ВЕСЦІ НАЦЫЯНАЛЬНАЙ АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ № 2 2015 СЕРЫЯ ХІМІЧНЫХ НАВУК

УДК 547.661

С. Г. МИХАЛЁНОК, В. В. ОСТРОВЕРХОВ, В. С. БЕЗБОРОДОВ

СИНТЕЗ 3,6-ДИЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОГЕКСЕНОНОВ И МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА ИХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Белорусский государственный технологический университет

(Поступила в редакцию 11.03.2014)

Мезоморфные производные дифенила, терфенила образуют смектическую или нематическую фазы при низкой температуре, характеризуются высоким значением оптической анизотропии и являются эффективными компонентами жидкокристаллических композиций, предназначенных для электрооптических устройств отображения информации [1, 2].

Ранее нами было показано [3], что различные замещенные дифенилы и терфенилы с высоким выходом (80–90%) могут быть получены из соответствующих 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов.

В развитие данных исследований представляло интерес синтезировать 3,6-дизамещенные циклогекс-2-еноны с иным сочетанием арильных, алкильных, других фрагментов молекул и изучить возможность получения на их основе новых полупродуктов синтеза жидкокристаллических соединений с высоким значением оптической анизотропии.

3,6-Дизамещенные циклогекс-2-еноны **1а**-г получали взаимодействием соответствующих солей Манниха **2а**-г с 4-метоксифенилацетоном **3** или 2-этилацетоуксусным эфиром **4** в кипящем диоксане в присутствии оснований. Осуществление данного процесса в присутствии такого основания как гидроокись калия позволило получить целевые продукты с выходами до 87% без выделения промежуточных веществ, а также без применения различных вспомогательных веществ или межфазных катализаторов.



K =связь, *транс*-1,4-С₆H₁₀, 1,4-С₆H₄.

Ароматизацию 3,6-дизамещенных циклогексенонов **1а**–г осуществляли под действием пятихлористого фосфора в кипящем бензоле, толуоле. Выбор данного реагента был обусловлен анализом литературных данных об ароматизации циклогексенонов [4, 5], результатами исследований [3] и возможностью замены атома кислорода на атом хлора. При этом если процесс ароматизации 3,6-диарилциклогекс-2-енонов **1а–в** протекал однозначно с промежуточным образованием хлордиенов **5а–в**, которые *in situ* под действием кислорода воздуха превращались в 4-замещенные-3-хлор-4"-метокситерфенилы **6а–в**, то аналогичная реакция с 3-(6-метоксинафталин-2-ил)-6этилциклогекс-2-еноном **2г** завершилась образованием двух продуктов – 2-метокси-6-(4-этил-3хлорфенил)нафталина 7 и 2-метокси-1-хлор-6-(4-этил-3-хлорфенил)нафталина **8** в соотношении 1:1 с суммарным выходом 91%. Последующим деметилированием метокситерфенилов **6а–в** под действием йодистоводородной кислоты в кипящей уксусной кислоте получали 4-замещенные-З'-хлор-4"-окситерфенилы **9а–в**, которые далее переводили в соответствующие алкоксипроизводные **10а,б**, сложные эфиры **11** кипячением с галоидными алкилами в спиртовой щелочи или взаимодействием с хлорангидридами кислот в присутствии пиридина.

Следует отметить, что деалкилирование 4-замещенных-3'-хлор-4"-метокси-*пара*-терфенилов **6а**–в под действием хлористого или бромистого алюминия сопровождается образованием продуктов двойного деалкилирования – 4-окси-3'-хлортерфенила и 4-окси-3'-хлоркватерфенила.



$$K =$$
связь, *транс*-1,4-С₆H₁₀, 1,4-С₆H₄, $R = C_8H_{17}$, $R' = C_7H_{15}$.

Строение всех синтезированных соединений подтверждено данными ПМР спектров. Так, в спектрах ПМР (δ, м.д.) 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов **1а**–г присутствуют сигналы протонов ароматических колец. В области 6,55–6,60 м. д. наблюдается синглетный сигнал протона (H-2) в α-положении к карбонильной группе. В области 3,63 м.д., 2,92–2,80 м.д. и 2,46–2,28 м.д. проявляются сигналы протонов циклогекс-2-енонового фрагмента в виде группы мультиплетов.

В спектрах ¹Н ЯМР соединений **6а–в**, **10а–в**, **11** присутствуют сигналы протонов всех ароматических колец в виде пар дублетов для *пара*-дизамещенных фрагментов и двух дублетов и дублета дублетов для тризамещенного ароматического кольца.

Изучение мезоморфных свойств синтезированных соединений **6а–в**, **10а,6**, **11** показало, что 4"-метокси-4-*н*-пентил-3'-хлор-*пара*-терфенил **6а** образует нематическую фазу в температурном интервале 73,5–97°С. Удлинение алкильного радикала и особенно введение дополнительного циклогексанового фрагмента приводит к расширению температурного интервала существования нематической фазы. Замена циклогексаного фрагмента бензольным приводит к появлению у замещенных хлоркватерфенилов **6а**, **106**, **11** смектических А и С фаз в температурном интервале 84–230°С (таблица).

Следует отметить, что с введением атома хлора в бензольное кольцо, сопровождающее уширением молекул и ослаблением межмолекулярных взаимодействий, происходит по сравнению с незамещенными аналогами снижение температуры плавления и перехода к изотропной жидкости. Кроме этого, как показали проведенные исследования, соединения **6а–в**, **10а–в**, **11**, а также аналогичные мезоморфные производные нафталина характеризуются высоким значением оптической анизотропии (Δn) – 0,33–0,38 у замещенных кватерфенилов **6а, 106, 11**. Они хорошо смешиваются с другими классами мезоморфных соединений и являются, несомненно, перспективными компонентами нематических, ферроэлектрических композиций, предназначенных для разнообразных электрооптических устройств отображения информации.

Температуры фазовых переходов эфиров 6а-в, 10а-в, 11

	,Cl
H ₁₁ C ₅ -K	OR

Номер образца	R	К	Температуры фазовых переходов, °С
6a	CH ₃	_	Кр 73,5 Нф 97 Иф
бб	CH ₃	С	Кр 90,3 Нф 273 Иф
6в	CH ₃	В	Кр 115 См А 141 Нф 298 Иф
10a	C ₈ H ₁₇	-	Кр 54 Нф 85 Иф
105	C ₈ H ₁₇	В	Кр 105 См С 122См А 220 Нф 240 Иф
11	C ₇ H ₁₅ CO	В	Кр 84 См С 95 См А 230 Нф 257 Иф

П р и м е ч а н и е. Кр – кристаллическая фаза, Иф – изотропная фаза, См А, С – смектические фазы А и С, Нф – нематическая фаза, В – бензольное кольцо, С – циклогексановое кольцо.

Экспериментальная часть. Чистоту и структуру синтезированных соединений подтверждали данными элементного анализа, хромато-масс спектрометрией (хромато-масс спектрометр – HP 5972 MSD). Спектры ¹H и ¹³C ЯМР растворов веществ в CDCl₃ записывали на спектрометре «Bruker AVANCE 400», внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан.

Температуры фазовых переходов определяли с помощью нагревательного столика, соединенного с поляризационным микроскопом, теплоты фазовых переходов измеряли на дифференциальных сканирующих калориметрах «Perkin-Elmer DSC-2» и «Setaram DSC-92».

6-(4-Метоксифенил)-3-[4-(*транс*-4-пентилциклогексил)фенил]циклогекс-2-енон 16. Смесь 0,1 моль гидрохлорида 1-[4-(*транс*-4-*н*-пентилциклогексил)фенил]-3-(*N*,*N*-диметиламино)пропан-1-она **3**, 16,5 г (0,11 моль) 4-метокси-бензилметилкетона **4** и 14,25 г (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 (400 МГц, CDCl₃, δ): 7,34 (2H, д, *J*=8,5 Гц, H-*мета* к ОСH₃); 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 ОСH₃); 6,58 (1H, с, H-2); 3,87 (3H, с, OCH₃); 3,63 (1H, дд, *J*_{H⁶H^{5a}} = 4,9 Гц, *J*_{H⁶H^{5b}} = 11,3 Гц, H-6); 2,89 (2H, т, *J*=5,7 Гц, H-4); 2,51 (1H, тт, *J*_{H¹H^{6a}} = 12,3 Гц, *J*_{H¹H^{6b}} = 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).

Аналогичным образом получали **6-(4-метоксифенил)-3-(4-***н***-пентилфенил)циклогекс-2-**енон 1а. Выход 77%. Кр 63 °С Нф 75.4°С Иф. ¹Н ЯМР-спектр (400 МГц, CDCl₃, δ): 7,18 (д, *J*=8,5 Гц, 2H, ArH); 7,09 (д, *J*=8,5 Гц, 2H, ArH); 6,98 (д, *J*=8,5 Гц, 2H, ArH); 6,75 (д, *J*=8,5 Гц, 2H, ArH); 6,40 (с, 1H, C=CHCO); 3,80 (с, 3H, OCH₃); 3,63 (м, 1H, COCHAr); 2,80 (м, 2H, CH₂–C=C); 2,65 (т, *J*=7,2 Гц, 2H, CH₂Ar); 2,30 (м, 2H, CH₂CH); 1,55 (м, 2H, CH₂); 1,38 (м, 2H, CH₂); 1,37 (м, 2H, CH₂); 0,88 (т, *J*=7,2 Гц, 3H, CH₃CH₂);

6-(4-метоксифенил)-3-(4-*н***-пентилдифенил)циклогекс-2-енон 1в.** Выход 75%. Кр 141°С См А 243 Нф 250°С Иф. ¹Н ЯМР-спектр (400 МГц, CDCl₃, δ): 7,43 (д, 2H, ArH); 7,30 (д, *J*=8,5 Гц, 2H, ArH); 7,19 (д, *J*=8,5 Гц, 2H, ArH); 7,14 (д, *J*=8,5 Гц, 2H, ArH); 7,09 (д, *J*=8,5 Гц, 2H, ArH); 6,75 (д, *J*=8,5 Гц, 2H, ArH); 6,40 (м, 1H, C=CHCO); 3,80 (с, 3H, OCH₃); 3,63 (м, 1H, COCHAr); 2,88 (м, 2H, CH₂–C=C); 2,60 (т, 2H, CH₂Ar); 2,27 (д, *J*=8,5 Гц, 2H, CH₂CH); 1,71 (м, 2H, CH₂); 1,38 (м, 2H, CH₂); 1,36 (м, 2H, CH₂); 0,88 (т, *J*=7,2 Гц, 3H, CH₃CH₂);

3-(6-метоксинафталин-2-ил)-6-этилциклогекс-2-енон 1г. Выход 65%. ¹Н ЯМР-спектр (400 МГц, CDCl₃, δ): 7,77 (д, *J*=8,5 Гц, 1H, ArH); 7,64 (с, 1H, ArH); 7,61 (м, 1H, ArH); 7,58 (м, 1H, ArH); 7,23 (м, 1H, ArH); 7,18 (с, 1H, ArH); 6,34 (с, 1H, C=CHCO); 3,9 (с, 3H, OCH₃); 2,9 (м, 1H, COCH); 2,60 (м, 2H, CH₂-C=C); 1,90 (м, 2H, CH₂CH); 1,70 (м, 2H, CH₃CH₂); 0,94 (т, *J*=7,2 Гц, 3H, CH₃CH₂).

4"-Метокси-4-(*транс*-4-*н*-пентилциклогексил)-**3**'-хлор-*пара*-терфенил **66**. Смесь 4,3 г (0,01 моль) 6-(4-метокси-фенил)-3-[4-(*транс*-4-*н*-пентилциклогексил)фенил]циклогекс-2-енона **16**, 4,1 г (0,02 моль) хлорида фосфора (V) в 50 мл бензола кипятили в течение 8 ч в колбе с обратным холодильником. После охлаждения органический слой экстрагировали дихлорметаном (3×20 мл), промывали 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 (400 МГц, CDCl₃, \delta): 7,68 (1H, д, J = 1,5 Гц, H-2'); 7,54 (2H, д, J = 8,2 Гц, H-2", 6"); 7,51 (1H, дд, $J_{H^5'H^6'} = 8,2$ Гц, $J_{H^6'H^{2'}} = 1,5$ Гц, H-6'); 7,44 (2H, д, J = 8,7 Гц, H-2, 6); 7,34 (1H, д, J = 8,2 Гц, H-5'); 7,31 (2H, д, J = 7,9 Гц, H-3, 5); 6,98 (2H, д, J = 8,7 Гц, H-3", 5"); 3,87 (3H, с, OCH₃); 2,52 (1H, тт, $J_{H^{1'''}H^{6a'''}} = 12,0$ Гц, $J_{H^{1'''}H^{6b'''}} = 3,8$ Гц, H-1"''); 1,94–1,82 (4H, м, H-2''', 6'''); 1,52–0,97 (11H, м, (CH₂)₃, H-3''', 4''', 5'''); 0,91 (3H, т, J = 7,2 Гц, CH₃).

Аналогичным образом получали **4''-метокси-4-пентил-3'-хлор-***пара*-терфенил **6a**. Выход 64%. Кр 73°С Нф 91°С Иф. ¹Н ЯМР-спектр (400 МГц, CDCl₃, δ): 7,50 (д, *J*=8,5 Гц, 2H, ArH); 7,10 (д, *J*=8,5 Гц, 2H, ArH); 6,92 (д, *J*=8,3 Гц, 2H, ArH); 6,83 (д, *J*=8,5 Гц, 2H, ArH); 6,82(с, 1H, ArH); 6,63 (д, *J*=8,5 Гц, 1H, ArH); 6,58 (д, *J*=8,7 Гц, 1H, ArH); 3,81 (с, 3H, OCH₃); 2,60 (т, 2H, CH₂Ar); 1,70 (п, 2H, CH₂); 1,38 (м, 2H, CH₂); 1,36 (м, 2H, CH₂); 0,88 (т, *J*=7,5 Гц, 3H, CH₃CH₂);

4^{*''*}-метокси-4-*н*-пентил-**3**^{*''*}-хлор-*пара*-кватерфенил 6в. Выход 59%. Кр 115°С См А 141 Нф 298 °С Иф. ¹Н ЯМР-спектр (400 МГц, CDCl₃, δ): 7,72 (д, *J*=8,5 Гц, 2H, ArH); 7,60 (д, *J*=8,4 Гц, 2H, ArH); 7,49 (д, *J*=8,5 Гц, 2H, ArH); 7,15 (д, *J*=8,5 Гц, 2H, ArH); 6,93 (м, 2H, ArH); 6,79 (с, 1H, ArH); 6,60 (д, *J*=8,5 Гц, 2H, ArH); 6,58 (д, *J*=8,5 Гц, 2H, ArH); 3,81 (с, 1H, OCH₃); 2,60 (т, 2H, CH₂Ar); 1,70 (п, 2H, CH₂); 1,38 (м, 2H, CH₂); 1,36 (м, 2H, CH₂); 0,88 (т, *J*=7,2 Гц, 3H, CH₃CH₂);

2-метокси-6-(4-этил-3-хлорфенил)нафталин 7. Выход 61%. Т. пл. 106,9–108,2°С. ¹Н ЯМРспектр (400 МГц, CDCl₃, δ): 7,92 (с, 1H, Ar**H**); 7,78 (д, *J*=8,5 Гц, 1H, Ar**H**); 7,77 (д, *J*=8,7 Гц, 1H, Ar**H**); 7,68 (д, *J*=1,8 Гц, 1H, Ar**H**); 7,65 (м, *J*=1,8 Гц, 8,5 Гц, 1H, Ar**H**); 7,51 (м, *J*=1,8 Гц, 8,0 Гц, 1H, Ar**H**); 7,30 (д, *J*=8,0 Гц, 1H, Ar**H**); 7,16 (м, *J*=2,5 Гц, 8,7 Гц, 1H, Ar**H**); 7,14 (с, 1H, Ar**H**); 3,92 (с, 3H, OC**H**₃); 2,80 (м, *J*=7,5 Гц, 2H, C**H**₂); 1,27 (т, *J*=7,5 Гц, 3H, C**H**₃CH₂).

¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃, δ): 157.8; 140,3; 140,2; 134,8; 134,2; 133,9; 129,8; 129,7; 129,1; 127,8; 127,3; 125,6; 125,5; 125,4; 119,2; 104,5; 55,3; 26,4; 14,1;

2-метокси-1-хлор-6-(4-этил-3-хлорфенил)нафталин 8. Выход 63%. Т. пл. 133,2–133,8°С. ¹Н ЯМР-спектр (400 МГц, CDCl₃, δ): 8.26 (д, *J*=9,0 Гц, 1H, Ar**H**); 7,94 (с, 1H, Ar**H**); 7,80 (д, *J*=9,0 Гц, 1H, Ar**H**); 7,77 (м, *J*=1,8 Гц, 9,0 Гц, 1H, Ar**H**); 7,69 (д, *J*=1,8 Гц, 1H, Ar**H**); 7,52 (м, *J*=1,8 Гц, 8,0 Гц, 1H, Ar**H**); 7,32 (д, *J*=7,7 Гц, 1H, Ar**H**); 7,31 (д, *J*=9,0 Гц, 1H, Ar**H**); 4,04 (с, 3H, OC**H**₃); 2,81 (м, *J*=7,5 Гц, 2H, C**H**₂); 1,28 (т, *J*=7,5 Гц, 3H, C**H**₃CH₂).

¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃, δ): 152,7; 140,6; 139,7; 135,5; 134,3; 131,2; 129,9; 129,6; 128,2; 127,9; 126,7; 125,6; 125,5; 124,2; 114,1; 56,9; 26,5; 14,5.

4''-Гидрокси-4-*н***-пентил-3'-хлор***пара***-терфенил 9а.** Смесь 3,6 г (0,01 моль) 4''-метокси-4-*н*-пентил-3'-хлор-*пара*-терфенил **6а**, 40 мл 57%-ной йодоводородной кислоты в 100 мл ледяной уксусной кислоты кипятили в течение 7 ч в колбе с обратным холодильником. После охлаждения уксусную кислоту нейтрализовали раствором гидрокарбоната натрия и экстрагировали дихлор-метаном (3×35 мл). Органический слой сушили безводным сульфатом натрия и отгоняли растворитель. Выход 65%. ¹Н ЯМР-спектр (400 МГц, CDCl₃, δ): 9,72 (с, 1H, OH); 7,50 (д, *J*=8,5 Гц, 2H, Ar**H**); 7,10 (д, *J*=8,5 Гц, 2H, Ar**H**); 6,92 (д, *J*=8,5 Гц, 2H, Ar**H**); 6,83 (д, *J*=8,5 Гц, 2H, Ar**H**); 6,63 (д, *J*=8,5 Гц, 1H, Ar**H**); 6,58 (д, *J*=8,5 Гц, 1H, Ar**H**); 6,60 (т, 2H, C**H**₂Ar); 1,70 (м, 2H, C**H**₂); 1,38 (м, 2H, C**H**₂); 1,36 (м, 2H, C**H**₂); 0,88 (т, *J*=7,2 Гц, 3H, C**H**₃CH₂).

Аналогичным образом получали **4^{′′′}-гидрокси-4-***н***-пентил-3′′-хлор-***пара***-кватерфенил 9в. Выход 61%. ¹Н ЯМР-спектр (400 МГц, CDCl₃, δ): 9,72 (с, 1H, OH); 7,72 (д,** *J***=8,6 Гц, 2H, ArH**); 7,60 (д, *J*=8,5 Гц, 2H, Ar**H**); 7,49 (д, *J*=8,5 Гц, 2H, Ar**H**); 7,15 (д, *J*=8,5 Гц, 2H, Ar**H**); 6,93 (м, 2H, Ar**H**); 6,79

(c, 1H, ArH); 6,60 (д, *J*=8,5 Гц, 1H, ArH); 6,58 (д, *J*=8,5 Гц, 1H, ArH); 2,60 (т, *J*=7,1, 2H, CH₂Ar); 1,70 (м, 2H, CH₂); 1,38 (м, 2H, CH₂); 1,36 (м, 2H, CH₂); 0,88 (т, *J*=7,2 Гц, 3H, CH₃CH₂).

4''-Октилокси-4-*н***-пентил-3'-хлор-***пара***-терфенил 10а.** Растворяли 1,12 г гидроксида натрия в 100 мл этилового спирта. Затем к раствору добавляли 2,5 г 4''-окси-4-пентил-3'-хлор*пара*-терфенил и 2,3 мл 1-бромоктана и кипятили 19 ч. Потом 50 мл 10%-ного водного раствора гидроксида натрия добавляли к реакционной смеси и кипятили еще 2 ч. Реакционную смесь охлаждали и нейтрализовали концентрированной соляной кислотой до pH 5. Осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из этилового спирта. Выход 63%. Кр 54 Нф 85 Иф. ¹Н ЯМРспектр (400 МГц, CDCl₃, δ): 7,50 (д, *J*=8,5 Гц, 2H, Ar**H**); 7,10 (д, *J*=8,4 Гц, 2H, Ar**H**); 6,92 (д, *J*=8,5 Гц, 2H, Ar**H**); 6,83 (д, *J*=8,7 Гц, 2H, Ar**H**); 6,63 (д, *J*=8,5 Гц, 1H, Ar**H**); 6,58 (д, *J*=8,7 Гц, 1H, Ar**H**); 4,02 (т, *J*=7,1, 2H, C**H**₂OAr); 2,60 (т, *J*=7,2 Гц, 2H, C**H**₂Ar); 1,84–1,20 (м, 18H, 9 C**H**₂); 1,00 (т, *J*=7,2 Гц, 3H, C**H**₃CH₂).

Аналогичным образом получали **4**^{*''*}-октилокси-4-*н*-пентил-**3**^{*''*}-хлор-*пара*-кватерфенил 10в. Выход 71%. Кр 105 См С 122См А 220 Нф 240 Иф. ¹Н ЯМР-спектр (400 МГц, CDCl₃, δ): 7,72 (д, *J*=8,5 Гц, 2H, ArH); 7,60 (д, *J*=8,6 Гц, 2H, ArH); 7,49 (д, *J*=8,5 Гц, 2H, ArH); 7,15 (д, *J*=8,5 Гц, 2H, ArH); 7,13 (д, *J*=8,5 Гц, 2H, ArH); 6,82 (д, *J*=8,5 Гц, 2H, ArH); 6,79 (с, 1H, ArH); 6,60 (д, *J*=8,5 Гц, 1H, ArH); 6,58 (д, *J*=8,5 Гц, 1H, ArH); 4,02 (т, 2H, CH₂OAr); 2,60 (т, *J*=7,2 Гц, 2H, CH₂Ar); 1,84 (м, 2H, CH₂); 1,72 (м, 2H, CH₂); 1,50 –1,20 (м, 14H, 7 CH₂); 1,00 (т, *J*=7,2 Гц, 3H, CH₃CH₂); 0,87 (т, *J*=7,2 Гц, 3H, CH₃CH₂).

4^{*''*}-*н*-Гептилкарбонилокси-4-*н*-пентил-3^{*''*}-хлор-*пара*-кватерфенил 11. 5 г (0,012 моль) 4^{*'''*-окси-4-*н*-пентил-3^{*''*}-хлоркватерфенила и 17 г (0,12 моль) безводной каприловой кислоты помещали в колбу и перемешивали, добавляли 0,1 г концентрированной серной кислоты. После перемешивания в течение 4 ч при температуре 100°С реакционную смесь постепенно охлаждали до комнатной температуры, а затем на ледяной бане медленно добавляли 50 мл воды. Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре 3 ч для дезактивации непрореагировавшей каприловой кислоты. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали водой. Затем осадок сушили в эксикаторе. Выход 68%. Кр 84 См С 95 См А 230 Нф 257 Иф. ¹Н ЯМР-спектр (400 МГц, CDCl₃, δ): 7,72 (д, *J*=8,5 Гц, 2H, ArH); 7,61 (д, *J*=8,5 Гц, 2H, ArH); 7,49 (д, *J*=8,5 Гц, 2H, ArH); 7,15 (д, *J*=8,6 Гц, 2H, ArH); 7,05 (д, *J*=8,5 Гц, 2H, ArH); 6,82 (д, *J*=8,7 Гц, 2H, ArH); 6,79 (с, 1H, ArH); 6,75 (д, *J*=8,5 Гц, 1H, ArH); 6,60(д, *J*=8,5 Гц, 1H, ArH); 2,67 (т, *J*=7,2 Гц, 2H, CH₂CO); 2,60 (т, *J*=7,2 Гц, 2H, CH₂Ar); 1,72 (м, 2H, CH₂); 1,50–1,20 (м, 14H, 7 CH₂); 1,0 (т, *J*=7,1 Гц, 3H, CH₃); 0,87 (т, *J*=7,2 Гц, 3H, CH₃).}

Литература

- 1. Reiffenrath V., Krause J., Plach H. J., Weber G. // Liq. Cryst. 1989. Vol. 5, N 1. P. 159-170.
- 2. Hird M., Goodby J. W., Lewis R. A., Toyne K. J. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2003. Vol. 401, N 1. P. 1-18.
- 3. Bezborodov V. S., Lapanik V.I., Sasnouski G. M., Haase W. // Liq. Cryst. 2005. Vol. 32, N 7. P. 889-900.
- 4. Mphahlele M. J. // Molecules. 2009. Vol. 14, N 12. P. 5308-5322.
- 5. Kim J. M., Lee K. Y., Kim J. N. // Bull. Korean Chem. Soc. 2004. Vol. 25, N 2. P. 328-330.

S. G. MIKHALYONOK, V. V. ASTRAVERKHAU, V. S. BEZBORODOV

SYNTHESIS OF 3,6-DISUBSTITUTED CYCLOHEXENONES AND MESOMORPHIC PROPERTIES OF THEIR AROMATIC DERIVATIVES

Summary

The synthesis of 3,6-disubstituted cyclohex-2-enones, their aromatization by phosphorous pentachloride and preparation of liquid crystalline compounds with high birefringence have been described. The mesomorphic properties of substituted terphenyls and quaterphenyls and their practical application in displays are discussed.