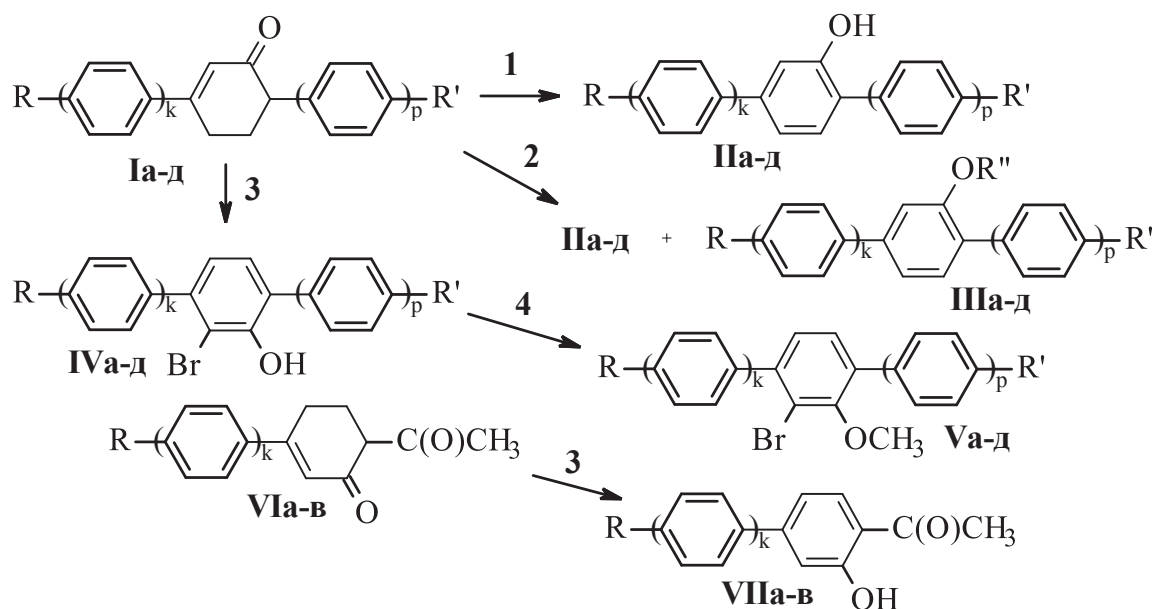


В. С. Безбородов, д-р хим. наук, проф.,
 Н. М. Кузьменок, канд. хим. наук, доц.,
 С. Г. Михалёнок, канд. хим. наук, зав. каф.,
 А. И. Савельев, ассист. (БГТУ, г. Минск);
 В. И. Лапаник, зав. лаб. (НИИ ПФП БГУ, г. Минск)

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПРОДУКТОВ АРОМАТИЗАЦИИ МЕЗОМОРФНЫХ 3,6-ДИЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОГЕКС-2-ЕНОНОВ

Из разнообразных методов, используемых для модификации циклогексенонового фрагмента, несомненный интерес представляет ароматизация его, которая протекает при выдерживании подобных соединений при температуре 150–250°C в присутствии палладия на угле и сопровождается образованием соответствующих гидроксипроизводных с выходом 40–50% [1]. Проведенные нами исследования показали [2], что для ароматизации мезоморфных 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов (**Ia-д**) кроме указанного процесса можно также использовать нагревание с серой при температуре 200°C, окисление перманганатом калия, взаимодействие с N-бромсукцинимидом (НБС), иодом или бромом.



$R = H_9C_4O, H_{11}C_5, H_{17}C_8, H_{21}C_{10}$; $\kappa = 1, 2$; $p = 0, 1$; $R' = OCH_3, C_5H_{11}, C_8H_{17}, CH_2CH_2C^*H(CH_3)CH_2CH_2CH=C(CH_3)_2$; $R'' = CH_3, iso-Pr$. 1) Pd/C, 200°C (S, KMnO₄, НБС); 2) I₂, R''OH; 3) Br₂; 4) CH₃I, KOH

Рисунок 1 – Ароматизация мезоморфных
 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов (**Ia-д**)

При этом было установлено, что в процессе реакции циклогексенонов (**Ia-д**) с иодом в спиртовой среде, одновременно с фенолами (**IIa-д**) образуются соответствующие простые эфиры (**IIIa-д**), выход которых зависит от растворителя и составляет 20–25% для метиловых и 5–10% для изопропиловых эфиров, соответственно. Метиловые эфиры **Va-д** были синтезированы встречно прямым алкилированием бромзамещенных фенолов **IVa-д** по Вильямсону.

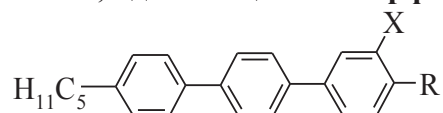
При взаимодействии циклогексенонов (**Ia-д**) с бромом в инертных растворителях (четырёххлористый углерод, диоксан) процесс ароматизации протекает более энергично. Однако, если 3-арил-6-ацетилциклогекс-2-еноны (**VIa-в**) в этих условиях довольно легко превращаются с выходом 70–80% в 4-арил-2-гидроксиацетофеноны (**VIIa-в**) [3], то 3,6-дизамещенные циклогекс-2-еноны (**Ia-д**) дают смесь продуктов, основную долю которых составляют 6-алкил-3-арил-2-бром-фенолы (**IVa-д**), образующиеся в результате присоединения брома по двойной связи циклогексенового кольца, дегидробромирования и затем окислительной ароматизации соответствующих промежуточных диенов. Проведенные дополнительно исследования показали, что, несмотря на протекание в некоторых случаях побочных процессов, ароматизация 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов под действием брома или иода представляет несомненный практический интерес. Данный метод характеризуется однозначностью и направленностью превращений и открывает перспективу получения широкого ассортимента соответствующих гидроксизамещенных многоядерных аренов (**IVa-д**, **VIIa-в**), а при использовании спиртов в качестве растворителей – простых эфиров. Как показали последующие исследования эти соединения успешно могут быть использованы в дальнейших превращениях с целью получения как жидкокристаллических, так и других практически ценных органических соединений, включая анизотропные люминофоры и красители.

Изучение фазовых переходов синтезированных соединений с использованием поляризационного микроскопа позволило обнаружить, что производные дифенила, как правило, не обладают жидкокристаллическими свойствами. Как следует из данных таблицы 1 у 4"-пентил-3,4-дизамещенных терфенилов наблюдается образование смектических фаз – А, С (ферроэлектрических) фаз, причем у простых эфиров, особенно у оптически активных (хиральных) производных цитронеллола, это происходит при более низкой температуре и в более широком температурном интервале (60–70°C).

В продолжение этих исследований нами дополнительно взаимодействием 4-метокси-4'''-октил-[1,1':4',1'':4'',1'''-кватерфенил]-

2'-олов **IIa,б** с оптически активными алифатическими спиртами в присутствии диэтилазодикарбоксилата и трифенилфосфина (метод Мицунобу [4]) в тетрагидрофуране были получены соответствующие хиральные эфиры (таблица 2) и изучены их мезоморфные свойства. Результаты показали, что эти соединения характеризуются образованием смектических А, С (ферроэлектрической), хиральной нематической фаз в температурном интервале 90–130°C. Более узкий температурный интервал существования мезофаз, свойственный для этих кватерфенилов, по-видимому, обусловлен наличием объемных боковых заместителей, вызывающих ослабление межмолекулярных взаимодействий.

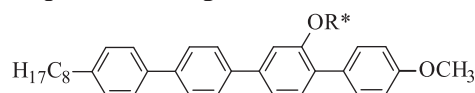
**Таблица 1 – Температуры фазовых переходов
4''-пентил-3,4-дизамещенных терфенилов**



N	X	R	Температуры фазовых переходов, °C						
			Кр		Смф С		Смф А		Иф
a	ОН	C ₈ H ₁₇	•	198	—		•	214	•
б	ОСН ₃	C ₈ H ₁₇	•	79	—		•	112	•
в	ООССН ₃	C ₈ H ₁₇	•	35	—		•	62	•
г	ОСН(СН ₃) ₂	C ₈ H ₁₇	•	43	—		•	47	•
д	ОН	цитр.	•	167	—		•	171	•
е	ОСН ₃	цитр.	•	< 20	•	32	•	73	•

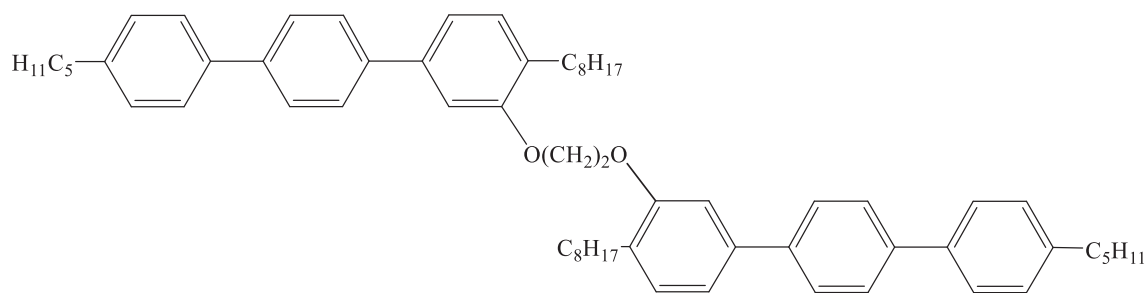
Примечание. цитр. – (–)-CH₂CH₂C*H(CH₃) CH₂CH₂CH=C(CH₃)₂

Таблица 2 – Температуры фазовых переходов замещенных кватерфенилов



N	R*	Температуры фазовых переходов, °C							
		Кр		Смф С		Смф А		Нф	Иф
a	(S) -CH ₂ CH(CH ₃)C ₂ H ₅	•	95,6	-		•	101,3	•	131,4
б	(R) -CH(CH ₃)C ₆ H ₁₃	•	92,7	•	95,5	-		•	95,8

Следует добавить, что симметричные эфиры типа соединения **VIII**, образование которых наблюдалось при ароматизации 3-арил-балкил-замещенных циклогексенонов (**Ia-д**) в этиленгликоле несмотря на жесткую стержнеобразную структуру, не проявляют мезоморфных свойств.



Соединение VIII

Т.пл. 177 °С

Таким образом, проведенные исследования показали, что ароматизация мезоморфных 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов открывает доступ к получению широкого спектра жидкокристаллических полифениленов, включая хиральные, которые обладают разнообразными полезными свойствами и могут найти практическое применение в различных областях науки и техники.

ЛИТЕРАТУРА

1. Downes A. M., Gill N. S., Lions F. The synthesis of some alkylated cyclihexenones and aromatic compounds // J. Am. Chem. Soc. – 1952. – Vol.74, No. 18. – P. 3464–3467.
2. Безбородов В. С., Михалёнок С. Г., Кузьменок Н. М., Лапаник В. И. Хиральные мезоморфные соединения: синтез и направления практического использования // Сб. ст. VII Междунар. науч.-техн. конф. «Минские научные чтения – 2024» в 3 т. Минск, 3–5 декабря 2024 г.: в 3 т. [Электронный ресурс]. – Минск: БГТУ, 2024. – Т. 2. – С. 28–33.
3. Bezborodov V. S., Silenko D. V. On mesomorphic properties of some derivatives of 4-(4-substituted phenyl)-2-hydroxyacetophenone // 14 International Liquid Crystal Conference: Abstracts. – Piza, – 1992. – Vol. 1, P. 88.
4. Mitsunobu O. The use of diethyl azodicarboxylate and triphenylphosphine in synthesis and transformation of natural products // Synthesis. – 1981 – Vol. 81. – P. 1–28.