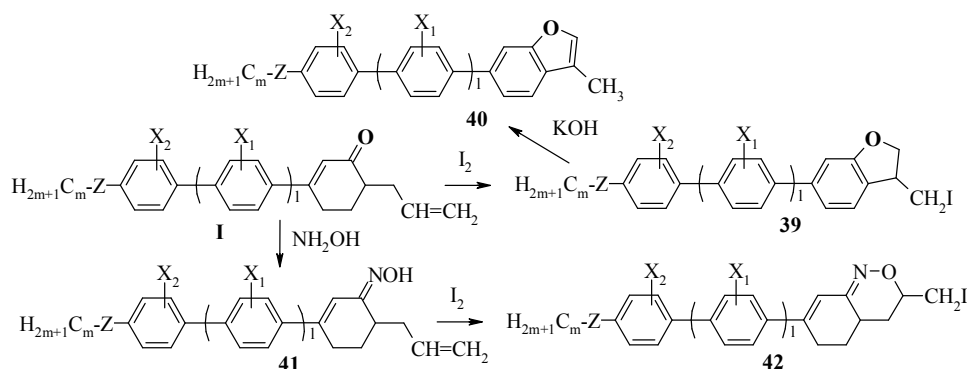


Рис. 10. Получение метилбензофуранов (40) и 6-галогенметил-5,6-дигидро-4Н-1,2-оксазинов (42)

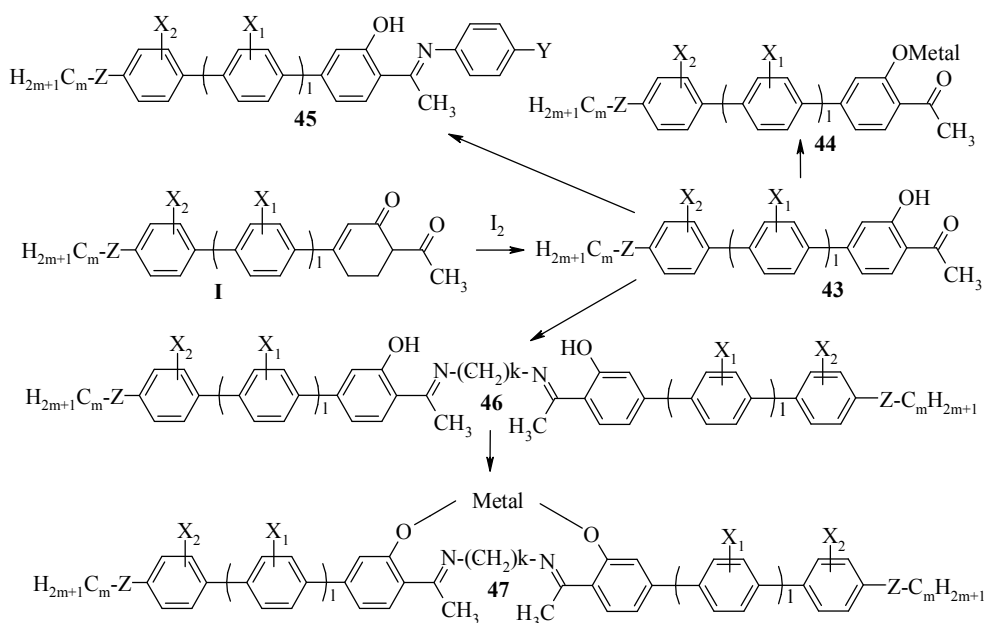


Рис. 11. Получение анизотропных красителей (45, 46) и металлокомплексов (44, 47)

Что касается 3,5-дизамещенных 2-изоксазолинов (III), замещенных циклогекс-2-енонил 2-изоксазолинов (IV), то эти соединения перспективны для синтеза анизотропных соединений, различающихся структурными фрагментами в концевых частях молекул. Например, таких как полициклические 1,3-аминоспирты (49), β -оксикетоны (50), 1,3-диолы (51), α,β -непредельные кетоны (52), β -дикетоны (53) (рис. 12).

Было установлено [27, 28], что β -оксикетоны (50), 1,3-диолы (51) могут быть превращены в соответствующие фтор- и хлорпроизводные при взаимодействии с фтористоводородной, соляной кислотами, диэтиламинотрифторидом серы. Дикетоны (53) и β -оксикетоны (50) могут также использоваться для получения соответствующих анизотропных металлокомплексов.

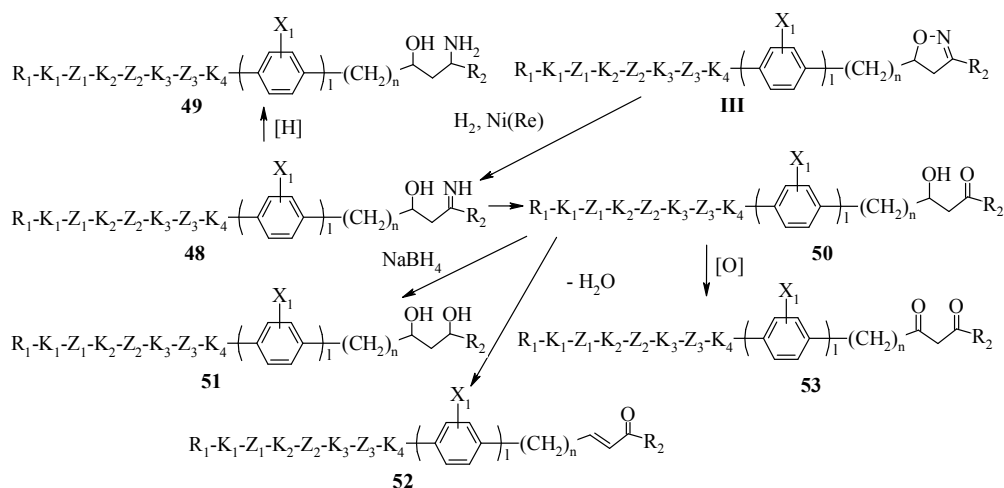


Рис. 12. Превращения 3,5-дизамещенных 2-изоксазолинов (III)

Непредельные эпоксикетоны (V) могут также использоваться для получения аналогичных продуктов. Было установлено [29], что под действием воды, минеральных кислот или аминов происходит раскрытие эпоксидного цикла, сопровождающееся образованием соответствующих α -диолов (54), или галогенгидринов (55), или аминокспиртов (56), или водорастворимых солей (57), образующихся с высокими выходами при взаимодействии аминокспиртов с кислотами. Кроме этого, эпоксикетоны (V) могут вступать в 1,3-ди-

полярное циклоприсоединение с диазосоединениями, нитрилоксидами или замещенными азидами. Это позволяет дополнительно генерировать ароматические и гетероциклы, вводить различные функциональные группы α - или β -положения двойной связи (58–62) согласно превращениям, представленным на рис. 13, получать анизотропные поверхностно модифицированные полимеры в результате образования связей между активированными центрами поверхностей и эпоксициклом ненасыщенных эпоксикетонов.

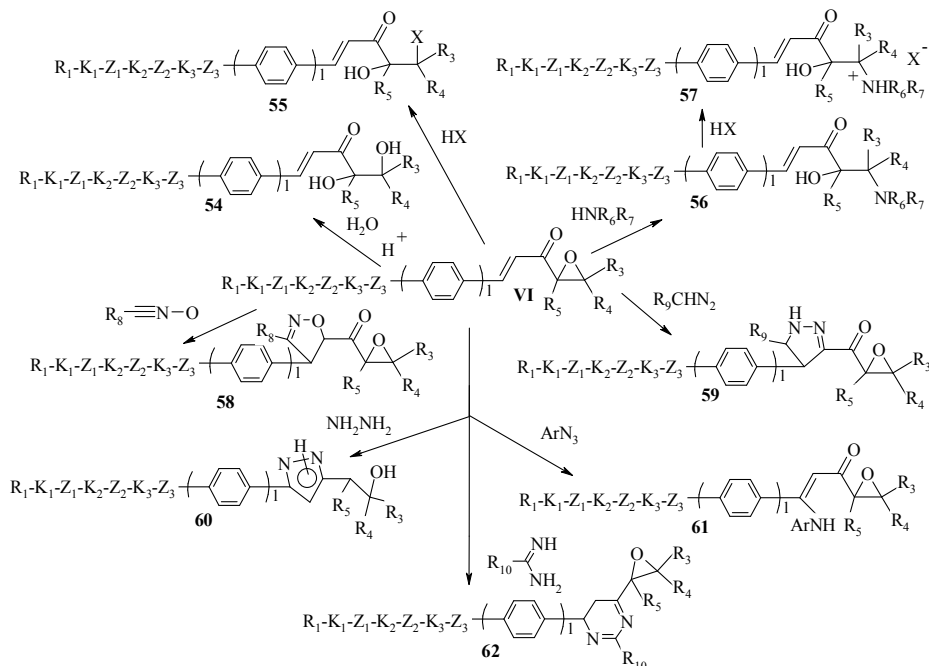


Рис. 13. Превращения замещенных непредельных эпоксикетонов (V)

Выводы

Таким образом, представленные результаты показывают, что предлагаемая методология синтеза жидкокристаллических и анизотропных материалов отличается оригинальностью, имеет несомненные преимущества в сравнении с известными методами получения аналогичных соединений.

Доступность и многообразие исходных реагентов, высокие выходы продуктов реакций, возможность модификации циклогексенового, циклогексанонового, изоксазолинового, эпоксикетонного фрагментов различными реагентами позволяют целенаправленно проводить синтез анизотропных материалов с желаемой комбинацией алкильных, циклических, мостиковых фрагментов; необходимым количеством и положением атомов галогенов, гидроксильных, полярных групп в центральной и концевой частях молекул.

Стоит отметить, что разнообразие вариантов модификации изоксазолинового и винилэпоксикетонного фрагментов, возможность получения водорастворимых веществ, имеющих стержнеобразную форму молекул и характеризующихся высокой упорядоченностью их друг относительно друга, являются также отличительными достоинствами указанных соединений и позволяют использовать их для создания нового поколения анизотропных материалов с широким спектром практического использования.

Целенаправленный синтез 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов, *транс*-2,5-дизамещенных циклогексанонов, 3,5-дизамещенных 2-изоксазолинов, непредельных эпоксикетонов, других аналогичных функциональных производных и последующие их превращения открывают путь к получению новых анизотропных соединений и материалов на их основе:

- жидкокристаллических материалов, обладающих низкой температурой образования, широким температурным интервалом существования нематической или смектической А, С-фаз; высоким значением положительной или отрицательной диэлектрической анизотропии, различными значениями оптической анизотропии, малой вязкостью нематической фазы, оптимальными электрооптическими и динамическими параметрами, необходимыми для создания высококачественных электрооптических устройств отображения информации;

- новых анизотропных люминофоров, красителей;
- новых металломезогенов, анизотропных комплексных солей;
- анизотропных мономеров и качественно новых полимерных анизотропных материалов (полярные пленки, электропроводящие материалы, фотоориентанты и т.д.);
- новых анизотропных смазочных материалов технологического и медицинского назначения;
- анизотропных лекарственных препаратов.

Данный подход может также быть использован для создания новых анизотропных материалов на основе природного сырья, моделирования и изучения биологических систем (анизотропных гелей, мицелярных, глобулярных структур и т.д.), включая анизотропные полипептиды.

Мы планируем продолжить исследования полифункциональных полупродуктов, которые могут быть использованы для получения анизотропных соединений и материалов на их основе и надеемся, что новые результаты позволят не только лучше понять природу анизотропных материалов, но и значительно расширят возможности их практического применения.

Благодарности

Выражаем благодарность проф. Р. Домбровскому, Е. Дзядушке (Военно-техническая академия, Польша), проф. В. Хаазе (Технический университет Дармштадта, Германия) за поддержку данных исследований и многолетнее плодотворное сотрудничество.

Список литературы / References

1. *Bezborodov V., Dabrowski R.* Present and future of the liquid crystals chemistry // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1997. Vol. 299, Iss. 1. P. 1–15.
2. *Schadt M., Buchecker R., Villiger A.* Synergisms, structure-material relations and display performance of novel fluorinated alkenyl liquid crystals // *Liq. Cryst.* 1990. Vol. 7, Iss. 4. P. 519–536.
3. *Hird M., Gray G. W., Toyne K. J.* Cross-Coupling Reactions in the Synthesis of Liquid Crystals // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1991. Vol. 206, Iss. 1. P. 187–204.
4. *Gray G. W., Hird M., Lacey D., Toyne K. J.* The synthesis and Transition Temperatures of Some 4,4''-Dialkyl- and 4,4''-Alkoxyalkyl-1,1':4'1''-terphenyls with 2,3- or 2',3'-Difluoro Substituents and of their Biphenyl Analogues // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II.* 1989. Iss. 12. P. 2041–2053.

5. *Eidenschink R.* Low Viscous Compounds of Highly Nematic Character // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1983. Vol. 94, Iss. 1–2. P. 119–125.
6. *Kirsch P.; Bremer M.* Nematic Liquid Crystals for Active Matrix Displays: Molecular Design and Synthesis // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2000. Vol. 39, Iss. 23. P. 4216–4235.
7. *Schadt M.* Linear and non-linear liquid crystal materials, electro-optical effects and surface interactions. Their application in present and future devices // *Liq. Cryst.* 1993. Vol. 14, Iss. 1. P. 73–104.
8. *Tarumi K., Heckmeier M., Klasen-Memmer M.* Advanced liquid-crystal materials for TFT monitor and TV applications // *J. Soc. Inform. Display.* 2002. Vol. 10, Iss. 2. P. 127–132.
9. *Goodby J. W.* The nanoscale engineering of nematic liquid crystals for displays // *Liquid Crystals.* 2011. Vol. 38, Iss. 11–12. P. 1363–1387.
10. *Hird M.* Ferroelectricity in liquid crystals materials, properties and applications // *Liquid Crystals.* 2011. Vol. 38, Iss. 11–12. P. 1467–1493.
11. *Dąbrowski R., Bezborodov V.* Developing syntheses of new liquid crystals // *Liq. Cryst.* Vol. 33, Iss. 11–12. P. 1487–1489.
12. *Sasnouski G., Bezborodov V., Dąbrowski R., Dziaduszek J.* 3,6-Disubstituted Cyclohexenones in the Synthesis of New Three Ring Liquid Crystalline Compounds with the Negative Dielectric Anisotropy // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2011. Vol. 542, Iss. 1. P. 56–61.
13. *Bezborodov V., Lapanik V., Sasnouski G., Haase W.* From 3,6-disubstituted-cyclohex-2-enones to advanced FLC compounds // *Ferroelectrics.* 2006. Vol. 343, Iss. 1. P. 49–58.
14. *Bezborodov V., Dąbrowski R., Sasnouski G., Dziaduszek J., Kohns P., Schirmer J.* A convenient method of synthesis of mesomorphic 2,5-disubstituted cyclohexan-1-ones by a catalytic reduction of 3,6-disubstituted cyclohex-2-en-1-ones // *Liq. Cryst.* 1996. Vol. 21, Iss. 2. P. 237–241.
15. *Bezborodov V. S., Kauhanka N. N., Lapanik V. I., Lee C. J.* New liquid crystalline 3-methyl-6-(4-substituted phenyl)-4,5-dihydrobenzo[d]isoxazoles and 3,5-disubstituted 4,5-di-hydroisoxazoles: Synthesis and mesomorphic properties // *Liq. Cryst.* 2003. Vol. 30, Iss. 5. P. 579–583.
16. *Kuz'menok N. M., Koval'chuk T. A., Zvonok A. M.* Synthesis of 5-hydroxy- and 5-amino-1-tosyl-5-phenyl-3-(2-arylvinyl)-4,5-dihydropyrazoles // *Synlett.* 2005. Issue 3. P. 485–486.
17. *Mikhaleuk S. G.; Kuz'menok N.M., Zvonok A. M.* Redox transformation of adducts from cycloaddition of diazoacetic ester to β -arylacryloyloxiranes // *Chemistry of Heterocyclic Compounds (New York).* 2005. Vol. 41, Iss. 4. P. 977–986.
18. *Koval'chuk T. A., Kuz'menok N. M., Zvonok A. M.* Reaction of 3-aryl-1-(2-methyloxiran-2-yl)prop-2-en-1-ones with tosylhydrazine // *Chemistry of Heterocyclic Compounds (New York).* 2005. Vol. 41, Iss. 5. P. 1237–1244.
19. *Bezborodov V., Sasnouski G., Dąbrowski R., Dziaduszek J., Tyvorski V.* 3-Aryl- or 3-(trans-4-alkylcyclohexyl)-6-arylcyclohex-2-enones: synthesis, transformations and mesomorphic properties // *Liq. Cryst.* 2001. Vol. 28, Iss. 12. P. 1755–1760.
20. *Bezborodov V., Dąbrowski R., Dziaduszek J., Czuprynski K., Raszewski Z.* Synthesis and physical properties of liquid crystals having a chlorine atom in the lateral position of a benzene ring // *Liq. Cryst.* 1996. Vol. 20, Iss. 1. P. 1–8.
21. *Dąbrowski R., Dziaduszek J., Ziółek A., Szczuciński Ł., Stolarz Z., Sasnouski G., Bezborodov V., Lapanik W., Gauza S., Shin-Tson Wu.* Low viscosity, high birefringence liquid crystalline compounds and mixtures // *Opto-Electronics Review.* 2007. Vol. 15, Iss. 1. P. 47–51.
22. *Sasnouski G., Bezborodov V., Dąbrowski R., Dziaduszek J.* 3,6-Disubstituted Cyclohexenones in the Synthesis of New Three Ring Liquid Crystalline Compounds with the Negative Dielectric Anisotropy // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2011. Vol. 542, Iss. 1. P. 56–61.
23. *Bezborodov V. S., Lapanik V. I., Sasnouski G. M., Haase W.* The synthesis and properties of some chiral mesomorphic quaterphenyl and cyclohexylterphenyl derivatives and the FLC compositions based upon them // *Liq. Cryst.* 2013. Vol. 40, Iss. 10. P. 1383–1390.
24. *Lapanik V., Bezborodov V., Sasnouski G., Haase W.* Thin Ferroelectric Liquid Crystal layers: mechanical stability and fast electrooptical response, connection between molecule design and surface properties // *Liq. Cryst.* 2013. Vol. 40, Iss. 10. P. 1391–1397.
25. *Lapanik V., Bezborodov V., Minko A., Sasnouski G., Haase W., Lapanik A.* Defect-free FLC's with high optical quality based upon new FLS's // *Ferroelectrics.* 2006. Vol. 344, Iss. 1. P. 205–211.
26. *Mikhalyonok S. G., Bezborodov V. S., Litvinou D. A.* New mesomorphic derivatives of 3-(4-substituted phenyl)-6-allylcyclohex-2-enones, 4-substituted biphenylvinyl ketones // 25th International Liquid crystal Conference. Dublin, Ireland, 2014. Abstract book. P.2.086.
27. *Bezborodov V. S., Zharski I. M., Dormeshkin O.B., Mikhalyonok S.G., Kuzmenok N.M.* New approaches of the preparation of anisotropic (liquid crystalline) materials. Prospects of the development // 4th Workshop on Liquid Crystals for Photonics. Hong Kong, China, 2012. Abstract book. P. 24.

28. *Bezborodov V. S., Lapanik V. I., Sasnouski G. M., Mikhalyonok S. G.* Prospects of the development of new approaches of the preparation of anisotropic compounds and materials // 25th International Liquid crystal Conference. Dublin, Ireland, 2014. Abstract book. S-03.003.
29. *Mikhalyonok S. G., Kuzmenok N. M., Bezborodov V. S.* Unsaturated epoxy ketones and their anisotropic derivatives // 25th International Liquid crystal Conference. Dublin, Ireland, 2014. Abstract book. P2.087.

Поступила в редакцию 1.12.2014 г.