

УДК 547.595.3

В. С. Безбородов

**АНИЗОТРОПНЫЕ ЗАМЕЩЕННЫЕ ЦИКЛОГЕКС-2-ЕНОНЫ – СИНТЕЗ, ПРЕВРАЩЕНИЯ
И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ**

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

Рассмотрены методы синтеза анизотропных замещенных циклогексенонов. Показано, что целенаправленный синтез 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов, доступность и многообразие исходных субстратов, возможность модификации замещенных циклогексенонов различными реагентами позволяют получать перспективные для практического использования анизотропные соединения с желаемой комбинацией алкильных, циклических и мостиковых фрагментов, необходимым количеством и положением атомов галогенов, функциональных групп.

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

DOI: 10.18083/LCAppl.2021.1.5

V. S. Bezborodov

**ANISOTROPIC SUBSTITUTED CYCLOHEX-2-ENONES – SYNTHESIS, TRANSFORMATIONS
AND PROSPECTS OF PRACTICAL APPLICATION**

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

Synthesis methods of anisotropic substituted cyclohexenones are considered. It has been shown that the targeted synthesis of 3,6-disubstituted cyclohex-2-enones, availability and variety of starting substrates, the possibility of modifying substituted cyclohexenones by various reagents make it possible to obtain promising for practical application anisotropic compounds with the desired combination of alkyl, cyclic and bridging fragments, the required number and position of halogen atoms, functional groups.

Key words: liquid crystals, anisotropic compounds, intermediates for the preparation of liquid crystals and anisotropic compounds.

Введение

Актуальность данных исследований определяется потребностью в разработке простых технологических схем получения анизотропных соединений, основанных на целенаправленном синтезе функциональных циклических интермедиатов и разнообразии их модификации под действием различных реагентов.

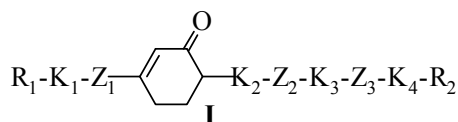
Учитывая, что известные методы синтеза мезоморфных производных фенилциклогексана, фенилциклогексена, 1-фенил-2-циклогексилэтана, дифенилциклогексана и других анизотропных полициклических соединений имеют ряд недостатков [1–5], мы изучили возможность получения подобных веществ из доступных субстратов и реагентов.

Проведенный анализ синтетических методов получения карбоциклических соединений показал [6–14], что для указанной цели наиболее перспективным является присоединение по Михаэлю арилвинилкетонов к 2-замещенным ацетоуксусным эфирам, производным бензилметилкетона, ацетилацетона или аналогичным им дикарбонильным соединениям с последующей циклизацией без выделения в присутствии оснований промежуточных аддуктов присоединения [15–21].

Данная методология синтеза указанных соединений характеризуется новизной подхода и позволяет получать с высоким выходом разнообразные циклогексеноны, из которых в зависимости от типа заместителей и их положения в циклических фрагментах, характера проводимых превращений может быть получен ряд анизотропных соединений, перспективных для практического использования в различных областях науки и техники.

Предварительное изучение условий осуществления данных реакций показало, что 3,6-дизамещенные циклогекс-2-еноны (**I**) с различной комбинацией циклических, мостиковых, концевых и боковых заместителей образуются с 60–80 %-ым выходом конденсацией соответствующих солей Манниха или 2-хлор (бром)этиларил(алкил)кетонов с 2-замещенными ацетоуксусными эфирами, 4-замещенными метилбензилкетонами в присутствии гидроксида калия в кипящем диглиме или диоксане [22, 23].

Основной целью настоящей работы является развитие исследований, посвященных синтезу анизотропных замещенных циклогексенонов, являющихся перспективными полупродуктами получения разнообразных анизотропных соединений и материалов на их основе с широким спектром практического использования.



$R_{1,2}$ – алкильный или алкоксильный радикал, или F, Cl, CN, CF_3 , OCF_3 ;
 $K_{1,4}$ – одинарная связь, бензольное или циклогексановое кольцо;
 $Z_{1,3}$ – одинарная связь, CH_2CH_2 или другой мостиковый фрагмент

Рис. 1. 3,6-Дизамещенные циклогекс-2-еноны

Fig. 1. 3,6-Disubstituted cyclohex-2-enones

Эксперимент

Использованные в работе химические реактивы имели квалификацию «ч», «чда», «хч». Подготовку и очистку растворителей осуществляли традиционными методами. Спектры 1H ЯМР растворов веществ в $CDCl_3$ получены на спектрометре *Bruker Avance-500* (500 МГц), внутренний эталон – тетраметилсилан (ТМС). ИК-спектры получены на спектрофотометре *Specord 75 IR*. Контроль

за ходом реакции и индивидуальностью полученных соединений осуществлялся методом ТСХ на пластинках *Silufol*, *Kieselgel 60 F₂₅₄*. Для выделения индивидуальных веществ методом колоночной хроматографии использовали силикагель *SilicagelL 40/100*. Температуры фазовых переходов, тип фазовых состояний определяли с помощью поляризационного микроскопа, оборудованного дополнительно нагревательным столиком – блоком (*Linkam*).

3-(4-Этоксифенил)-6-октилциклогекс-2-енон (**1**, $R = OC_2H_5$, $R' = C_8H_{17}$, $n = 1$). Смесь 0,1 моль гидрoхлорида 1-(4-этоксифенил)-3-(*N,N*-диметиламино)пропан-1-она, 0,11 моль 2-октилацетоксусного эфира и 0,25 моль гидроксида калия нагревали в 100 мл диоксана в колбе с обратным холодильником в течение 2,5 ч при температуре 94 °С. Реакционную смесь охлаждали, подкисляли 5 %-ым раствором серной кислоты до pH = 5–6. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, кристаллизовали из этилацетата. Выход 67–87 %. Cr 59 °С SmA 87 °С Iso.

¹H ЯМР-спектр (CDCl₃, δ): 7,50 (2H, д, $J = 8,97$ Гц, H-2,6); 6,90 (2H, д, $J = 8,97$ Гц, H-3,5); 6,36 (1H, с, H-2'); 4,06 (2H, кв, $J = 7,05$ Гц, OCH₂CH₃); 2,79 (1H, дт, $J_1 = 18,28$ Гц, $J_2 = 5,21$ Гц, H-6'); 2,33–2,19 (2H, м, H-4'); 1,92–1,80 (2H, м, H-5'); 1,42 (3H, т, $J = 7,2$ Гц, OCH₂CH₃); 1,40–1,15 (14H, м, (CH₂)₇CH₃); 0,88 (3H, т, $J = 7,2$ Гц, (CH₂)₇CH₃).

3-[4-(*транс*-4-Пентилциклогексил)фенил]-6-(4-метоксифенил)циклогекс-2-енон (**29**, $R = C_5H_{11}$, $R' = CH_3O$). 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 %-ым раствором серной кислоты до pH = 5–6. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, кристаллизовали из этилацетата. Выход 82,5 %.

Cr 116 °С SmB 134 °С SmA 173 °С N 224 °С Iso.

¹H ЯМР-спектр (CDCl₃, δ): 7,34 (2H, д, $J = 8,5$ Гц, H-мета к OCH₃); 7,27 (2H, д, $J = 8,5$ Гц, H-мета к циклогексил); 7,14 (2H, д, $J = 8,5$ Гц, H-орто к циклогексил); 6,94 (2H, д, $J = 8,5$ Гц, H-орто к OCH₃); 6,58 (1H, с, H-2); 3,87 (3H, с, OCH₃); 3,63 (1H, дд, = 4,9 Гц, = 11,3 Гц, H-6); 2,89 (2H, т, $J = 5,7$ Гц, H-4); 2,51 (1H, тт, = 12,3 Гц, = 2,8 Гц, H_{cy}-1); 2,46–2,28 (2H, м, H-5); 1,94–1,82 (4H, м, H_{cy}-2,6); 1,52–0,97 (11H, м, (CH₂)₃, H_{cy}-3, 4, 5); 0,91 (3H, т, $J = 7,2$ Гц, CH₃).

3-(*транс*-4-Пентилциклогексил)-6-(4-метоксифенил)циклогекс-2-енон (**31**, $R = C_5H_{11}$, $R' = CH_3O$). а) В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником помещали 0,35 моль этилового эфира *транс*-4-пентилциклогексанкарбоновой кислоты 0,07 моль (20 мол. %) тетраизопропокситана в 500 мл безводного диэтилового эфира и

добавляли при перемешивании в течение 3–4 ч 0,5 моль этилмагнийбромид в 250 мл диэтилового эфира. Реакционную смесь дополнительно перемешивали в течение часа, разлагали 10 %-ым раствором серной кислоты. Органический слой отделяли, промывали водой, сушили над безводным сульфатом натрия. 1-(*транс*-4-Пентилциклогексил)-1-циклопропанол, полученный после отгонки растворителя, без дополнительной очистки использовали в следующей стадии. Выход 95 %.

б) К раствору 0,3 моль 1-(*транс*-4-пентилциклогексил)-1-циклопропанола в 300 мл метанола при интенсивном перемешивании прикапывали в течение 20 мин 0,3 моль брома. Реакционную смесь разбавляли водой (600 мл) и экстрагировали хлористым метиленом (по 250 мл). Растворитель удаляли. Полученный *транс*-4-пентилциклогексил-β-бромэтилкетон смешивали с 0,3 моль 4-метоксибензилметилкетона, 1,0 моль едкого кали в 500 мл диоксана и кипятили при перемешивании в течение 5 ч. После охлаждения, к реакционной смеси добавляли 500 мл 10 %-ой серной кислоты. Продукт экстрагировали хлористым метиленом, промывали водой, сушили над безводным сульфатом натрия. Твердый остаток, полученный после отгонки растворителя, перекристаллизовывали из изопропилового спирта. Выход 63 %. T_{пл} 106 °С.

6-Аллил-3-[4-(*транс*-4-этилциклогексил)-фенил]циклогекс-2-енон (**41**, $R = C_2H_5$, $n = 1$). Смесь 0,1 моль гидрохлорида 3-(*N,N*-диметиламино)-1-[4-(*транс*-4-этилциклогексил)фенил]пропан-1-она, 0,11 моль 2-аллилацетоксусного эфира и 0,25 моль едкого кали кипятили в 100 мл диоксана в течение 2,5 ч. Реакционную смесь охлаждали, подкисляли 5 %-ым раствором серной кислоты до pH = 5–6. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, перекристаллизовывали из этилацетата. Выход 80 %. T_{пл} 76,4–77,9 °С.

¹H ЯМР-спектр (δ, CDCl₃): 7,47 (2H, д, $J = 7,9$ Гц, H_{фенил-орто} к енону); 7,25 (2H, д, $J = 7,9$ Гц, H_{фенил-орто} к циклогексилу); 6,42 (1H, с, H_{енон-2}); 5,82 (1H, м, CH=CH₂); 5,13–5,05 (2H, м, CH₂=CH); 2,90–2,68 (2H, м, H_{енон-4}); 2,50 (1H, т, $J = 12,3$ Гц, H_{cy}-1); 2,40 (1H, м, H_{енон-6}); 2,28–2,12 (2H, м, CH₂аллил.); 1,94–1,82 (6H, м, H_{енон-5}, H_{cy}-2,6); 1,52–1,06 (7H, м, CH₃CH₂, H_{cy}-3,4,5); 0,91 (3H, т, $J = 7,2$ Гц, CH₃CH₂).

Аналогично были получены и другие 3,6-дизамещенные циклогекс-2-еноны (**I**).

Обсуждение результатов

Учитывая потребность в разработке простых технологических схем получения анизотропных соединений и актуальность данных исследований, мы провели анализ методов синтеза анизотропных циклогексенонов, различающихся наличием и положением в молекулах циклических фрагментов, функциональных групп, других заместителей, и рассмотрели различные варианты их модификации в соединения, представляющие практический интерес.

Синтез анизотропных 3-арил-6-алкилциклогекс-2-енонов конденсацией солей Манниха с 2-алкилацетоуксусными эфирами

В процессе проведенных исследований [22–30] было установлено, что 3-арил-6-алкилциклогекс-2-еноны (**1**) образуются с выходом 40–80 % при взаимодействии гидрохлоридов β -N,N-диметиламино-4-замещенных пропиофенонов (солей Манниха) (**2**) с 2-алкилацетоуксусными эфирами (**4**) в присутствии едкого кали, поташа, межфазных катализаторов (ТЭБАХ, ТБАБ и т.д.) в кипящем диоксане, диглиме, бензоле.

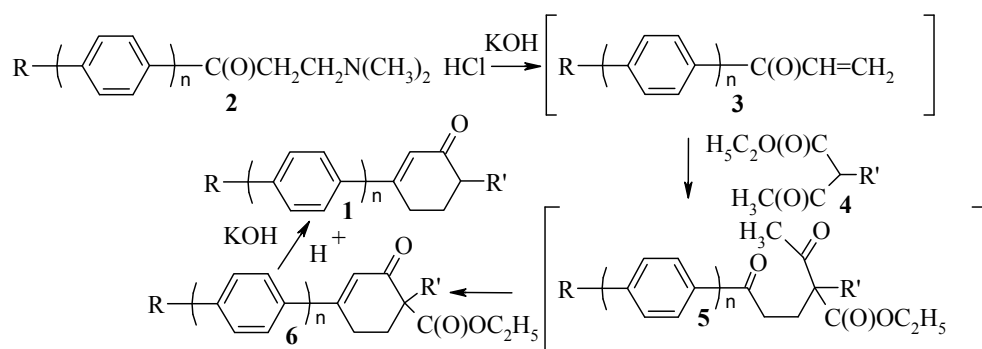
В этих условиях в результате присоединения по Михаэлю к 2-алкилацетоуксусным эфирам (**4**) арилвинилкетонам (**3**), генерируемых *in situ* из соответствующих солей Манниха (**2**), образуются 1,5-дикетоны (**5**), которые в присутствии оснований претерпевают внутримолекулярную альдоль-

но-кетоновую конденсацию, приводящую к образованию соответствующих циклогексенонов (**1**).

При использовании в качестве исходных субстратов солей Манниха, полученных взаимодействием 4-замещенных ацетофенонов с параформом и гидрохлоридами высококипящих аминов (диэтиламин, пиперидин, морфолин и др.), выход циклогексенонов снижается.

Снижение выхода циклогексенонов и даже завершение реакции на стадии продуктов присоединения по Михаэлю наблюдается и при конденсации 2-алкилацетоуксусных эфиров с солями Манниха, содержащими в 4-ом положении бензольного кольца акцепторные циано-, карбалкокси-, нитро-, ацетиламиногруппы. К аналогичному эффекту приводит и замена едкого кали едким натром, алкоголями щелочных металлов, проведение конденсации в бензоле, толуоле. Это может быть вызвано неполной циклизацией продуктов присоединения по Михаэлю, частичным гидролизом и в результате неполным декарбоксилированием 3-арил-6-алкил-6-карбэтоксидициклогекс-2-енонов (**6**).

Следует отметить, что осуществление данного процесса в присутствии такого доступного основания, как гидроокись калия в диоксане позволяет получить целевые продукты (**1**) с выходами 75–85 % без выделения промежуточных веществ, а также без применения различных вспомогательных реагентов или межфазных катализаторов (рис. 2).



R – алкильный или алкоксильный радикал, F, Cl, CN, NO₂, COOR', NHC(O)R', CF₃, OCF₃; n = 1, 2;
R' – алкильный радикал

Рис. 2. Синтез 3-арил-6-алкилциклогекс-2-енонов

Fig. 2. Synthesis of 3-aryl-6-alkylcyclohex-2-enones

Конденсация гидрохлоридов 4,1-бис-(β-N,N-диметиламинопропионил)бензола, 4,4'-бис-(β-N,N-диметиламинопропионил)дифенила (7) с 2-алкилацетоуксусными эфирами протекает менее успешно за 8–10 ч и сопровождается образованием соответствующих 1,4-бис-(6-алкилциклогекс-2-енонил-

3)бензолов, 4,4'-бис-(6-алкилциклогекс-2-енонил-3)дифенилов (8) с низким выходом (30–40 %), что, по-видимому, обусловлено плохой растворимостью и медленным расщеплением по Гофману бис-солей (7) в условиях реакции (рис. 3).

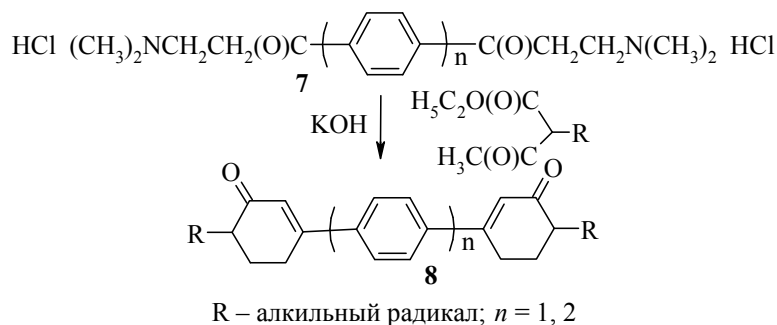


Рис. 3. Синтез 1,4-бис-(6-алкилциклогекс-2-енонил-3)бензолов, 4,4'-бис-(6-алкилциклогекс-2-енонил-3)дифенилов

Fig. 3. Synthesis of 1,4-bis-(6-alkylcyclohex-2-enonyl-3)benzenes, 4,4'-bis-(6-alkylcyclohex-2-enonyl-3)biphenyls

При использовании вместо гидрохлоридов β-N,N-диметил-4-замещенных пропиофенонов (2) гидрохлоридов β-N,N-диметил-4-замещенных α-метилпропиофенонов (9) также было отмечено снижение выхода циклогексенонов (10). Взаимодействие этих солей (9) с 2-алкилацетоуксусными эфирами (4) приводит к незначительному, не более 10 %, выходу 3-(4-замещенный фенил)-4-метил-6-алкил-2-циклогексенонов (10; $Y_1 = \text{CH}_3$, $Y_2 = \text{H}$), которые, как показали наши исследования, также могут быть получены с более высоким выходом (40–50 %) конденсацией 2-алкилацетоуксусных эфиров (4) с 4-замещенными фенилизопропенилкетонами (11; $Y_1 = \text{CH}_3$, $Y_2 = \text{H}$) в диоксане в присутствии поташа и межфазного катализатора (рис. 4).

С аналогичным выходом при взаимодействии 4-замещенных фенилпропенилкетонов (11; $Y_1 = \text{H}$, $Y_2 = \text{CH}_3$) с 2-алкилацетоуксусными эфирами в присутствии едкого кали были синтезированы и 3-(4-замещенный фенил)-5-метил-6-алкил-2-циклогексеноны (10; $Y_1 = \text{H}$, $Y_2 = \text{CH}_3$) (рис. 4).

Проведенные дополнительно исследования показали, что для синтеза 2,6-диалкил-3-(4-замещенный фенил)циклогекс-2-енонов (12) с выходом до 30–40 % может быть использовано взаимодействие гидрохлоридов β-N,N-диметил-4-замещенных пропиофенонов (2) с эфирами 2-алкил-3-оксопентановых, 2-алкил-3-оксогексановых кислот (13) в диоксане в присутствии едкого кали (рис. 5).

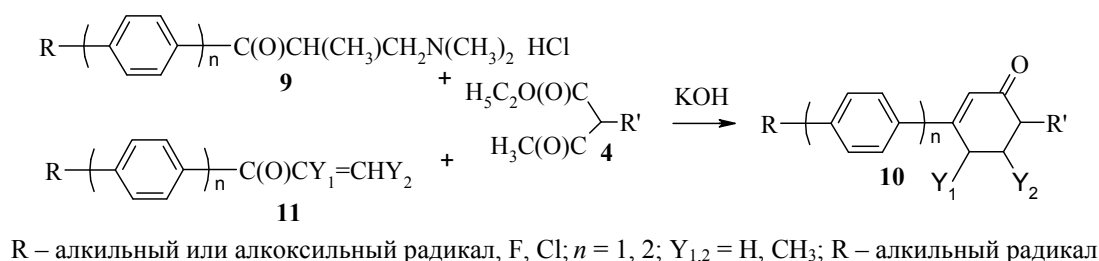
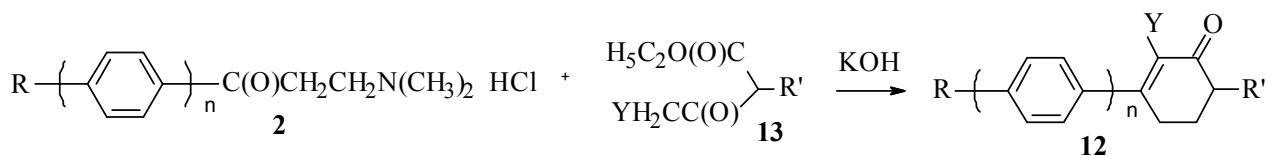


Рис. 4. Синтез 3-арил-6-алкилциклогекс-2-енонов

Fig. 4. Synthesis of 3-aryl-6-alkylcyclohex-2-enones



R – алкильный или алкоксильный радикал, F, Cl; $n = 1, 2$; Y = CH₃, C₂H₅; R' – алкильный радикал

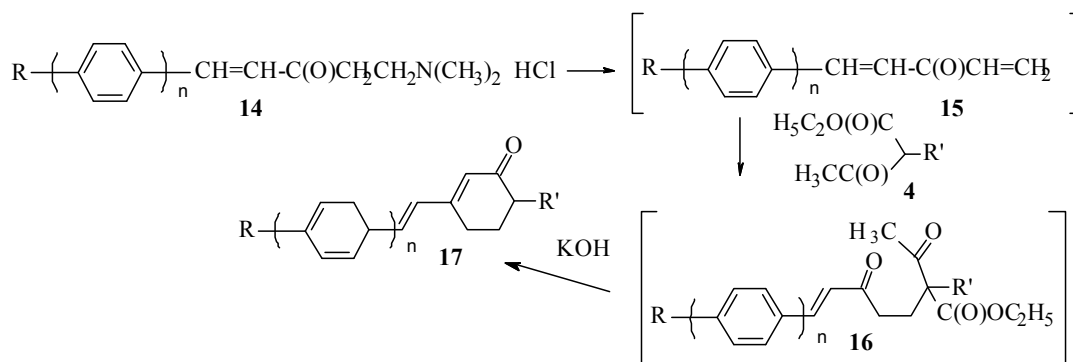
Рис. 5. Синтез 2,6- диалкил-3-арилциклогекс-2-енонов

Fig. 5. Synthesis of 2,6-dialkyl-3-arylcylohex-2-enones

Синтез 3-(4-замещенных стирил)-6-алкил-циклогекс-2-енонов

Из других солей Манниха, которые могут быть использованы для получения мезоморфных циклогексенонов, следует отметить гидрохлориды 4-замещенных стирил- β -N,N-диметиламиноэтил-кетонов (**14**), взаимодействие которых с 2-алкилацетоуксусными эфирами позволяет синтезировать 3-(4-замещенные стирил)-6-алкилциклогекс-2-еноны (**17**) с выходом 40–60 %. При этом более

высокий выход продуктов (**17**) достигается при проведении конденсации в диоксане в присутствии воды. По-видимому, вода может замедлять побочный процесс полимеризации промежуточных 4-замещенных стирилвинилкетонов (**15**) и способствовать протеканию реакции в сторону образования аддуктов присоединения по Михаэлю (**16**) и затем их внутримолекулярной альдольно-кетоновой конденсации, приводящей к соответствующим циклогексенонам (**17**) (рис. 6).



R – алкильный или алкоксильный радикал, F, Cl; $n = 1, 2$; R' – алкильный радикал

Рис. 6. Синтез 3-(4-замещенных стирил)-6-алкилциклогекс-2-енонов

Fig. 6. Synthesis of 3-(4-substituted styryl)-6-alkylcyclohex-2-enones

Синтез 3-(*транс*-4-алкилциклогексил)-6-алкилциклогекс-2-енонов с использованием реакции Кулинковича

Проведенные исследования показали, что в отличие от ароматических кетонов алифатические кетоны ограниченно могут использоваться для получения соответствующих солей Манниха и затем

3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов. Было установлено, что аминотилирование метилалкилкетонов и метил-2-арилэтилкетонов протекает неоднозначно, приводя к образованию наряду с необходимыми гидрохлоридами – β -N,N-диметиламиноэтилалкилкетонов, β -N,N-диметиламиноэтил-2-арилэтилкетонов (**18**) и их изомеров (**19**), выход которых достигает 40 % (рис. 7).

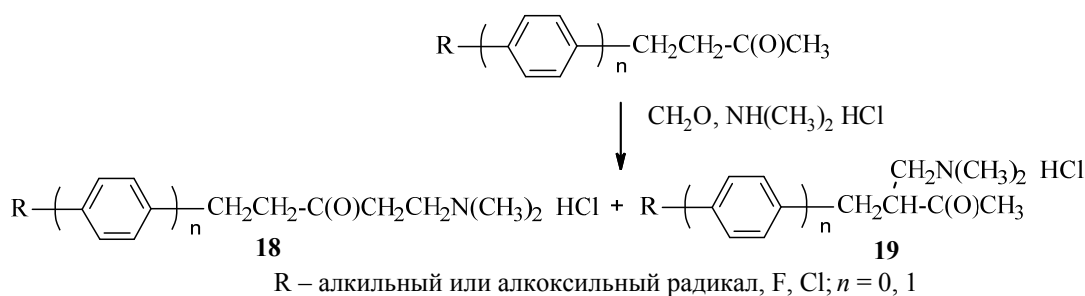
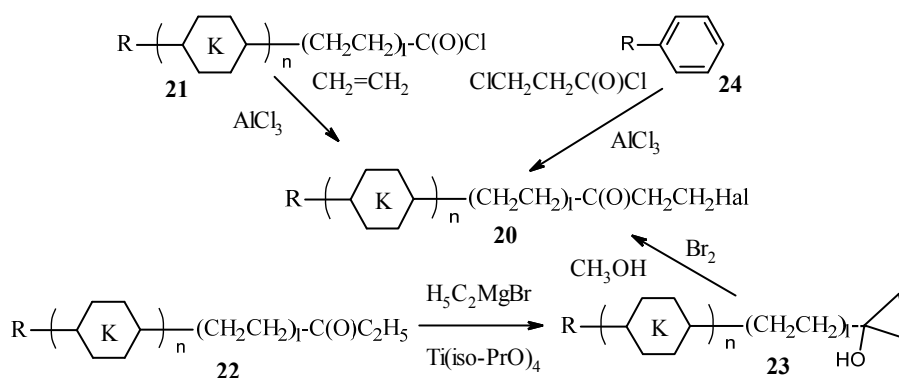


Рис. 7. Аминометилирование метилалкилкетонов и метил-2-арилэтилкетонов

Fig. 7. Aminomethylation of methylalkylketones and methyl-2-arylethyl ketones

Учитывая, что алкил(арил)винилкетоны могут быть получены не только расщеплением солей Манниха по Гофману, но и элиминированием галогеноводородов из β -хлор(бром)этиларила(алкил)кетонов, мы изучили возможность использования в реакциях конденсации с 2-замещенными ацетоуксусными эфирами β -галогенэтилалкилкетонов, β -галогенэтил-*транс*-4-алкилциклогексилкетонов и β -галогенэтил-2-арилэтил-

кетонов (**20**), которые могут быть синтезированы взаимодействием галогенангидридов соответствующих кислот (**21**) с этиленом в присутствии кислот Льюиса, перегруппировкой замещенных циклопропанолов (**23**) под действием брома в водном метаноле (реакция Кулинковича) или ацилированием соответствующих ароматических углеводов (**24**) хлорангидридом β -хлорпропионовой кислоты (рис. 8).



R – алкильный или алкоксильный радикал, F, Cl; n, l = 0, 1; K – бензольное или циклогексановое кольцо

Рис. 8. Синтез β -галогенэтиларила(алкил)кетоновFig. 8. Synthesis of β -halogenethylaryl(alkyl)ketones

В результате сравнительного анализа указанных методов было установлено, что так называемый «циклопропанольный» подход синтеза β -бромэтил-*транс*-4-алкилциклогексилкетонов, β -бромэтил-2-арилэтилкетонов и других аналогичных им кетонов (**20**) является более предпочтительным, поскольку характеризуется однозначностью протекания реакций и возможностью получения разнообразных целевых продуктов (**20**) с высоким выходом. Так, например, из доступных

этиловых эфиров *транс*-4-алкилциклогексан-карбоновых кислот (**25**) могут быть синтезированы соответствующие циклопропанолы (**26**) и затем бромкетоны (**27**), которые легко вступают во взаимодействие с 2-замещенными ацетоуксусными эфирами (**4**) в присутствии едкого кали в диоксане и позволяют получать широкий спектр анизотропных 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов, в частности, 6-(*транс*-4-алкилциклогексил)-3-алкилциклогекс-2-еноны (**28**) (рис. 9).

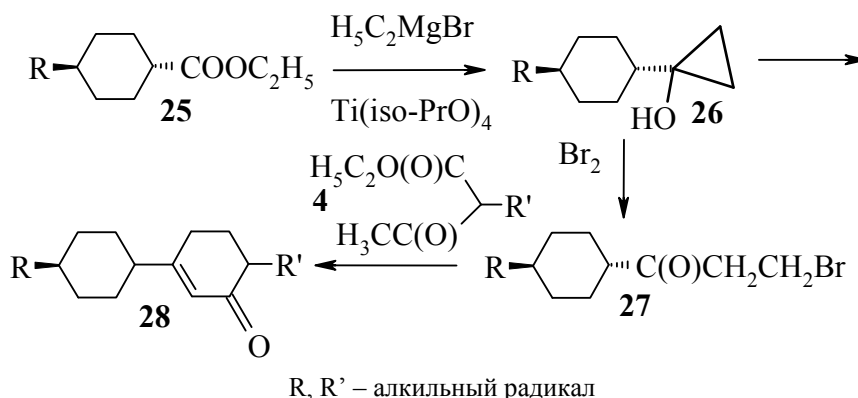


Рис. 9. Синтез 3-алкил- 6-(транс-4-алкилциклогексил)циклогекс-2-енов

Fig. 9. Synthesis of 3-alkyl-6-(trans-4-alkylcyclohexyl)cyclohex-2-enones

Синтез 3,6-диарил-, 3-(транс-4-алкилциклогексил)-6-арилциклогекс-2-енонов

Несомненный интерес для синтеза 3,6-диарилциклогекс-2-енонов (**29**) и далее анизотропных полифениленов представляют 2-арилацетоуксусные эфиры. Однако, к сожалению, труднодоступность и проблемы получения ограничивают широкое их использование.

В процессе поиска оптимальных методов синтеза 3,6-диарилциклогекс-2-енонов (**29**) было изучено взаимодействие гидрохлоридов β-N,N-диметиламиноэтил-4-замещенных пропиофенонов (**2**) с 4-замещенными бензилметилкетонами (**30**) и установлено, что эти соединения, в отличие от 2-

арилацетоуксусных эфиров, более просты в получении и перспективны для указанных целей. Взаимодействие этих кетонов с β-N,N-диметиламиноэтил-4-замещенными пропиофенонами (**2**) в присутствии едкого кали в диоксане протекает однозначно и приводит к соответствующим 3,6-диарилциклогекс-2-енонам (**29**) с 60–80 % выходом. Кроме этого, было установлено, что аналогичный результат достигается и при конденсации бензилметилкетонов (**30**) с β-бромэтил-транс-4-алкилциклогексилкетонами (**27**), которая завершается образованием 3-(транс-4-алкилциклогексил)-6-(4-замещенных фенил)циклогекс-2-енонов (**31**) с высоким выходом (рис. 10).

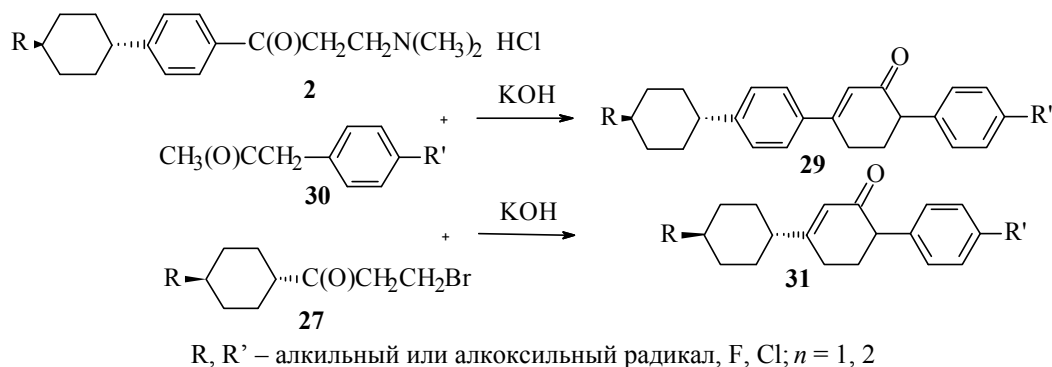
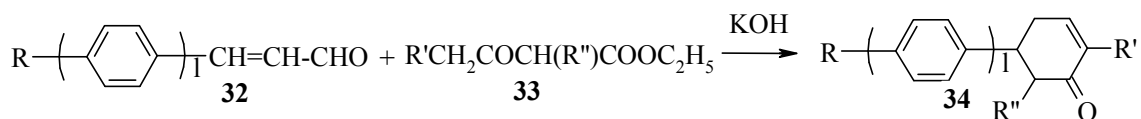


Рис. 10. Синтез 3-(транс-4-алкилциклогексил)-6-арил-, 3,6-диарилциклогекс-2-енов

Fig. 10. Synthesis of 3-(trans-4-alkylcyclohexyl)-6-aryl-, 3,6-diarylcyclohex-2-enes

Следует отметить, что кроме бензилметилкетонов (**30**) для синтеза анизотропных циклогекс-2-енонов могут также использоваться и 4-замещенные коричневые альдегиды (**32**), взаимодействие которых с эфирами 3-оксопентанкарбоновых и других аналогичных им эфиров кетокислот (**33**) в присутствии оснований позволяет получать соответ-

ствующие 2,5-дизамещенные циклогекс-2-еноны (**34**) (рис. 11). Однако недостаточно высокий выход продуктов конденсации (**34**), обусловленный возможностью протекания побочных реакций, и труднодоступность исходных соединений ограничивают их применение для синтеза подобных анизотропных кетонов.



R, R' – алкильный или алкоксильный радикал, F, Cl; n = 1, 2

Рис. 11. Синтез 2,6- диалкил-5-арилциклогекс-2-енонов

Fig. 11. Synthesis of 2,6-dialkyl-5-arylcylohex-2-enones

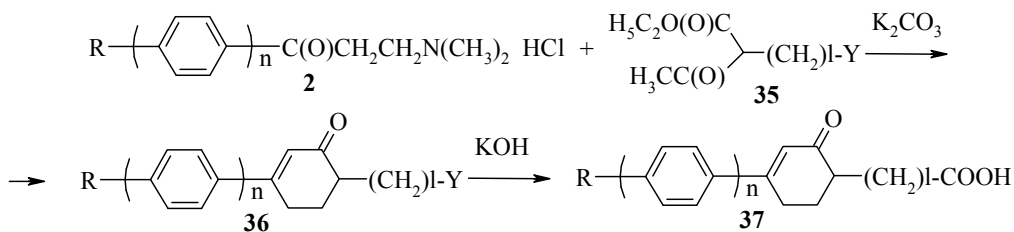
Синтез анизотропных функционально замещенных циклогекс-2-енонов

Функционально замещенные циклогекс-2-еноны – 3-(4-замещенные фенил)-6-(2-цианоэтил)-циклогекс-2-еноны, 3-(4-замещенные фенил)-6-карбалкоксиметилциклогекс-2-еноны, 3-(4-замещенные фенил)-6-(2-карбалкоксиэтил)циклогекс-2-еноны (**36**) и затем соответствующие кислоты (**37**) (рис. 12) могут быть получены конденсацией гидрохлоридов β-N,N-диметиламино-4-замещенных пропиофенонов (**2**) с эфирами α-ацетилянтарной или α-ацетилглутаровой кислот, 2-(2-цианоэтил)ацетоуксусным эфиром (**35**) в дioxане, диглиме в присутствии едкого кали или поташа и межфазного катализатора с выходом 55–70 %.

Аналогичное протекание реакции возможно и при использовании в качестве β-дикарбонильных

реагентов – ацетилацетона, 2-ацетил-γ-бутиролактона, конденсация которых с гидрохлоридами β-N,N-диметиламино-4-замещенных пропиофенонов (**2**) позволяет получать соответственно 3-(4-замещенные фенил)-6-ацетилциклогекс-2-еноны (**39**), 3-(4-замещенные фенил)-6-(2-оксиэтил)-циклогекс-2-еноны (**40**) (рис. 13), которые так же, как и предыдущие циклогексенены, являются ценными полупродуктами синтеза разнообразных жидкокристаллических и других анизотропных соединений, представляющих практический интерес.

Взаимодействие 2-цианоацетоуксусного эфира с гидрохлоридами β-N,N-диметиламино-4-замещенных пропиофенонов (**2**), в отличие от рассмотренных примеров, приводит, как правило, только к продуктам присоединения по Михаэлю или их разложения.



R – алкильный или алкоксильный радикал; n, l = 1, 2; Y = COOC₂H₅, CN

Рис. 12. Синтез 3-арил-6-алкилкарбоксициклогекс-2-енонов

Fig. 12. Synthesis of 3-aryl-6-alkylcarboxycyclohex-2-enone

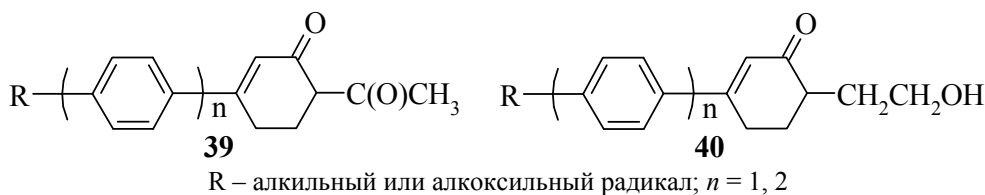


Рис. 13. Синтез 3-арил-6-ацетил(2-гидроксиэтил)циклогекс-2-енонов

Fig. 13. Synthesis of 3-aryl-6-acetyl(2-hydroxyethyl)cyclohex-2-enones

Следует также отметить 2-аллил-, 2-пропаргил-, 2-(3,3,3-трифторпропил)ацетоуксусные эфиры и другие аналогичные им β-дикарбонильные соединения, содержащие в алкильном фрагменте двойные, тройные связи, атомы галогенов, функциональные группы. Взаимодействие солей Манниха (2), β-бромэтил-*транс*-4-

алкилциклогексилкетов (27) с этими реагентами приводит к соответствующим анизотропным циклогекс-2-енонам (41–43) (рис. 14), которые в результате последовательной целенаправленной модификации циклогексенонового кольца и боковых фрагментов могут быть превращены в разнообразные практически значимые продукты.

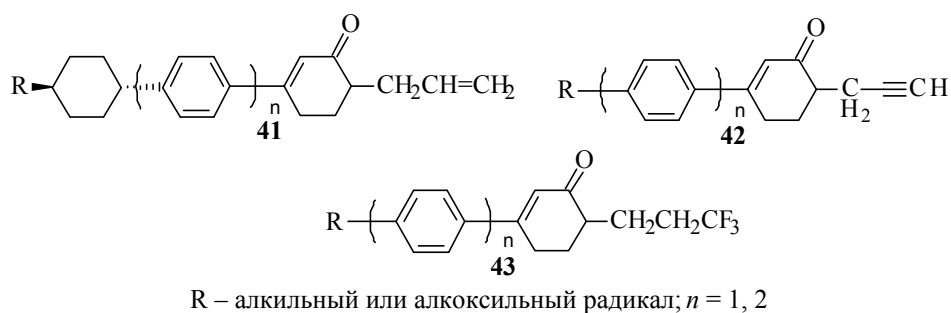


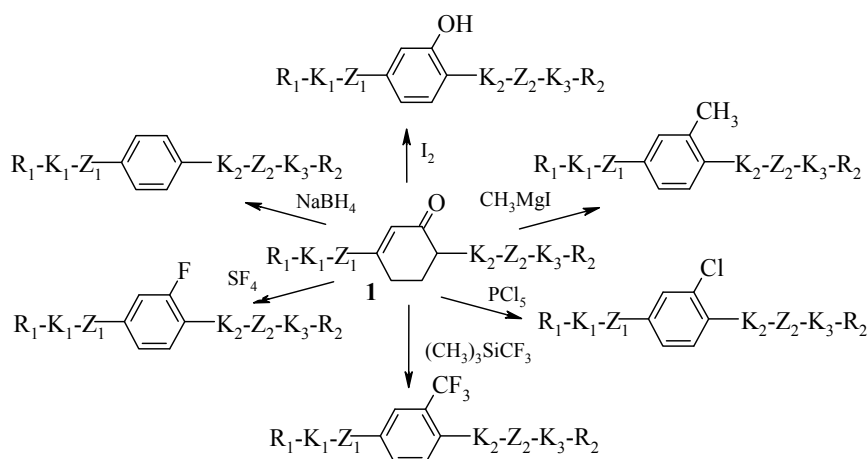
Рис. 14. Синтез 3-арил-6-аллил(пропаргил)циклогекс-2-енонов

Fig. 14. Synthesis of 3-aryl-6-allyl(propargyl)cyclohex-2-enones

Ароматизация 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов

Из методов, приводящих к модификации циклогексенонового фрагмента, особый интерес представляет его ароматизация, которая может протекать при высокой температуре на палладии

на угле, при взаимодействии с N-бромсукцинимидом, йодом, а также происходит под действием других реагентов [29, 30]. Следует отметить, что в большинстве случаев процесс ароматизации, как правило, сопровождается появлением дополнительных заместителей в бензольном кольце (рис. 15).



$R_{1,2}$ – алкильный или алкоксильный фрагменты, F, Cl, CN, CF_3 , OCF_3 или хиральный фрагмент; $K_{1,3}$ – одинарная связь, бензольное, циклогексановое или циклогексеное кольцо; $Z_{1,2}$ – одинарная связь, CH_2CH_2 или другие мостиковые фрагменты

Рис. 15. Ароматизация 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов

Fig. 15. Aromatization of 3,6-disubstituted cyclohex-2-enones

Гидрирование 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов

Каталитическое гидрирование анизотропных 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов (**I**) так же, как и их ароматизация, представляет несомненный интерес, поскольку позволяет получать соответствующие насыщенные кетоны – *транс*-2,5-дизамещенные циклогексаноны (**II**), являющиеся ценными полупродуктами синтеза разнообразных жидкокристаллических, анизотропных производных циклогексана и циклогексена с широким спектром практического использования.

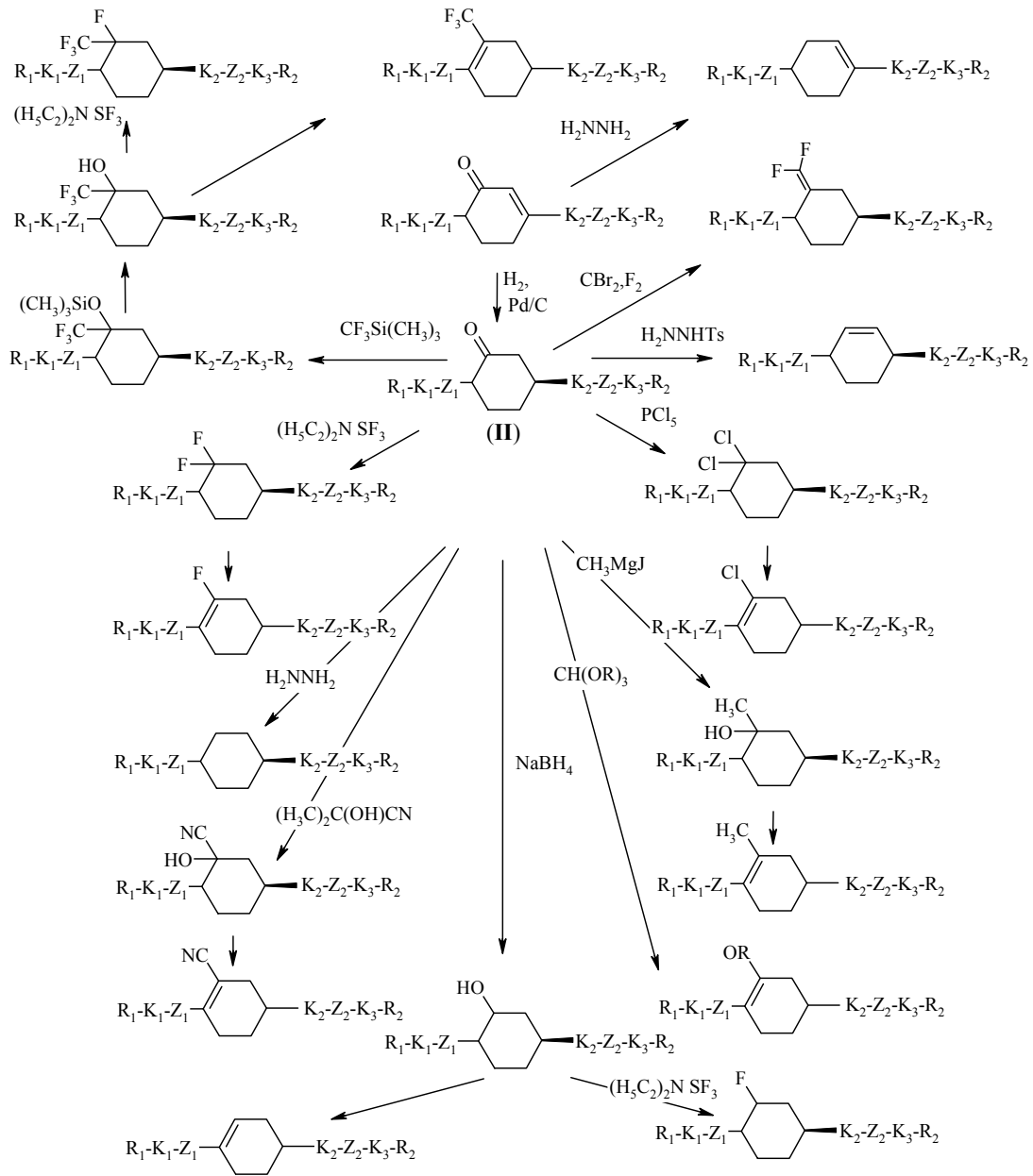
Было установлено [31, 32], что каталитическое гидрирование 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов (**I**) в присутствии 5 или 10 %-го палладия на угле и гидроокиси калия в изопропиловом спирте либо смеси изопропилового спирта и тетрагидрофурана, в отличие от их гидрирования в кислой среде, приводит к преимущественному образованию соответствующих *транс*-2,5-дизамещенных циклогексанонов (**II**) с выходом 75–90 %.

Образование *транс*-2,5-дизамещенных циклогексанонов (**II**) с выходом до 65–70 % происхо-

дит и при восстановлении непредельных кетонов (**I**) натрием или литием в жидком аммиаке.

Проведенные исследования показали, что эти кетоны (**II**) представляют практический интерес, поскольку взаимодействие их с различными реагентами позволяет получать широкий ассортимент жидкокристаллических, анизотропных производных циклогексана и циклогексена (рис. 16), перспективных для использования в различных областях науки и техники.

Кроме этого, следует также отметить, что из *транс*-2-алкил-5-фенилциклогексанонов (**44**) так же, как и из *транс*-4-алканоил-1-фенилциклогексанов (**48**), используя рассмотренные ранее реакции и превращения, могут быть получены 3,6-дизамещенные циклогекс-2-еноны (**47**, **50**) [33], содержащие дополнительную кетогруппу в циклическом фрагменте или алкильном радикале (рис. 17). Различная реакционная способность кетогрупп, характерная для этих соединений, позволяет избирательно осуществлять их превращения и дает возможность получения новых анизотропных соединений с оригинальным сочетанием структурных фрагментов и привлекательными свойствами.



$R_{1,2}$ – алкильный или алкоксильный фрагменты, F, Cl, CN, CF_3 , OCF_3 или хиральный фрагмент; K_{1-3} – одинарная связь, бензольное, циклогексановое или циклогексеное кольца; $Z_{1,2}$ – одинарная связь, CH_2CH_2 или другие мостиковые фрагменты

Рис. 16. Превращения *транс*-2,5-дизамещенных циклогексанонов

Fig. 16. Transformations of *trans*-2,5-disubstituted cyclohexanones

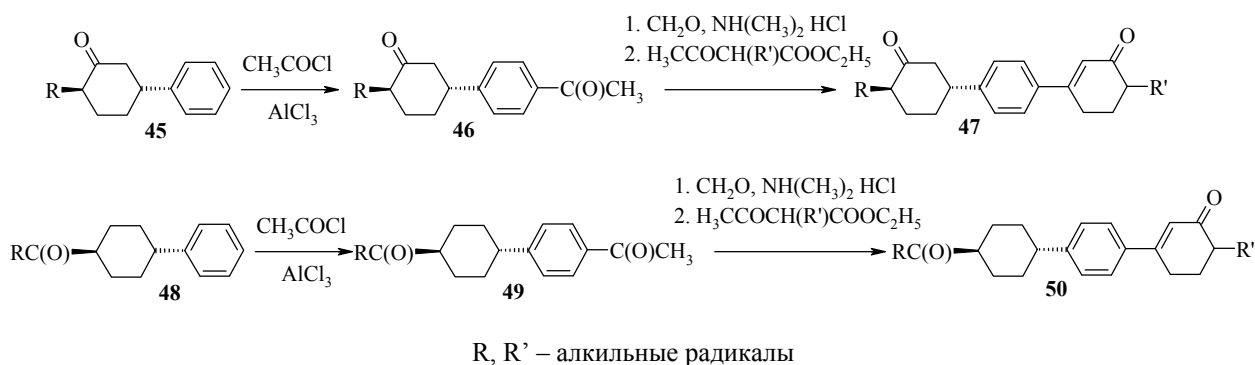


Рис. 17. Синтез 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов

Fig. 17. Synthesis of 3,6-disubstituted cyclohex-2-enones

Перспективы развития синтеза и практического использования анизотропных 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов

Учитывая практическую значимость, доступность и технологичность получения анизотропных 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов (**I**), представляло интерес изучить разнообразие схем их синтеза и превращений под действием различных реагентов.

В процессе проведенных исследований [34–36] было установлено, что ароматизация анизотропных 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов (**I**) действительно является эффективным

методом, позволяющим селективно и целенаправленно получать с высоким выходом:

– разнообразные π -сопряженные полифенилены, аналогичные представленным (**51**, **52**) на (рис. 18), которые характеризуются люминесцентными свойствами, низкой температурой плавления, широким температурным интервалом существования смектической или нематической фаз, высоким значением оптической анизотропии (Δn) – до $\sim 0,45$ – $0,55$ и хорошей смешиваемостью с другими классами органических соединений;

– оптически активные производные кватерфенила (**53**) (рис. 19), образующие смектическую фазу C^* в широком температурном интервале (30 – 120 °C);

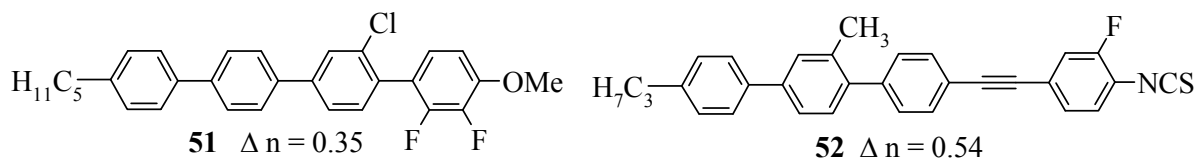
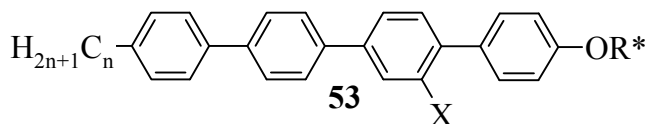


Рис. 18. ЖК-полифенилены

Fig. 18. Liquid crystalline polyphenylenes



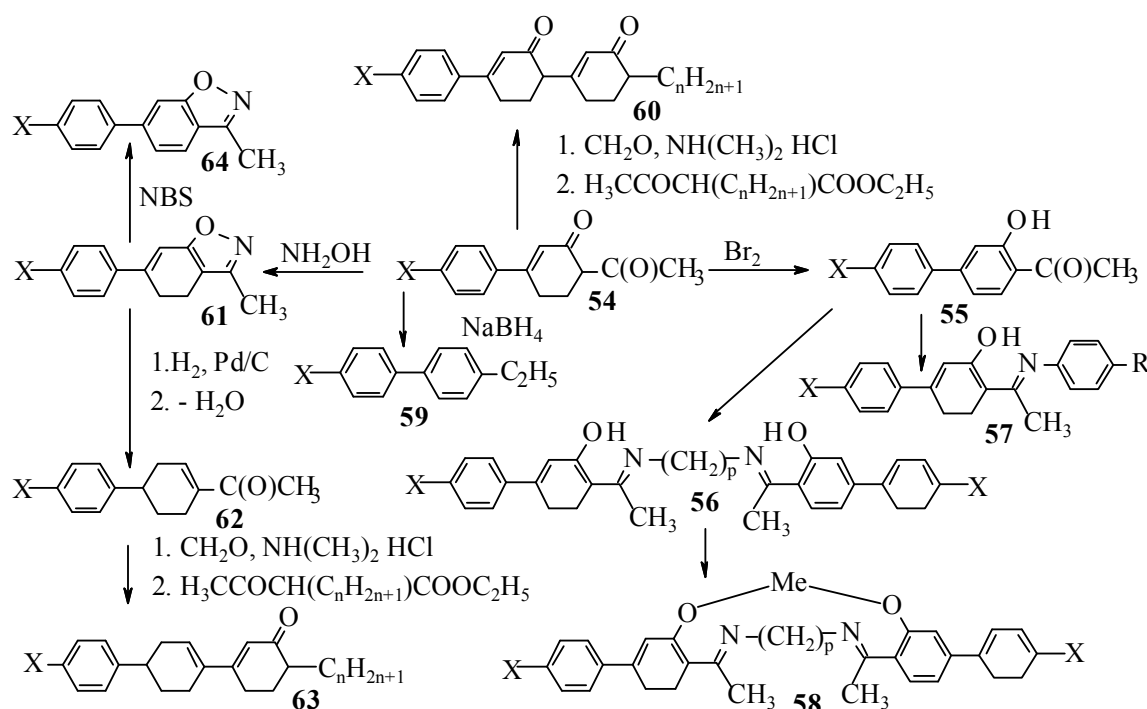
$n = 6$ – 12 ; X = Cl, CH₃; R* – хиральный фрагмент

Рис. 19. Хиральные кватерфенилы

Fig. 19. Chiral quaterphenyls

– 4-(4-замещенные фенил)-2-гидроксиацетофеноны (**55**), которые являются ценными полупродуктами синтеза люминесцентных азометинов (**56**, **57**) и металлокомплексов (**58**). Взаимодействие их с боргидридом натрия приводит к 4-замещенным 4'-этилбифенилам (**59**). Реакция 3-арил-6-ацетилциклогекс-2-енонов (**54**) с гидрохлоридом гидросиламина в кипящем спирте сопровождается образованием дигидробензозоксазолов (**61**), легко превращающихся под действием

N-бромсукцинимидом в соответствующие замещенные бензозоксазолы (**64**) с выходом 70–80 %. Каталитическое гидрирование дигидробензозоксазолов (**61**) позволяет получать 4-арил-1-ацетилциклогекс-1-ены (**62**), которые так же, как и 3-арил-6-ацетилциклогекс-2-еноны (**54**), могут быть превращены в соответствующие анизотропные 3,6-дизамещенные циклогекс-2-еноны (**60**, **63**), представляющие несомненный практический интерес (рис. 20) [33];



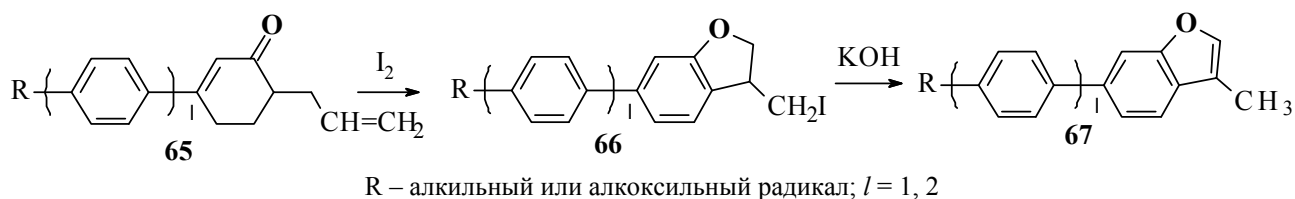
X – алкильный или алкоксильный радикалы, F, Cl; X – алкильный или алкоксильный радикалы, $p = 2, 4$; $n = 3-10$

Рис. 20. Превращения 3-арил-6-ацетилциклогекс-2-енонов

Fig. 20. Transformations of 3-aryl-6-acetylcyclohex-2-enones

– биологически активные метилбензофураны (**67**), образующиеся с высоким выходом при аро-

матизации 3-аллил-6-арилциклогекс-2-енонов (**65**) (рис. 21) [37].



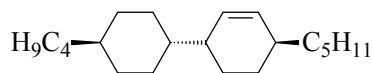
R – алкильный или алкоксильный радикал; $l = 1, 2$

Рис. 21. Превращения 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов

Fig. 21. Transformations of 3,6-disubstituted cyclohex-2-enones

Из синтезированных анизотропных производных циклогексана и циклогексена (рис. 16) несомненный практический интерес представляют производные циклогексена, фторциклогексена (68–70) (табл. 1, 2), характеризующиеся малыми значениями оптической анизотропии и вязкости,

низкой температурой образования нематической фазы [38–40]. Эти соединения с успехом могут быть использованы в качестве компонентов ЖК-композиций, предназначенных для разнообразных устройств отображения информации.

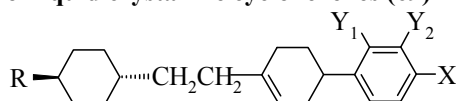


68

Cr 15 °C N 37 °C Iso

Таблица 1. Температуры фазовых переходов ЖК-циклогексенов (69)

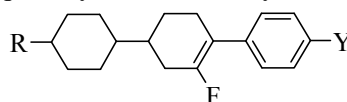
Table 1. Phase transition temperatures of liquid crystalline cyclohexenes (69)



№	R	Y ₁	Y ₂	X	Температуры фазовых переходов, °C				
					Cr		N		Iso
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 ЖК фторциклогексенов (70)

Table 2. Phase transition temperatures of liquid crystalline fluorocyclohexenes (70)

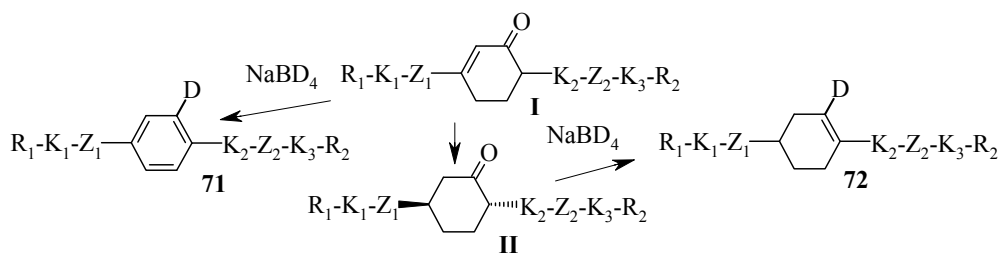


№	R	Y	Температуры фазовых переходов, °C				
			Cr		N		Iso
а	H ₇ C ₃	F	•	33	•	122	•
б	H ₇ C ₃	OCH ₃	•	56	•	188	•
в	H ₁₁ C ₅	F	•	34	•	129	•
г	H ₁₁ C ₅	OCH ₃	•	54	•	188	•

Следует также отметить анизотропные дейтеропроизводные (71, 72) (рис. 22), которые могут быть получены после восстановления соответствующих 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов (I) и 2,5-дизамещенных циклогексанонов (II) бордейтеридами щелочных металлов.

Дополнительным подтверждением разнообразия химических реакций и превращений, ко-

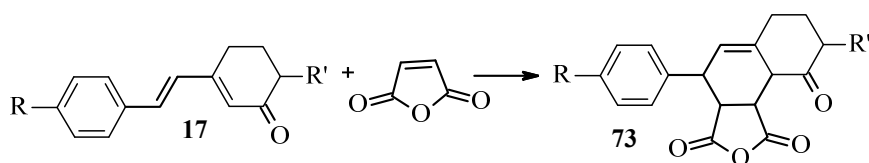
торые могут быть использованы для модификации 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов и синтеза новых анизотропных соединений, является циклоприсоединение (реакция Дильса – Альдера) малеинового ангидрида к 3-(4-замещенным стирил)-6-алкилциклогекс-2-енонам (17) (рис. 23).



$R_{1,2}$ – алкильный или алкоксильный фрагменты, F, Cl, CN, CF_3 , OCF_3 или хиральный фрагмент;
 $K_{1,3}$ – одинарная связь, бензольное или циклогексановое кольцо; $Z_{1,2}$ – одинарная связь, CH_2CH_2
или другие мостиковые фрагменты

Рис. 22. Анизотропные дейтеропроизводные

Fig. 22. Anisotropic deuteroderivatives



R, R' – алкильный или алкоксильный радикалы

Рис. 23. Циклоприсоединение к 3-(4-замещенным стирил)-6-алкилциклогекс-2-енонам

Fig. 23. Cycloaddition to 3-(4-substituted styryl)-6-alkylcyclohex-2-enones

Очевидно, что методология получения анизотропных соединений, основанная на целенаправленном синтезе 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енон и разнообразии их модификации [41–3], характеризуется новизной подхода и открывает путь к получению новых поколений материалов с улучшенными свойствами.

Выводы

Таким образом, представленные результаты показывают, что доступность и многообразие исходных реагентов, высокие выходы продуктов реакций – 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов (I) и *транс*-2,5-дизамещенных циклогексанонов (II), возможность модификации циклогексенонового, циклогексанового фрагментов различными реагентами позволяют целенаправленно проводить синтез анизотропных материалов с желаемой комбинацией алкильных, циклических, мостиковых фрагментов; необходимым количеством и положением атомов галогенов, функциональных групп и позволяют получать разнообразные анизотропные соединения, перспективные для практического использования в различных областях науки и техники, с высоким выходом.

Мы планируем продолжить исследования простых технологических схем получения анизотропных соединений, основанных на целенаправленном синтезе функциональных карбо- и гетероциклических интермедиатов и разнообразии их модификации и надеемся, что новые результаты позволят не только лучше понять природу анизотропных материалов, но и значительно расширят возможности их практического применения.

Список литературы / References

1. Eidenschink R. Low Viscous Compounds of Highly Nematic Character. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1983, **94** (1–2), 119–125. DOI: 10.1080/00268948308084251.
2. Hird M., Gray G.W., Toyne K.J. Cross-Coupling Reactions in the Synthesis of Liquid Crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1991, **206** (1), 187–204. DOI: 10.1080/00268949108037730.
3. Schadt M., Buchecker R., Villiger A. Synergisms, structure-material relations and display performance of novel fluorinated alkenyl liquid crystals. *Liq. Cryst.*, 1990, **7** (4), 519–536. DOI: 10.1080/02678299008033829.
4. Kirsch P., Bremer M. Nematic Liquid Crystals for Active Matrix Displays: Molecular Design and Synthesis. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, **39** (23), 4216–4235. DOI: 10.1002/1521-3773.

5. Goodby J.W. The nanoscale engineering of nematic liquid crystals for displays. *Liq. Cryst.*, 2011, **38** (11–12), 1363–1387. DOI: 10.1080/02678292.2011.614700.
6. Danishevsky S., Katahara T. Useful diene for Diels-Alder reaction. *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96** (25), 7807–7808. DOI: 10.1021/ja00832a031.
7. Chatak U.R., Alam S.K., Chakraborti P.C., Rann B.C. Condensed cyclic and bridged-ring systems. *J. Chem. Soc. Perk. Tr. I.*, 1976, (18), 1669–1672.
8. Marvel C.S., Myers R.L., Saunders J.H. The preparation of 2-alkylbutadienes. *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70** (11), 1694–1699. DOI: 10.1021/ja01185a006.
9. White J.D., Sung W.L. Alkylation of Hagemann's ester. *J. Org. Chem.*, 1974, **39** (16), 2323–2328. DOI: 10.1021/jo00930a001.
10. Baker M.V., Ghitges C., Haynes R.K., Hilliker A.E., Lynch G.J., Sherwood G.V., Sherwood G.V., Yeo H.L. The preparation and reaction of dienol ether and dienol derivatives of Hagemann's ester and its t-butyl analogue. *Tetrahed. Lett.*, 1984, **25** (15), 1625–1628. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)90028-0.
11. Horning E.C., Field R.E. Preparation of 3-methyl-5-aryl-2-cyclohexen-1-ones. *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68** (2), 384–387. DOI: 10.1021/ja01207a012.
12. Kryshtal G.V., Kulganek V.V., Kucherov V.F., Yanovskaya L.A. Phase-transfer catalysis of the Michael addition to α,β -unsaturated aldehydes. *Synthesis*, 1979, (2), 107–109. DOI: 10.1055/s-1979-28574.
13. Vanderwalle M., De Clercq P. Total synthesis of polycarbocyclic sesquiterpenes. *Tetrahedron*, 1985 (10), 1767–1831. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)96545-7.
14. Wildman W.C., Wildman R.B., Norton W.T., Fine J.B. The diene synthesis with unsymmetrical butadienes and β -nitrostyrenes. *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75** (8), 1912–1915. DOI: 10.1021/ja01104a040.
15. Tramontini M. Advances in the Chemistry of Mannich bases. *Synthesis*, 1973, (12), 703–775. DOI: 10.1055/s-1973-22294.
16. Novello F.C., Christy M.E., Sprague J.M. Synthesis of substituted cyclohexenones. *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75** (6), 1330–1334. DOI: 10.1021/ja01102a020.
17. Lauk U.H., Skrabal P., Zollinger H. Synthese und Flüssigkristalline Eigenschaften 2,6-disubstituierter Naphthaline. *Helv. Chim. Acta.*, 1985, **68** (5), 1406–1426. DOI: 10.1002/hlca.19850680533.
18. Sucrow W., Wolter H. Einige mesogene Tercyclohexyl-derivate. *Chem. Ber.*, 1986, **119** (2), 387–400. DOI: 10.1002/cber.19861190202.
19. Sucrow W., Minas H., Stegemeyer H., Geschwinder P., Murawski H.-R., Krüger C. Aliphatische Flüssigkristalle. 2. Einige nematische Derivate des all-trans-Perhydrophenanthrens. *Chem. Ber.*, 1985, **118** (2), 3332–3349. DOI: 10.1002/cber.19851180832.
20. Sucrow W., Wolter H. Aliphatische Flüssigkristalle. 3. Flüssigkristalline 2-cyclohexyldecaline. *Chem. Ber.*, 1985, **118** (2), 3350–3356. DOI: 10.1002/cber.19851180833.
21. Sucrow W., Radecker G. Aliphatische Flüssigkristalle. 8. Bi- und Tercyclohexyl-derivate durch Claisen-Umlagerung. *Chem. Ber.*, 1988, **121** (2), 219–224. DOI: 10.1002/cber.19881210204.
22. Bezborodov V.S., Dabrowski R. Present and future of the liquid crystal chemistry. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. and Techn.*, 1997, **299** (1), 1–17. DOI: 10.1080/10587259708041967.
23. Bezborodov V.S., Dabrowski R., Dziaduszek J. 3,6-Disubstituted cyclohex-2-en-1-ones as intermediates for synthesis of liquid crystals with lateral substituted cyclohexane or benzene rings. *Proceedings SPIE*, 1994, **2372**, 242–251.
24. Bezborodov V.S., Kondratenkov V.M., Lapanik V.I., Trokhimets D.A. Synthesis and mesomorphic properties of 4-alkyl-3,4-disubstituted biphenyls and terphenyls. *Liq. Cryst.*, 1991, **10** (6), 799–802. DOI: 10.1080/02678299108036454.
25. Bezborodov V.S., Lapanik V.I. Synthesis and mesomorphic properties of some derivatives of 2-methylcyclohex-2-ene-4-one-1-carboxylic and cis-2,6-dimethylcyclohex-2-ene-4-one-1-carboxylic acids. *Liq. Cryst.*, 1992, **11** (3) 385–399. DOI: 10.1080/02678299208028997.
26. Bezborodov V.S., Lapanik V.I., Adomenas P.V., Sirutkaitis R. Synthesis and mesomorphic properties of some 3-substituted -4-cyanophenyl esters, 4-cyano-3-substituted-4-biphenyl esters of 4-(trans-4-alkylcyclohexyl)benzoic, 4-alkyl-3-substituted biphenyl-4-carboxylic, trans-4-alkylcyclohexane-carboxylic and 4-alkylbenzoic acids and electrooptic parameters of liquid-crystalline compositions containing these compounds. *Liq. Cryst.*, 1992, **11** (3), 373–384. DOI: 10.1080/02678299208028996.
27. Bezborodov V., Dabrowski R., Sasnovski G., Dziaduszek J. Synthesis and mesomorphic properties of some 3,6-disubstituted cyclohex-2-enones. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. and Techn.*, 1997, **303** (1), 297–304. DOI: 10.1080/10587259708039438.
28. Sasnovski G., Bezborodov V., Dabrowski R., Dziaduszek J. New synthesis of the liquid crystalline bicyclohexylbenzene derivatives. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. and Techn.*, 1997, **303** (1), 313–318. DOI: 10.1080/10587259708039440.
29. Bezborodov V., Dabrowski 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, **20** (1), 1–8. DOI: 10.1080/02678299608032019.
30. Sasnovski G., Bezborodov V., Dabrowski 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, **542** (1), 56–61. DOI: 10.1080/15421406.2011.569518.
31. Bezborodov V., Dabrowski R., Sasnovski G., Dziaduszek J., Kohns P., Schirmer J. A convenient method of synthesis of mesomorphic 2,5-disubstituted cyclo-

- hexan-1-ones by a catalytic reduction of 3,6-disubstituted cyclohex-2-en-1-ones. *Liq. Cryst.*, 1996, **21** (2), 237–241. DOI: 10.1080/02678299608032829.
32. Bezborodov V.S., Dabrowski R., Petrov V.F., Lapanik V.I. Synthesis and properties of some laterally substituted liquid crystals. *Liq. Cryst.*, 1996, **21** (6), 801–812. DOI: 10.1080/02678299608032896.
33. Bezborodov V. S., Lapanik V.I., Sasnouski G.M. LC diketones: synthesis, transformations and mesomorphic properties. *Liq. Cryst.*, 2000, **27** (7), 935–941. DOI: 10.1080/02678290050043897.
34. Dabrowski R., Dziaduszek J., Ziólek 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, **15** (1), 47–51. DOI: 10.2478/s11772-006-0055-4.
35. 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, **40** (10), 1383–1390. DOI: 10.1080/02678292.2013.810785.
36. 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, **40** (10), 1391–1397. DOI: 10.1080/02678292.2013.809801.
37. Mikhalyonok S.G., Arol A.S., Litvinau D.A., Kuz'menok N.M., Bezborodov V.S. The efficient synthesis of substituted 2-methylbenzofurans. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2019, **55** (8), 205–211. DOI: 10.1007/s10593-019-02443-3.
38. Bezborodov V.S., Dabrowski R., Dziaduszek J., Petrov V.F. The synthesis and properties of some mesomorphic cyclohexene derivatives. *Liq. Cryst.*, 1997, **23** (1), 69–75. DOI: 10.1080/026782997208686.
39. Bezborodov V.S. Liquid crystalline 1,4-disubstituted cyclohexenylene derivatives. *Liq. Cryst.*, 1999, **26** (2), 271–280. DOI: 10.1080/026782999205416.
40. Bezborodov V.S., Sasnouski G.M., Lapanik V.I., Dabrowski R., Dziaduszek J., Tyvorskii V.I. 3-Aryl- or 3-(*trans*-4-alkylcyclohexyl)-6-arylcyclohex-2-enones: synthesis, transformations and mesomorphic properties. *Liq. Cryst.*, 1997, **28** (12), 1755–1760. DOI: 10.1080/02678290110099646.
41. Dąbrowski R., Bezborodov V. Developing syntheses of new liquid crystals. *Liq. Cryst.*, 2006, **33** (11–12), 1487–1489. DOI: 10.1080/02678290601119740.
42. Bezborodov V.S., Mikhalyonok S.G., Kuz'menok N.M., Arol A.S., Shandryuk G.A., Merekalov A.S., Otmakhova O.A., Bondarenko G.N., Talroze R.V. Anisotropic derivatives of (-)-*L*-lactic acid and their nanocomposites. *Liq. Cryst.*, 2018, **45** (8), 1223–1233. DOI: 10.1080/02678292.2018.1427809.
43. Безбородов В. С., Михалёнок С. Г., Кузьменок Н. М., Лаланик В. И., Сосновский Г. М. Полупродукты получения жидкокристаллических и анизотропных материалов // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2014. Т. 14, № 4. С. 59–73. [Bezborodov V.S., Mikhalyonok S.G., Kuz'menok N.M., Lapanik V.I., Sasnouski G.M. Intermediates for the preparation of liquidcrystalline and anisotropic materials. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2014, **14** (4), 59–73. (in Russ.)].

Поступила 22.12.2020 г.

Received 22.12.2020

Принята 15.02.2021 г.

Accepted 15.02.2021