

На правах рукописи

КУТУЛЯ ЛИДИЯ АНТОНОВНА

ХИРАЛЬНЫЕ α , β -НЕНАСЫЩЕННЫЕ КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ С ИНДУЦИРОВАННОЙ
СПИРАЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ

02.00.03. - Органическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Одесса 1993

УДБ 26.550
Работа выполнена в Институте монокристаллов АН Украины.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
профессор П. М. Зоркий

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00825645 (U)

доктор химических наук,
профессор В. И. Дуленко

доктор химических наук,
профессор Г. Л. Камалов

Ведущая организация:

Институт органической химии
АН Украины

Защита диссертации состоится "16" февраля 1993 г. в "10" ч на заседании специализированного совета Д 016.58.02 при Физико-химическом институте им. А. В. Богатского АН Украины.

Адрес: 270080, Одесса, Черноморская дорога, 86. Физико-химический институт АН Украины.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Физико-химического института АН Украины.

Автореферат разослан "25" 12 1992 г.

Ученый секретарь
специализированного совета,
кандидат химических наук

Л. А. Литвинова



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. В последние десятилетия исследования хиральных органических соединений приобрели особую актуальность. Это обусловлено как исключительной важностью таких соединений для медицины, фармакологии, пищевой промышленности, так и способностью немезогенных хиральных веществ индуцировать спиральное упорядочение в нематических и в некоторых смектических жидких кристаллах (ЖК). Жидкокристаллические материалы (ЖКМ) с индуцированной хиральными добавками (ХД) спиральной надмолекулярной структурой являются основой создания разнообразных современных систем отображения и обработки информации (индикаторные устройства для измерительной и радиотехнической аппаратуры, дисплеи современных персональных компьютеров и в перспективе - плоские телевизионные экраны). Актуальным является также создание на основе индуцированных холестерических систем термочувствительных ЖКМ нового поколения с более высокой химической и фотохимической стабильностью по сравнению с традиционно применяемыми эфирами холестерина.

Бурное развитие оптоэлектронной техники и информационных технологий на базе ЖКМ в свою очередь выдвинуло актуальную задачу направленного создания ЖК систем и их отдельных компонентов, в том числе ХД нестероидного типа с необходимыми свойствами.

Хотя способность немезогенных хиральных соединений индуцировать спиральную надмолекулярную структуру в нематических ЖК известна более 30 лет, тем не менее связь между количественной характеристикой этого эффекта - закручивающей способностью, влиянием ХД на термостабильность мезофаз и строением молекул в достаточной мере не выяснена. Не определены требования к структуре немезогенных ХД с оптимальным комплексом характеристик. Поиск хиральных компонентов ЖКМ, хотя и проводился весьма интенсивно, носил тем не менее в большинстве случаев случайный интуитивный характер. Исследованию пространственного строения молекул ХД и его влияния на свойства ЖК систем, не уделялось необходимого внимания.

Наиболее перспективным для выработки принципов направленного поиска хиральных компонентов индуцированных холестерических систем представляется подход, основанный на экспериментальном исследовании связи между строением молекул хиральных соединений и характеристиками их поведения в мезоморфных системах (закручивающей способностью и влиянием на термостабильность мезофаз) на система-

тических рядах веществ с надежно установленными закономерно изменяющимися особенностями электронного и пространственного строения молекул. Именно такой путь избран в работе.

Цель и задачи исследования. Исходя из вышеизложенного, в работе преследовалась основная цель - разработать принципы направленного поиска эффективных хиральных компонентов ЖК систем с индуцированной спиральной структурой на основе исследования связи между строением молекул хиральных соединений и важнейшими количественными характеристиками их поведения в мезофазах - закручивающей способностью и изменением температур фазовых переходов.

В соответствии с поставленной основной целью в работе решался комплекс взаимосвязанных конкретных задач:

- 1) синтез систематических рядов новых хиральных α, β -ненасыщенных карбонильных соединений;
- 2) исследование пространственного строения молекул хиральных карбонильных соединений;
- 3) исследование количественных характеристик поведения хиральных соединений в мезоморфных системах - закручивающей способности и изменения термостабильности мезофаз;
- 4) анализ связи между молекулярной структурой ХД и параметрами их влияния на свойства мезоморфных систем;
- 5) разработка общих принципов молекулярного конструирования эффективных хиральных добавок;
- 6) разработка рекомендаций для практического использования синтезированных и исследованных хиральных соединений.

Объекты и методы исследования. Основными объектами исследования выбраны систематические ряды хиральных α, β -ненасыщенных карбонильных соединений: впервые полученные на основе (-)-ментона (-)-2-арилиден- (I) и (-)-2-арилиден-4-бром-*n*-ментан-3-оны (II), (-)-2-арилиден- и (-)-2,6-диарилиденпроизводные *n*-(4-ментен)-3-она (III и IV), азометины на основе 2-(4'-аминобензилиден)-*n*-ментан-3-она (V), 0-ароилзамещенные диастереомерных 2-оксиметилен-*n*-ментан-3-онов (VI, VII), а также синтезированные в Московском государственном университете д. х. н. Гришиной Г. В. с сотр. бициклические *cis*-*s*-*транс*-ε-аминокетоны - 2,3-циклоалкено-2,3-дегидро-4-пиперидоны с экзоциклическим S-хиральным центром и 1-фенил- (VIII) или 1-бензилэтильным (IX) заместителями у атома азота.

При выборе объектов исследования руководствовались, в первую

очередь, принципом наличия в молекулах хиральных соединений протяженных π -электронных фрагментов, что в общем должно соответствовать условию эффективного дисперсионного взаимодействия ХД с компонентами жидкокристаллических сред. Принималась во внимание также доступность (-)-ментона как хирального синтона. Недостаточная изученность химии (-)-ментона к началу наших работ потребовала исследования ряда его реакций, в частности, стереохимических аспектов процессов с участием изомерных енолят-карбанионов.

Для апробации выработанных на основе анализа результатов исследования α, β -ненасыщенных кетонов и литературных данных общих принципов молекулярного конструирования эффективных ХД направлены синтезированы соединения цепочечного строения - имины на основе S- α -фенил- (X) и S- α -бензил- (XI) этиламинов с протяженной π -электронной системой, включающей C=N и COO группировки.

Настоящее исследование выполнено с применением комплекса современных физико-химических методов ПМР, ИК и УФ спектроскопии, селективного отражения света, дифференциальной сканирующей калориметрии, дипольных моментов, рентгеноструктурного анализа (PCA), расчетов методом молекулярной механики. Такой комплексный подход обеспечивает надежность в решении поставленных задач, ибо каждый из методов по-своему отражает электронное и пространственное строение молекул изучаемых соединений.

Научная новизна. Для синтеза α, β -ненасыщенных кетонов конденсацией Кляйзена - Шмидта с участием (-)-ментона впервые применены суперосновные среды, включающие апротонный растворитель с высокой основностью и основной реагент.

Получены систематические ряды ранее недоступных хиральных α, β -ненасыщенных карбонильных соединений: 2-арилиден- и 2-арилиден-4-бром-*l*-ментан-3-оны, 2-арилиден- и 2,6-диарилиденпроизводные *l*-(4-ментен)-3-она, а также диастереомерные 2-(0-ароил)оксиметил-*l*-ментан-3-оны.

Установлено обращение конфигурации хирального центра в α -положении к карбонильной группе при взаимодействии (-)-ментона с ароматическими альдегидами и алкилформиатами в условиях обратимого образования промежуточных енолят-карбанионов. Реализовано направленное получение 2-оксиметил-*l*-ментан-3-она с сохранением конфигурации ментона при необратимом генерировании енолят-карбанионов действием пространственно затрудненных металлоорганических оснований.

Исследованы направленность и стереохимия радикального бромирования 2-арилиден-*п*-ментан-3-онов *N*-бромсукцинимидом и дегидробромирования образующихся 4-бромпроизводных.

Выяснены особенности пространственного строения новых хиральных α, β -ненасыщенных карбонильных соединений: конфигурация и конформация циклогексанонового или циклогексенонового фрагментов и экзоциклической π -электронной системы, ориентация алкильных групп. Показано, что хиральность молекул исследуемых α, β -ненасыщенных кетонов определяется не только наличием хиральных центров в цикле, но и внутренней спиральностью π -электронного фрагмента.

Для 0-ариольных производных диастереомерных 2-оксиметилена-*п*-ментан-3-онов на основе комплексного физико-химического исследования и теоретического конформационного анализа доказано различие конформаций ментанового фрагмента в кристаллах и в растворах.

Исследована эффективность индуцирования спирального упорядочения в нематиках различной природы новыми хиральными α, β -ненасыщенными карбонильными соединениями и их влияние на термостабильность индуцированных холестерических и смектических-А мезофаз.

На основе полученной структурной информации, качественно-интуитивных представлений об относительной степени молекулярной хиральности и теоретических представлений о природе спирального упорядочения в ЖК выявлены основные факторы, определяющие закономерности изменения закручивающей способности исследуемых хиральных соединений. Установлено сильное влияние на закручивающую способность и на термостабильность мезофаз формы молекул ХД: оптимальными характеристиками обладают соединения с хирально-анизотричными квазицилиндрическими молекулами.

Доказана возможность количественной характеристики закручивающей способности как конформационно однородных, так и лабильных соединений на основе расчетных функций диссимметрии Кузьмина - Стельмаха с учетом типа спиральности конформеров.

Показано, что в системах нематик - ХД со специфическим взаимодействием компонентов (образование комплексов с переносом заряда, *H*-комплексов, диполь-дипольных ассоциатов) эффективность спирального закручивания определяется формой и степенью хиральности образующихся комплексов.

Установлено, что введение в π -электронный остов хиральных молекул терминальных алкильных или оксиалкильных заместителей возрастающей длины, не отражаясь на закручивающей способности,

вызывает ослабление разрушающего эффекта добавок в мезофазах с переходом к проявлению стабилизирующего влияния и (при достаточной протяженности π -электронной системы) мезоморфных свойств.

На основе анализа полученных данных выработаны общие принципы молекулярного конструирования хиральных соединений, способных эффективно индуцировать спиральное упорядочение в мезофазах, не снижая в значительной степени их термостабильность.

Практическая ценность. Выработаны принципы направленного поиска новых хиральных соединений - компонентов индуцированных холестерических ЖК (ХЖК).

Предложены препаративные методы синтеза хиральных α, β -ненасыщенных карбонильных соединений на основе доступного хирального синтона - (-)-ментона. Создан ассортимент высокоэффективных ХД - компонентов ЖКМ, которые могут применяться для создания разнообразных устройств отображения и обработки информации. Разработанные ХД апробированы в НИИ "Волга" (г. Саратов), в Угличском ПО "Чайка", ПО "Октябрь" (г. Винница).

Разработаны принципы создания термоиндикаторных ЖК материалов нестероидного типа; предложены конкретные рецептуры термочувствительных композитов с различным температурным интервалом термочувствительности в диапазоне 25 - 57 °С.

Изученные реакции (-)-ментона и разработанные методики, а также ряд синтезированных α, β -ненасыщенных кетонов могут быть использованы для получения новых энантимерно чистых хиральных соединений, потенциально обладающих физиологической активностью.

Автор выносит на защиту:

- методы синтеза арилиденпроизводных n -ментан-, 4-бром- n -ментан и n -(4-ментен)-3-онов, диастереомерных 2-оксиметил- n -ментан-3-онов и их 0-ароилзамещенных;
- стереохимические аспекты конденсации (-)-ментона с ароматическими альдегидами и алкилформиатами в равновесных условиях образования промежуточных енолят-карбанионов;
- метод стереоспецифичного формилирования (-)-ментона с сохранением конфигурации;
- установленные структурные особенности арилиденпроизводных n -ментан-, 4-бром- n -ментан- и n -(4-ментен)-3-онов;
- представления о повышении конформационной лабильности молекул производных n -ментан-3-она при замене 2-арилиденовых

группировок О-ароил-β-оксиметиленовыми;

- концепцию о наличии протяженного π-электронного или иного высокополяризуемого фрагмента в молекулах ХД и их квазицилиндрической форме как необходимых условиях эффективного индуцирования спиральной структуры в мезофазах;
- подходы к количественному описанию закономерностей влияния строения молекул ХД на их закручивающую способность, основанные на установленных корреляционных соотношениях с функциями диссимметрии Кузьмина - Стельмаха, применение этих подходов к конформационно лабильным соединениям;
- представления о влиянии на закручивающую способность ХД их специфических межмолекулярных взаимодействий с нематическими растворителями как следствии изменения формы и степени хиральности образующихся комплексов;
- установленные закономерности влияния примесных хиральных соединений на термостабильность индуцированных холестерических и смектических-А фаз;
- выработанные общие принципы молекулярного конструирования хиральных компонентов индуцированных ХЖК.

Апробация работы. Отдельные части диссертации докладывались и обсуждались на V и VIII Конференциях социалистических стран по жидким кристаллам (Одесса, 1983; Краков, 1989), на XI, XII, XIII и XIV Международных конференциях по жидким кристаллам (США, Беркли, 1986; ФРГ, Фрайбург, 1988; Канада, Ванкувер, 1990; Италия, Пиза, 1992), на V и VI Всесоюзных конференциях "Жидкие кристаллы и их практическое применение" (Иваново, 1985; Чернигов, 1988), на XIV, XV и XVI Украинских республиканских конференциях по органической химии (Одесса, 1982; Ужгород, 1986; Тернополь, 1992), на VII и VIII Всесоюзных симпозиумах по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (Пушино, 1986; Новосибирск, 1990), на V Всесоюзной конференции по динамической стереохимии и конформационному анализу (Одесса, 1984), на IV и VI Всесоюзных конференциях по термодинамике органических соединений (Куйбышев, 1985; Минск, 1990), на III Научно-техническом семинаре "Оптические свойства жидких кристаллов и их применение" (Ленинград, 1983), на I Всесоюзном семинаре "Оптика жидких кристаллов" (Ленинград, 1987), на Совещании "Надмолекулярная структура и электрооптика жидких кристаллов" (Львов-Славское, 1986), на Всесоюзной конференции "Химия неопределенных соединений", посвященной памяти А. М. Бутлерова

(Казань, 1986), на Всесоюзном совещании "Перспективы расширения ассортимента химических реактивов для обеспечения потребности ведущих отраслей народного хозяйства и научных исследований" (Ярославль, 1987), на II Всемирном Конгрессе по теоретической органической химии (Канада, Торонто, 1990), на Летней Европейской конференции по жидким кристаллам (Вильнюс, 1991), на VI Всесоюзном Совещании по органической кристаллохимии (Киев, 1991).

Публикации. Материалы диссертации представлены в 22 статьях и 4 авторских свидетельствах СССР, а также опубликованы в тезисах вышеуказанных конференций.

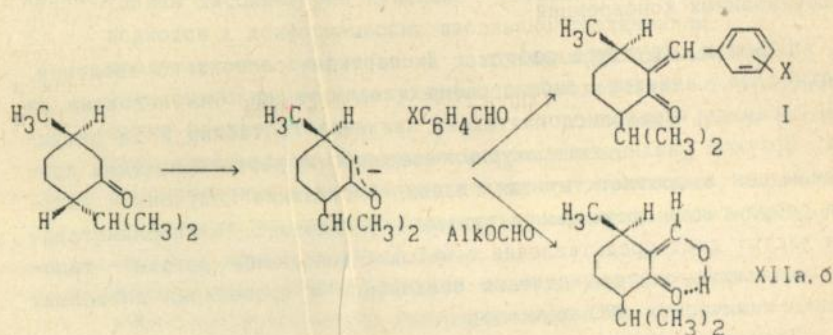
Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, библиографии и приложений. Она изложена на 461 странице машинописного текста, включая 79 таблиц и 58 рисунков. Краткий анализ литературных сведений по рассматриваемым проблемам дан в соответствующих главах. Обсуждение полученных автором результатов проведено в главах 1-5. Глава 6 (экспериментальная часть) дает представление о методах выполнения работы - типовых методиках синтеза целевых соединений и проведения важнейших физико-химических экспериментов.

Настоящая работа обобщает цикл исследований, выполненных автором в период 1980-1991 г.г. во ВНИИ монокристаллов, сцинтилляционных материалов и особо чистых химических веществ (ныне Институт монокристаллов АН Украины). В выполнении отдельных этапов работ принимали участие аспиранты И. Б. Немченко, Г. П. Семенова и В. В. Ващенко, мл. н. сотрудники С. С. Олейник и Т. В. Хандримайлова, н. с. Л. Д. Паценкер. Ряд исследований проведен в творческом сотрудничестве с кафедрой органической химии и НИИ химии Харьковского госуниверситета (применение ПМР и ИК спектроскопии, конформационные расчеты), Физико-химическим институтом им. А. В. Богатского АН Украины (исследования методом ПМР, расчеты функций диссимметрии) и Институтом физики АН Украины (РСА). Автор выражает глубокую признательность д. х. н. Ю. Е. Шапиро, к. х. н. И. С. Пивненко, В. Е. Кузьмину, И. Б. Стельмаху, С. Н. Ярмоленко и к. ф. - м. н. В. И. Кулишову за плодотворное сотрудничество. Автор благодарен к. ф. - м. н. А. В. Толмачеву и Л. Н. Лисецкому за помощь в постановке измерений шага спирали в индуцированных ХЖК и содействие в проведении калориметрических экспериментов, к. х. н. В. А. Аверину и В. Я. Шнолю, инженеру Л. И. Проценко за проведение хроматографических исследований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. СИНТЕЗ ХИРАЛЬНЫХ α, β -НЕНАСЫЩЕННЫХ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ (-)-МЕНТОНА

Для получения систематических рядов хиральных соединений с протяженным π -электронным фрагментом в работе использованы реакции (-)-ментона с ароматическими альдегидами (конденсация Кляйзена - Шмидта) и алкилформиатами (конденсация Кляйзена), протекающие через промежуточное образование енолят-карбанионов (схема 1):



X = H (а), 4-F (б), 4-Cl (в), 4-Br (г), 4-CN (д), 4-NO₂ (е),
3-NO₂ (ж), 4-OCN₃ (з), 4-OC₂H₅ (и), 4-N(CH₃)₂ (к), 4-C₆H₅ (л),
4-C₆H₄CH₃-4' (м), 4-C₆H₄OC₅H₁₁-4' (н)

Схема 1

В традиционных условиях реакции Кляйзена - Шмидта (щелочной катализ в спиртовых или спиртово-водных растворах) не удалось получить соединения I с удовлетворительными выходами. Преодолеть затруднения оказалось возможным при проведении конденсации в суперосновных средах, включающих апротонный высокоосновный растворитель и основной реагент. В качестве растворителей применялись диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамид (ДМФА), диметилацетамид (ДМАА), гексаметилтриамид фосфорной кислоты (ГМФТА), в качестве основного реагента - гидроксид калия. Реакцию проводили в большинстве случаев при эквимолярном соотношении реагентов и соотношении ментон - КОН 1:0,7, температуре 20 - 25 °С. Продолжительность процесса (1,5 - 4 ч, при реакции с *l*-диметиламинобензальдегидом 120 ч) варьировали в соответствии с представлениями о влиянии заместителей различной электронной природы на реакцию

способность бензальдегидов в катализируемой основаниями конденсации Кляйзена - Шмидта.

Первые апробированное проведение реакции Кляйзена - Шмидта в суперосновных средах позволило получить ряд соединений I с хорошими выходами (35 - 55% очищенных продуктов). Наиболее низкую реакционную способность в конденсации с ментоном, как и следовало ожидать, проявляет *n*-диметиламинобензальдегид (выход очищенного продукта в этом случае лишь 15% при значительно большей, чем для других альдегидов, продолжительности синтеза). В случае ароматических альдегидов с повышенной электрофильностью карбонильного углеродного атома (нитро- и цианозамещенные) реакцию проводили в смешанном растворителе (ДМСО - метанол или ДМФА - метанол 4:1) и при пониженном количестве основания (ментон - КОН 1:0.36).

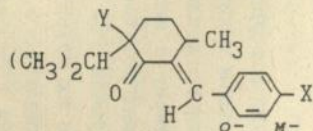
Химическое строение всех полученных кетонов I подтверждено данными ПМР и ИК спектров (см., например, табл. 1).

Особый интерес представляют стереохимические аспекты конденсации (-)-ментона с ароматическими альдегидами. Вследствие известной способности (-)-ментона (*транс*-ориентация алкильных групп относительно цикла) в присутствии оснований эмеризоваться в равновесную смесь с (+)-изоментом (*цис*-изомер) в суперосновных средах можно было ожидать образования арилиденпроизводных обоих этих диастереомеров. Однако проведенные эксперименты показали образование в условиях синтеза предпочтительно одного арилиденпроизводного, причем идентичного продукту, получаемому с низким выходом в спиртовых средах. Комплексные исследования полученных веществ с помощью физико-химических методов, включая РСА (раздел 2), позволили установить, что алкильные группы в их молекулах находятся в *цис*-положении относительно циклогексанового кольца. Таким образом, конфигурация полученных соединений I соответствует не исходному (-)-ментону, а его диастереомеру - (+)-изоментону.

Для выяснения возможных причин установленного обращения конфигурации хирального центра в α -положении к карбонильной группе в процессе взаимодействия (-)-ментона с ароматическими альдегидами использованы результаты теоретического конформационного анализа методом молекулярной механики. Выполненные расчеты показали энергетическую предпочтительность пространственной структуры 2-бензилиденпроизводного (+)-изоментона с аксиальной метильной группой в кресловидной конформации цикла, по сравнению с любой из кресловидных или *twist*-конформаций 2-бензилиденпроизводного с конфигу-

Таблица 1

Данные спектров ПМР (δ , м.д.; J, Гц) некоторых
2-арилиден- (I) и 2-арилиден-4-бром-*п*-ментан-3-онов (II) (CDCl₃, 360 МГц)



I Y = H

II Y = Br

X, Y	Пара- метр	H ¹	H ⁴	CH ₃	Изопропил			5,6-CH ₂	=CH	H _{O-}	H _{M-}
					CH	(CH ₃) ₂					
X = OCH ₃ Y = H	δ	3.43	2.22	1.21	2.58	0.89	0.96	1.85 ¹⁾	7.13	7.35	6.90
	J	6.7	3.3	6.7	3.3	6.9	6.9	(1.79-1.89)		8.0	8.0
	J	4.1	7.3		6.9						
	J	0	11.4								
X = Cl Y = H	δ	3.37	2.25	1.17	2.56	0.91	0.97	1.85 ¹⁾	7.04	7.28	7.34
	J	7.0	3.3	7.0	3.3	7.0	7.0	(1.79-1.89)		8.0	8.0
	J	4.0	8.5		7.0						
	J	0	10.0								
X = OCH ₃ Y = Br	δ	3.45	-	1.21	2.97	1.03	1.24	2.00 ¹⁾	7.38	7.39	6.92
	J	6.5	-	6.5	6.7	6.5	6.3	(1.66-2.33)		8.2	8.2
	J	3.3	-								
	J	0	-								

¹⁾ Приведен центр мультиплета.

рацией (-)-ментона. С учетом этого, а также представлений о равновесном характере всех стадий реакции Кляйзена - Шмидта, образование предпочтительно продуктов I с обращенной конфигурацией C⁴ представлено как следствие эпимеризации, проходящей через образование енолят-карбанионов "Б" и "Ж" исходного кетона "А" и образующегося из него кетола "Е" (схема 2). Дегидратация последнего с образованием более напряженной структуры арилиденпроизводного "И" (-)-ментона, по-видимому, в заметной степени не происходит.

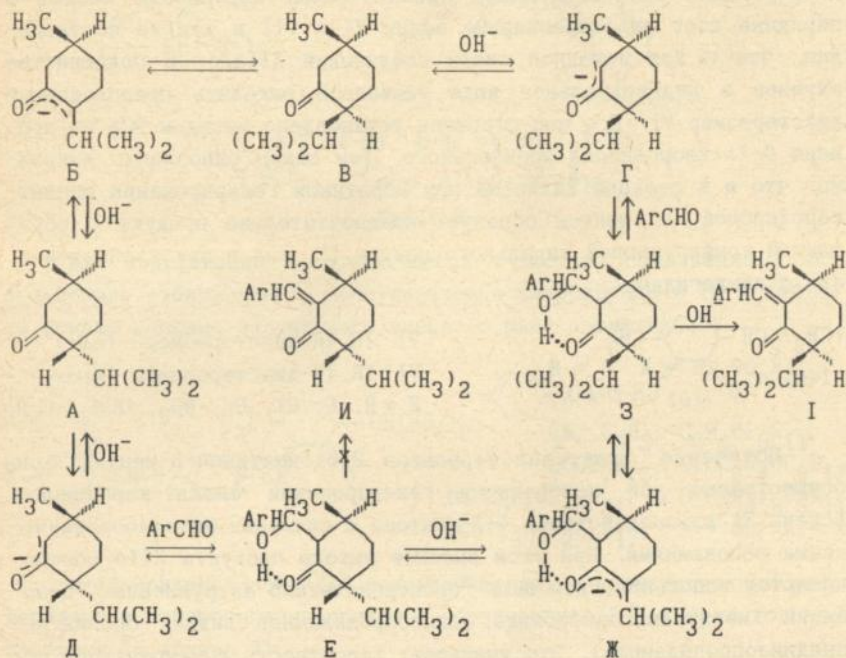


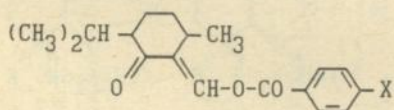
Схема 2

В суперосновных средах система равновесий между енолят-карбанионами (-)-ментона и (+)-изоментона "Д" $\rightleftharpoons$ "Г" устанавливается значительно быстрее, чем в спиртово-водных щелочных растворах. Этот фактор наряду с увеличением равновесных концентраций енолят-карбанионов "Д" и "Г" определяет увеличение эффективности конденсации в суперосновных системах по сравнению со спиртово-водными.

Разработанный способ синтеза 2-арилиден-*n*-ментан-3-онов в суперосновных средах защищен авторским свидетельством и реализован на Харьковском заводе химреактивов НПО "Монокристаллреактив",

где внедрены методики получения пяти соединений I с $X = 4\text{-Cl}$, 4-Br , 4-OCH_3 , 4-CN и $4\text{-C}_6\text{H}_5$.

Обращение конфигурации хирального центра C^4 установлено и для реакции (-)-ментона с алкилформиатами (схема 1). В традиционных условиях ее проведения, обеспечивающих равновесный характер процессов генерирования промежуточных енолят-карбанионов "Б", "Д" (схема 2), образуется смесь диастереомерных 2-оксиметиле-*n*-ментан-3-онов XIIa, б с *цис*- и *транс*-ориентацией алкильных групп. Ее этерификация хлорангидридами ароматических карбоновых кислот в пиридине дает диастереомерные эфиры VI и VII в том же соотношении, что и для исходной смеси соединений XIIa, б. В большинстве случаев в индивидуальном виде удавалось выделить преобладающий диастереомер VI. Его *цис*-строение установлено методом PCA на примере 0-(*n*-хлорбензоил)производного. Тем самым однозначно доказано, что и в реакции Кляйзена при обратимом генерировании енолят-карбанионов (-)-ментон образует предпочтительно продукт с обращенной конфигурацией хирального центра C^4 , как и при взаимодействии с альдегидами.



VI 1R,4R-диастереомеры (*цис*)

VII 1R,4S-диастереомеры (*транс*)

$X = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_2, \text{OCH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$

Получение *транс*-диастереомера 2-оксиметиле-*n*-ментан-3-она осуществлено при необратимом генерировании енолят-карбанионов (схема 2) взаимодействием (-)-ментона с сильными металлоорганическими основаниями. При этом высокие выходы продукта XIIб обеспечиваются использованием лишь "пространственно затрудненных" оснований (мезитилмагнийбромид, диизопропиламида лития, броммагnezилдиизопропиламида). Это уменьшает вероятность конкурентного образования енолят-карбанионов "Б", не реагирующих с алкилформиатами. *Транс*-строение образующегося 2-оксиметиле-*n*-ментан-3-она XIIб подтверждено данными PCA его 0-(*n*-хлорбензоил)производного.

Модификацией полученных соединений I (схема 3) впервые синтезированы хиральные соединения II и III. Предпочтительная направленность использованных при этом реакций установлена на основе данных ПМР: отсутствие в спектрах продуктов II сигнала H^4 и параманнитное смещение септета изопропильного CH (табл. 1); появление в случае кетонов III сигнала H^5 с δ 6.46-6.59 м.д.

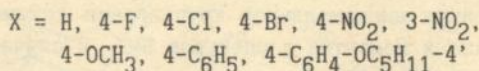
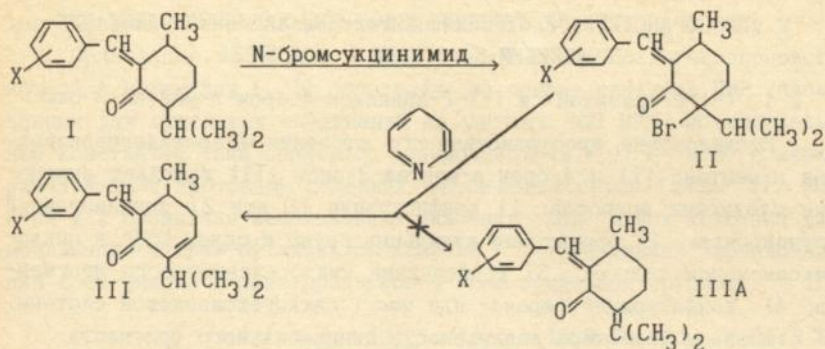
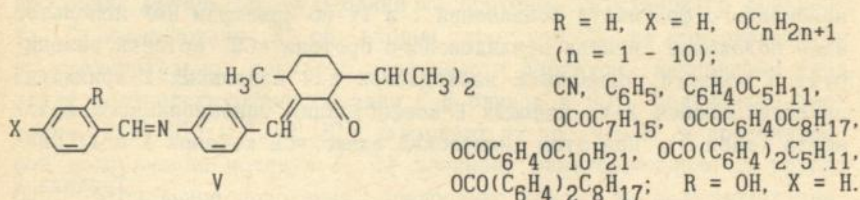


Схема 3

Для модификации экзоциклической π -системы соединений I использовано избирательное восстановление нитрогруппы в Ie и синтез на основе впервые полученного амина Io ряда азометинов V:



n -(4-Ментен)-3-он XIII взаимодействует с ароматическими альдегидами в суперосновных средах с образованием 2,6-диарилиденпроизводных IV (схема 4):

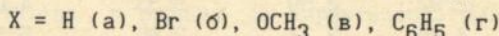
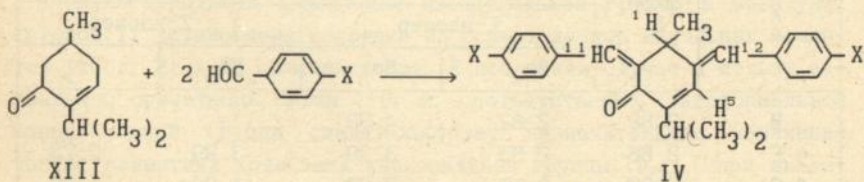


Схема 4

Это подтверждают спектры ПМР продуктов реакции (характерные синглетные сигналы H^5 δ 6.46-6.65 м.д., $\text{H}^{1,1}$ δ 7.25-7.48 м.д. и $\text{H}^{1,2}$ δ 6.78-6.94 м.д.; кватер H^1 δ 4.61-4.90 м.д.).

2. ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ ХИРАЛЬНЫХ КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ (-)-МЕНТОНА

2.1. (-)-2-Арилиден- и (-)-2-арилиден-4-бром-*л*-ментан-3-оны

Исследование пространственного строения 2-арилиденпроизводных *л*-ментан- (I) и 4-бром-*л*-ментан-3-онов (II) включает выяснение следующих вопросов: 1) конфигурации (Е или Z) циннамоильной группировки; 2) ориентации алкильных групп и связи C-Br в циклогексаноновом кольце; 3) конформации циклогексанонового фрагмента; 4) конфигурации (*транс*- или *цис*-) циклогексаноновой системы; 5) степени и характера апланарности циннамоильного фрагмента.

Е-Конфигурация циннамоильной группировки установлена исходя из данных дипольных моментов и спектров ПМР. В случае 2-арилиден-4-бром-*л*-ментан-3-онов II с помощью метода дипольных моментов не только подтверждена Е-конфигурация циннамоильного фрагмента, но и получены доводы в пользу аксиальной ориентации связи C-Br в циклогексаноновом кольце (табл. 2).

В качестве основного критерия определения конфигурации циннамоильного фрагмента соединений I и II по спектрам ПМР использовано положение сигнала арилиденового протона =CH, который резонирует в области, близкой к наблюдаемой для модельных 2-арилиденциклогексанонов XIV, имеющих Е-конфигурацию циннамоильного фрагмента (табл. 3). При этом химический сдвиг =CH кетонов I и II зна-

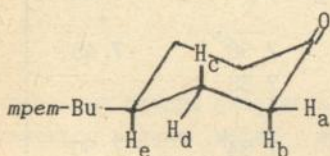
Таблица 2

Дипольные моменты
2-(X-бензилиден)-4-бром-*л*-ментан-3-онов II в бензоле

X	$\mu_{\text{эксп.}}$, Д	$\mu_{\text{расч.}}$, Д			
		Е-изомер		Z-изомер	
		Br _α	Br _β	Br _α	Br _β
H	2.88	2.82	4.38	-	-
4-F	2.66	2.55	3.39	3.99	5.78
4-Cl	2.92	2.59	3.33	4.09	5.90
4-NO ₂	4.35	3.77	2.90	6.31	8.20
3-NO ₂	4.31	4.37	4.67	5.94	7.74
4-OCH ₃	3.12	3.01	4.69	2.56	4.01
4-C ₆ H ₅	3.00	2.82	4.38	-	-

чительно отличается от такового для полученной фотохимическим путем Z-формы 2-бензилиден-6-метилциклогексанона ($\delta_{\text{CH}} = 6.30$ м. д.).

Ориентация алкильных групп относительно циклогексанового кольца в молекулах I, II определена на основе спектров ПМР, записанных для отдельных соединений на частоте 360 МГц, по вицинальным константам спин-спинового взаимодействия (^3J) H^1 и H^4 с неэквивалентными протонами соседних метиленовых групп (табл. 1). При этом для сравнения использовали значения аналогичных констант для модельного 4-*трет*-бутилциклогексанона ("заторможенная" кресловидная конформация с экваториальной 4-*трет*-бутильной группой):



$$\begin{aligned} ^3J_{\alpha\alpha}: \quad ^3J_{\beta\beta} &= 13.2 \text{ Гц}; \quad ^3J_{\gamma\gamma} = 11.9 \text{ Гц}; \\ ^3J_{\alpha\beta}: \quad ^3J_{\alpha\gamma} &= 2.9 \text{ Гц}; \quad ^3J_{\beta\delta} = 5.9 \text{ Гц}; \\ ^3J_{\delta\epsilon} &= 2.9 \text{ Гц}; \\ ^3J_{\alpha\delta}: \quad ^3J_{\alpha\epsilon} &= 1.2 \text{ Гц}; \end{aligned}$$

Сигнал H^1 в спектрах соединений I, II представлен дублетом кватетов с ^3J 6.5 - 7.0 Гц и 3.3 - 4.1 Гц за счет взаимодействия с протонами группы CH_3 и с одним из протонов метиленового фрагмента. Взаимодействие H^1 со вторым протоном CH_2 не обнаруживается и, следовательно, согласно зависимости Карплуса, двугранный угол между соответствующими связями C-H близок к 90° . Полученные значения $^3J(\text{H}^1, \text{H}^5)$ и $^3J(\text{H}^1, \text{H}^6)$ указывают на то, что H^1 в преобладающей конформации молекул I, II занимает экваториальное, а группа CH_3 - аксиальное положение. Аналогично исходя из полученных значений $^3J(\text{H}^4, \text{H}^5)$ и $^3J(\text{H}^4, \text{H}^6)$ соединений I (табл. 1) протону H^4 следует приписать аксиальную ориентацию. Следовательно, изопропил в молекулах I занимает преимущественно экваториальное положение.

Экваториальная ориентация изопропильной группы в молекулах кетонов II установлена косвенно на основе данных дипольных моментов (табл. 2) и ИК спектроскопии. В последнем случае в пользу аксиальной ориентации связи C-Br и, соответственно, экваториальной изопропильной группы свидетельствует незначительное изменение частот валентных колебаний карбонильной группы ($\nu_{\text{C=O}}$) при введении α -бромзаместителя, в отличие от характерного для известных структур с экваториальной связью C-Br сильного повышения $\nu_{\text{C=O}}$.

Установленная из анализа спектров ПМР ориентация алкильных групп (метил аксиален, изопропил экваториален) может реализовываться в двух альтернативных конформациях ментанового фрагмента

Таблица 3

Химические сдвиги (δ , м.д.) арилиденового протона в спектрах ПМР соединений I-III, XIV и протона H_β структур XV в CCl_4

X	I	II	III	XIV	XV
H	7.01	7.26	7.36	7.31	7.59; 7.56
4-F	6.99	7.22	7.34	7.35	-
4-Cl	6.98	7.19	7.30	7.32	-
4-Br	6.94	7.19	7.29	-	7.49
4-CN	6.95	-	-	-	-
4-NO ₂	7.00	7.30	7.41	7.38	7.60
3-NO ₂	7.00	7.29	7.42	-	-
4-OCH ₃	6.97	7.22	7.35	7.36	7.45
4-OC ₂ H ₅	6.99	-	-	7.36	-
4-C ₆ H ₅	7.04	7.34	7.45	-	-
4-N(CH ₃) ₂	6.90	-	-	7.34	7.50

соединений I, II: структура A_1 - кресловидная конформация с *цис*-конфигурацией алкилов и структура A_2 - *твист*-конформация цикла с *транс*-конфигурацией алкильного замещения. Структура A_2 соответствует исходному (-)-ментону, A_1 - его диастереомеру (+)-изоментону (рис. 1). Молекулярные модели структур A_1 и A_2 , а также результаты конформационного анализа методом молекулярной механики показали, что форма A_1 2-бензилиденпроизводного с *цис*-конфигурацией алкильного замещения энергетически выгоднее по сравнению с *твист*-конформациями (расчетными аналогами формы A_2) *транс*-диастереомера с псевдоаксиальной метильной и псевдоэкваториальной изопропильной группами. Это веский довод в пользу *цис*-конфигурации (структура A_1) полученных соединений I. В соответствии с результатами расчетов следует ожидать, что кетоны I существуют в растворах практически полностью в кресловидной конформации A_1 .

Прямое экспериментальное определение конфигурации циклогексанового фрагмента молекул I и конформации кольца проведено методом PCA на примере *n*-хлор- и *n*-метоксизамещенных соединений Iв, Iз (X = 4-Cl и X = 4-OCH₃). В таблице 4 приведены значения торсионных углов, характеризующих особенности этих структур. Чередование знаков торсионных углов $\varphi_1 - \varphi_5$ в цикле, как и их абсолютные значения указывают на то, что циклогексановое кольцо в исследуемых соединениях имеет конформацию кресла. При этом очевидно, что

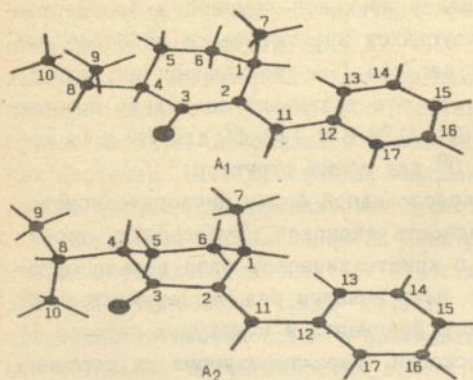


Рис.1. Возможные пространственные модели A_1 и A_2 2-бензилиден-*п*-ментан-3-она Ia.

алкильные группы находятся в *cis*-положении относительно циклогексанового кольца: метил - аксиален, а изопропил - экваториален.

Важнейшим фактором, определяющим энергетическую предпочтительность образующихся структур соединений I по сравнению с другими возможными стереоизомерными формами следует считать неблагоприятные невалентные взаимодействия между метильной группой и бензольным кольцом (в особенности, в случае форм с экваториальной группой CH_3). Наличие значительных взаимодействий валентно несвя-

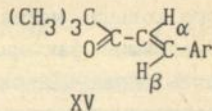
Таблица 4

Торсионные углы (φ_1 , град.) в структурах
Iв ($\text{X} = \text{Cl}$) и Iз ($\text{X} = \text{OCH}_3$)

Торсионный угол		Структура Iв	Структура Iз
φ_1	$\text{C}^3 \text{C}^2 \text{C}^1 \text{C}^6$	-37.4	-44.4
φ_2	$\text{C}^2 \text{C}^1 \text{C}^6 \text{C}^5$	41.6	57.7
φ_3	$\text{C}^1 \text{C}^6 \text{C}^5 \text{C}^4$	-53.7	-66.3
φ_4	$\text{C}^6 \text{C}^5 \text{C}^4 \text{C}^3$	62.2	60.4
φ_5	$\text{C}^5 \text{C}^4 \text{C}^3 \text{C}^2$	-53.1	-46.1
φ_6	$\text{C}^4 \text{C}^3 \text{C}^2 \text{C}^1$	40.4	39.2
φ_7	$\text{C}^7 \text{C}^1 \text{C}^2 \text{C}^3$	81.1	82.3
φ_8	$\text{C}^6 \text{C}^4 \text{C}^3 \text{C}^2$	-173.4	-170.6
φ_9	$\text{O}^1 \text{C}^3 \text{C}^2 \text{C}^{11}$	38.5	34.9
φ_{10}	$\text{C}^3 \text{C}^2 \text{C}^{11} \text{C}^{12}$	178.2	175.8
φ_{11}	$\text{C}^2 \text{C}^{11} \text{C}^{12} \text{C}^{13}$	42.7	31.7
φ_{12}	$\text{C}^2 \text{C}^{11} \text{C}^{12} \text{C}^{17}$	-144.0	-149.1

занных атомов (в частности, между арильной группой и фрагментом $>C\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{smallmatrix}$) проявляется и в реализующихся энергетически наиболее выгодных структурах исследуемых веществ I, обуславливая их некоторую стерическую напряженность. На это указывают аномально высокие значения валентных углов $C^1C^2C^{11}$ (126.8 и 130.4° для Iв и Iз соответственно) и $C^2C^{11}C^{12}$ (130.0° для обеих структур).

Естественным следствием кресловидной формы циклогексанонного фрагмента является непланарность еноновой группировки: торсионный угол φ_e в структурах I в кристаллической фазе весьма существенен (табл. 4). Кроме того, нами выявлен ряд экспериментальных доказательств апланарности этого фрагмента в молекулах кетонов I, II по данным ПМР и ИК спектроскопии, характеризующим их строение в растворах, в том числе в жидкокристаллических. В спектрах ПМР критерием акомпанарности карбонильной группы и двойной связи является диамагнитное смещение сигнала арилиденного протона относительно сигнала H_β модельных планарных *транс-с-цис*-арилиденпинаколинов XV (табл. 3). В это смещение



вносят вклад ряд факторов: а) увеличение π -электронной плотности на β -углеродном атоме за счет уменьшения поляризации связи $>C=C<$ при нарушении копланарности и, соответственно, сопряжения в еноновом фрагменте (основной вклад); б) изменение дезэкранирующего эффекта группы $C=O$ через пространство; в) ослабление дезэкранирующего эффекта магнитной анизотропии кольцевого тока бензольного кольца при его развороте относительно плоскости этиленовой группировки; г) изменение π -электронного заряда на β -углеродном атоме связи $>C=C<$ вследствие нарушения сопряжения с бензольным кольцом.

Проведенные оценка и анализ соответствующих вкладов в $\Delta\delta_{=CH}$ показали, что как в молекулах модельных *транс*-2-арилиденциклогексанонов XIV, так и в случае исследуемых соединений I и II карбонильная группа и двойная связь существенно акомпанарны. Апланарность еноновой группировки в наибольшей степени проявляется в случае кетонов I, для растворов которых соответствующий торсионный угол θ оценен значением $30 - 40^\circ$, что хорошо соответствует результатам теоретического конформационного анализа и экспериментальным данным РСА (табл. 4).

Разворот бензольного кольца относительно плоскости двойной связи не должен существенно отражаться на значениях $\delta_{=CH}$ исследуемых кетонов I, II. Об акомпанарности этих групп судили по харак-

теру резонанса фенильных протонов соединений Ia, IIa (синглет, в отличие от мультиплета для XV, X = H). В полном соответствии с данными ПМР теоретический конформационный анализ показал сильный разворот бензольного кольца относительно этиленовой группировки в случае молекул, находящихся в растворах и, возможно, в мезоморфных системах. Но в кристаллах апланарность указанных групп, согласно данным РСА, проявляется существенно слабее (табл. 4).

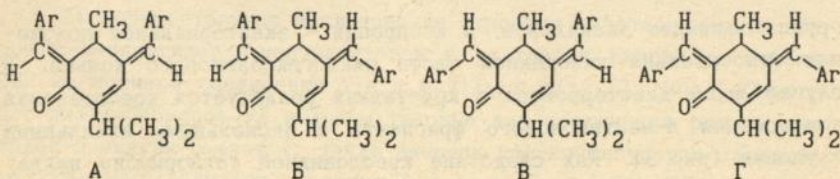
Подробное исследование ИК спектров кетонов I, II и модельных 2-арилиденциклогексанонов XIV в растворах в CCl_4 , CHCl_3 и в твердой фазе позволило также выявить экспериментальные проявления апланарности циннамоильного фрагмента, в частности, в положении и относительных интенсивностях полос $\nu_{\text{C=O}}$, $\nu_{\text{C=C}}$ и $\nu_{\text{ар.}}$. На основе наблюдаемых закономерностей констатирована более выраженная апланарность циннамоильной системы соединений I, II по сравнению с модельными кетонами XIV с одинаковыми арильными группировками.

Полученные экспериментальные данные для кетонов I, II и модельных систем XIV показали, что из двух главных факторов, определяющих особенности пространственного строения подобных структур: эффекта сопряжения в π -электронной системе и взаимодействия валентно несвязанных атомов, последний играет решающую роль.

2.2. (-)-2-Арилиден- и (-)-2,6-диарилиден-*n*-(4-ментен)-3-оны

Сопоставление экспериментальных значений дипольных моментов (-)-2-арилиден-*n*-(4-ментен)-3-онов III с рассчитанными по векторной аддитивной схеме для возможных *E*- и *Z*-изомеров, а также химические сдвиги протона $=\text{CH}$ (табл. 3) указывают на *E*-конфигурацию их циннамоильного фрагмента, как и в случае кетонов I, II.

В случае 2,6-диарилиденпроизводных *n*-(4-ментен)-3-она IV по расположению арильных групп относительно экзоциклических двойных связей возможны изомерные структуры А - Г. На основе данных ПМР (положение сигналов виниленовых и ароматических протонов) и дипольных моментов показано, что эти соединения существуют в форме А.



Анализ изменений $\delta_{\text{C}=\text{H}}$ соединений III по сравнению с кетонами I, II (табл. 3) и модельными системами XIV и XV, а также характер ИК спектров в области поглощения $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ и $\nu_{\text{ар.}}$ указывают на более высокую степень планарности еноновой группировки в случае кетонов III (торсионный угол $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ оценен значением не более $10 - 15^\circ$). Степень разворота бензольного кольца относительно плоскости $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ существенно не меняется в сравнении со структурами I, II.

Циклогексеноновый фрагмент кетонов III существенно уплощен и может иметь полукресловидные конформации с псевдоаксиальной (А) и псевдоэкваториальной (Б) группой CH_3 . Исходя из полученных значений $^3\text{J}(\text{H}^1, \text{CH}_2)$ (6.6 и 1.0 - 1.5 Гц) для кетона IIIж ($\text{X} = \text{OCH}_3$) сделано заключение, что конформационное равновесие в CDCl_3 практически полностью смещено в сторону формы А, что обусловлено наличием в форме Б сильных взаимодействий псевдоэкваториальной группы CH_3 с арильной группировкой. С таким заключением согласуются и характеристики резонанса H^5 : $^3\text{J}(\text{H}^5, \text{CH}_2)$ 6.3 и ≈ 1.0 Гц.

2.3. 2-(0-ароил)производные диастереомерных 2-оксиметилен-*п*-ментан-3-онов

Диастереомерные эфиры 2-оксиметилен-*п*-ментан-3-онов оказались примером соединений, конформации молекул которых существенно различны в кристаллической фазе и в растворах. Рентгеноструктурное исследование, выполненное на примерах 0-(*п*-хлорбензоил)производных, показало, что в кристаллической фазе молекулы *цис*-диастереомера имеют полукресловидную конформацию *п*-ментанового фрагмента с уплощенной оксиеноновой группировкой (рис. 2). Метильная

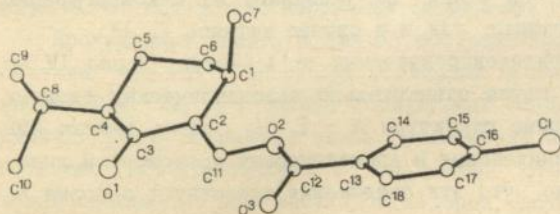


Рис. 2. Молекулярная структура *цис*-диастереомера 0-(4-хлорбензоил)оксиметилен-*п*-ментан-3-она.

группа занимает аксиальное, а изопропил - экваториальное положение относительно уплощенной части циклогексанонового кольца. В случае *транс*-диастереомера в кристаллах реализуется кресловидная конформация *п*-ментанового фрагмента с аксиальными алкильными группами (рис. 3). Как следствие кресловидной конформации цикла,

еноновая группировка в молекулах *транс*-диастереомера существенно апланарна (торсионный угол $O=C-C=C$ составляет 29°). Для обоих диастереомеров характерна *E*-конфигурация замещения относительно двойной связи и *s-цис*-конформация сложноэфирной группировки, что обуславливает анизометричную форму молекул.

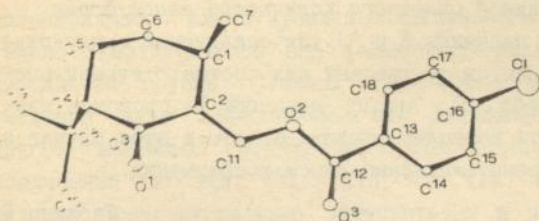


Рис. 3. Молекулярная структура *транс*-диастереомера 0-(4-хлорбензоил)оксиметил-*л*-ментан-3-она.

Конформационный анализ методом молекулярной механики, выполненный для диастереомерных 0-бензоилпроизводных, показал, что в растворах этих соединений, в отличие от кетонов I, нет оснований ожидать преимущественного существования тех же конформаций, которые реализуются в кристаллической фазе. Согласно проведенным расчетам, для *цис*-диастереомера энергетически наиболее выгодна, как и для кетонов I, кресловидная конформация ментанового фрагмента с аксиальной метильной и экваториальной изопропильной группами и существенным торсионным углом (45°) в еноновой группировке. Рассчитанная заселенность такой конформации 81% при 298 К. Наряду с этим можно ожидать наличия в растворах заметного количества двух *twist*-форм с аксиальной или псевдоаксиальной метильной группой.

Для *транс*-диастереомера, согласно расчетам, две конформации (*twist* с псевдоаксиальными и кресловидная с аксиальными алкильными заместителями) имеют практически одинаковые конформационные энергии; из них статистически должна преобладать *twist*-форма. В такой ситуации в реальных растворах, в особенности в мезоморфных, возможно как сосуществование различных форм с близкими энергиями, так и наличие преимущественно одного из конформеров, стабилизированного за счет межмолекулярных взаимодействий со средой.

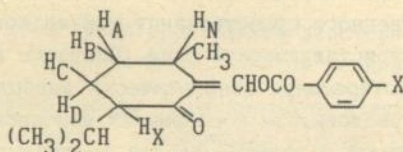
Экспериментальное исследование строения диастереомерных эфиров 2-оксиметил-*л*-ментан-3-онов в растворах выполнено методом ПМР на примере соединений VIв,д и VIIв,д ($X = Cl, NO_2$). Спектры *цис*-диастереомеров VI подобны таковым для соединений ряда 2-арил-*л*-ментан-3-онов I, также имеющих *цис*-конфигурацию алкильного замещения (близкие значения δ и J, табл. 1, 5). Это указывает

на существование в растворах эфиров VI, как и в случае кетонов I (раздел 2.1), преимущественно кресловидной конформации с аксиальной метильной группой и экваториальным изопропилом. Наблюдаемое некоторое различие ^3J в мультиплетах H^1 и H^4 для структур I и VI (табл. 1 и 5) соответствует представлению о наличии в последнем случае наряду с кресловидной заметного количества *twist*-формы.

Характер спектров, значения δ и ^3J для соединений *транс*-ряда VIIв, д значительно отличаются от таковых для соответствующих *цис*-диастереомеров VIв, д (табл. 5). Анализ значений ^3J протонов циклогексанового фрагмента позволил заключить, что в этом случае в растворах реализуется преимущественно *twist*-конформация.

Таблица 5

Химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия протонов циклогексанового кольца диастереомерных соединений VI и VII (250 МГц, CD_2Cl_2)



Параметр, протоны	Соединение			
	VIв	VIд	VIIв	VIIд
δ , H_A	1.81	1.82	1.32	1.34
δ , H_B	1.81	1.82	2.07	2.05
δ , H_C	1.81	1.82	1.89	1.90
δ , H_D	1.81	1.82	1.63	1.65
δ , H_N	3.36	3.39	3.19	3.22
δ , H_X	2.14	2.17	2.07	2.05
^3J , $H_A H_C$	-	-	2.9	2.9
^3J , $H_A H_D$	-	-	9.3	9.4
^3J , $H_B H_C$	-	-	8.2	8.3
^3J , $H_B H_D$	-	-	2.9	2.9
^3J , $H_C H_X$	10.3	10.2	5.3	5.4
^3J , $H_D H_X$	6.9	6.7	8.8	8.9
^3J , $H_A H_N$	5.9	6.5	7.0	7.0
^3J , $H_B H_N$	1.0	1.1	7.0	7.0

На основе результатов комплексных физико-химических исследований для каждого типа изученных хиральных соединений построены наиболее вероятные пространственные молекулярные модели. Их сопоставительный анализ позволил выявить ряд общих особенностей пространственного строения молекул, молекулярной формы изученных ХД:

1. Анизометричность молекул, обусловленная Е-конфигурацией циннамоильного или О-ароил-β-оксиенонового фрагментов и дополнительно экваториальной или псевдоэкваториальной ориентацией изопропильной группы. Степень анизометрии молекул возрастает при введении любых заместителей или фенильной, бензилидениминной и других "линейных" группировок в *пара*-положение бензольного кольца соединений Ia, IIa, IIIa, IVa, Va, VIa, VIIa и уменьшается при наличии *транс*-аксиальных заместителей в циклогексаноновом фрагменте (II, VII). Наиболее анизометричны азометиновые структуры V. В случае соединений IV отмечена тенденция к симметризации относительно молекулярной оси, проходящей через ось изопропильной группы и псевдоэкваториальную связь С-Н у хирального центра; при X = Н (IVa) молекулы имеют квазисферическую форму.

2. Конформационная однородность соединений I - IV, т.е. существование их молекул преимущественно в виде одного конформера. При введении арилидениминных группировок в *пара*-положение бензольного кольца соединения Ia (структуры V) или включении мостикового сложноэфирного звена между этиленовой и арильной группами (структуры VI и VII) такая конформационная "жесткость" молекул ослабляется, появляется возможность сосуществования в растворах различных конформаций с близкими энергиями.

3. Во всех исследованных ХД I - VII ориентацию аксиальной или псевдоаксиальной метильной группы можно приближенно представить как ортогональную некоторой базисной молекулярной плоскости, проходящей через среднюю плоскость циклогексанонового или циклогексенонового фрагментов, оси изопропильной группы и одной или двух арилиденовых группировок.

4. π-Электронная система α,β-ненасыщенных карбонильных соединений I - VII существенно апланарна. Апланарность енонового звена в структурах I - V ввиду реализации преимущественно одной конформации циклогексанонового или циклогексенонового фрагментов имеет стереоспецифичный характер (строго определенный знак торсионного угла $O=C \rightarrow C=C$). Это обуславливает важный дополнительный элемент их молекулярной хиральности - спиральную хиральность.

3. ЗАКРУЧИВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ХИРАЛЬНЫХ α , β -НЕНАСЫЩЕННЫХ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИИ

В качестве нематических растворителей для исследования закручивающей способности полученных α , β -ненасыщенных карбонильных соединений в работе применялись главным образом мезогены азометинового типа: 4-метоксибензилиден-4'-бутиланилин (МББА) и 4-бутил-оксибензилиден-4'-бутиланилин (БББА). Их выбор обусловлен сравнительно слабой полярностью молекул, отсутствием специфических взаимодействий с исследуемыми немезогенными ХД. При исследовании отдельных групп соединений применялись мезогенные 4-алкил- и 4-алкилокси-4'-цианобифенилы и их смеси, эвтектика *транс*-4-бутил- и *транс*-4-гексилциклогексанкарбоновых кислот (ЭЦГКК), а также мезогены со сложноэфирным фрагментом.

При анализе результатов сравнительного исследования различных ХД исходили из предпосылки, что их закручивающая способность как количественная характеристика эффекта, свойственного только хиральным соединениям, связана со степенью хиральности молекул. Влияние различных структурных особенностей молекул на их степень хиральности рассматривалось как на основе качественно-интуитивных представлений о хиральности, так и с использованием имеющихся в литературе подходов к ее количественной оценке.

Как важнейшую установленную закономерность следует отметить тот факт, что закручивающая способность в каждом ряду структурно подобных соединений I - III заметно возрастает при введении в *пара*-положение бензольного кольца заместителей любой электронной природы (табл. 6, 7) симбатно росту ван-дер-ваальсовых объемов и поляризуемостей. Аналогичное влияние оказывает и введение бензилидениминной группировки (азометиновые соединения V, для V_a $X = H$, $\beta = -43.7 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{мол. дол.}^{-1}$). В то же время структурные изменения в ментановом фрагменте (введение аксиального бромзаместителя в *транс*-положение к метильной группе, элиминирование хирального центра C^4 в соединениях III) при постоянной арилиденовой группировке, как правило, лишь слабо отражаются на значениях $|\beta|$ (табл. 6, 7). Закручивающая способность α , β -ненасыщенных кетонов I - III более чем на порядок превышает таковую для (-)-ментона ($|\beta| \approx 0.7 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{мол. дол.}^{-1}$), т.е. именно введение π -электронной арилиденовой группировки в положение 2 циклических хиральных кетонов приводит к высокозакручивающим структурам. Важным является

Таблица 6

Закручивающая способность хиральных соединений I

Соединения	X	$-\beta$, $\text{мкм}^{-1} \cdot \text{мол. дол.}^{-1}$	
		МББА	БББА
Ia	H	19.9 $\pm$ 3.1	16.6 $\pm$ 1.4
Iб	4-F	22.8 $\pm$ 3.1	21.9 $\pm$ 0.9
Iв	4-Cl	29.6 $\pm$ 2.1	26.5 $\pm$ 0.5
Iг	4-Br	32.6 $\pm$ 3.0	26.5 $\pm$ 0.6
Id	4-CN	34.1 $\pm$ 1.3	31.2 $\pm$ 0.7
Ie	4-NO ₂	35.3 $\pm$ 3.2	30.7 $\pm$ 2.0
Iж	3-NO ₂	14.4 $\pm$ 1.8	16.2 $\pm$ 1.2
Iз	4-ONH ₃	30.5 $\pm$ 1.1	26.6 $\pm$ 2.0
Iи	4-OC ₂ H ₅	29.0 $\pm$ 0.2	29.4 $\pm$ 2.0
Iк	4-C ₆ H ₅	41.9 $\pm$ 1.4	37.4 $\pm$ 2.3
Iл	4-C ₆ H ₄ -CH ₃ -4'	42.4 $\pm$ 1.0	-
Im	4-C ₆ H ₄ -OC ₅ H ₁₁ -4'	54.0 $\pm$ 4.0	-

также тот факт, что в ряду алкилоксизамещенных азометинов V закручивающая способность не зависит от длины алкильной цепочки.

На основе анализа установленных закономерностей и имеющихся литературных данных показано, что необходимым условием высокой закручивающей способности является наличие протяженного π -электронного или иного высокополяризуемого фрагмента при достаточно анизометричной (хирально-анизотропной) форме молекул хиральных соединений. Добавки с квазисферическими молекулами, даже имеющими развитую π -электронную систему, обладают низкой закручивающей способностью (например, кетон IVa, $\beta_{\text{МББА}}$ и $\beta_{\text{БББА}}$, табл. 8).

Заключение о необходимости наличия в молекулах ХД анизометричного π -электронного фрагмента, основанное на результатах эксперимента, находится в соответствии с теоретическими моделями холестерической мезофазы (ХМФ) (Гуссенс, Ван-дер-Мейер), рассматривающими дисперсионное взаимодействие хиральных молекул в качестве основного источника сил, вызывающих формирование спирального упорядочения. Именно высокополяризуемые π -электронные фрагменты молекул добавок преимущественно формируют их хиральное поле дисперсионных сил, определяют хирализующее влияние на окружение. С другой стороны, исходя из качественно-интуитивных представлений, на-

Таблица 7

Закручивающая способность хиральных соединений II, III

X	Соединение	$-\beta$, $\text{мкм}^{-1} \cdot \text{мол. дол.}^{-1}$		Соединение	$-\beta$, $\text{мкм}^{-1} \cdot \text{мол. дол.}^{-1}$	
		МБА	ББА		МБА	ББА
H	IIa	23.0 $\pm$ 1.1	16.1 $\pm$ 0.9	IIIa	16.7 $\pm$ 0.6	12.8 $\pm$ 0.5
4-F	IIб	27.6 $\pm$ 1.5	22.4 $\pm$ 1.4	IIIб	22.1 $\pm$ 0.6	18.3 $\pm$ 2.1
4-Cl	IIв	30.5 $\pm$ 1.8	21.4 $\pm$ 2.2	IIIв	23.5 $\pm$ 0.8	22.8 $\pm$ 1.2
4-Br	IIг	32.2 $\pm$ 1.0	21.9 $\pm$ 1.5	IIIг	24.4 $\pm$ 1.0	22.6 $\pm$ 1.0
4-NO ₂	IIд	36.6 $\pm$ 3.1	31.0 $\pm$ 1.8	IIIд	26.7 $\pm$ 1.1	28.5 $\pm$ 2.7
3-NO ₂	IIе	26.8 $\pm$ 1.6	19.5 $\pm$ 1.2	IIIе	10.8 $\pm$ 1.5	16.2 $\pm$ 1.5
4-OCH ₃	IIж	32.8 $\pm$ 0.7	24.3 $\pm$ 2.4	IIIж	28.0 $\pm$ 0.6	25.8 $\pm$ 1.7
4-C ₆ H ₅	IIз	44.5 $\pm$ 3.1	32.0 $\pm$ 2.0	IIIз	38.0 $\pm$ 1.0	33.6 $\pm$ 1.0

личие протяженной π -системы в молекулах ХД I - III, V может рассматриваться как фактор высокой степени их молекулярной хиральности, поскольку обуславливает сильную неравноценность замещения у хиральных центров. Такая неравноценность замещения и, соответственно, степень хиральности молекул и их закручивающая способность возрастают при введении в пара-положение бензольного кольца соединений Ia, IIa, IIIa любых группировок (табл. 6, 7). Этот эффект, однако, проявляет тенденцию к затуханию, как отчетливо прослеживается на примере азометиновых соединений V: введение бензидиниминной группировки в молекулу Ia (табл. 6) повышает $\beta \approx 1.2$ раза (для Va, X = H, $|\beta| = 43.7 \pm 2.3 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{мол. дол.}^{-1}$), при дальнейшем удлинении π -системы (например, X = $\text{OCO}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Alk}$) достигается повышение $|\beta| \approx$ на 25%, до $53.9 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{мол. дол.}^{-1}$).

Таблица 8

Закручивающая способность соединений IV в различных нематиках

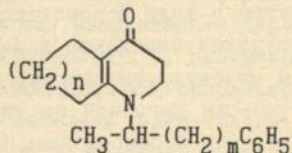
Соединение	X	$-\beta$, $\text{мкм}^{-1} \cdot \text{мол. дол.}^{-1}$				
		МБА	ББА	5ЦБ	ЭЦГКК	5ОЦБ ¹⁾
IVa	H	11.4 $\pm$ 1.8	6.2 $\pm$ 1.1	56.0 $\pm$ 4.0	20.0 $\pm$ 1.8	23.5 $\pm$ 2.4
IVб	Br	28.6 $\pm$ 3.0	17.9 $\pm$ 1.2	66.6 $\pm$ 1.8	43.7 $\pm$ 5.6	-
IVв	OCH ₃	40.4 $\pm$ 1.7	20.1 $\pm$ 3.5	68.4 $\pm$ 8.5	44.7 $\pm$ 4.1	-
IVг	C ₆ H ₅	63.9 $\pm$ 1.5	37.5 $\pm$ 3.0	100.0 $\pm$ 10.0	64.8 $\pm$ 1.0	-

¹⁾ 5ОЦБ - 4-пентилокси-4'-цианобифенил.

Требование наличия в молекулах ХД протяженного π -электронного фрагмента не предполагает, однако, что он должен включать непрерывную систему сопряженных связей. Важной является взаимная пространственная ориентация фрагментов π -системы, определяющая молекулярную форму, выполнение принципа неравноценности замещения у хиральных центров. Не обязательным является и планарное строение π -электронного фрагмента хиральных молекул. Более того, в работе рассматриваются как важные факторы высокой закручивающей способности соединений I - V стереоспецифичная скрученность их еоновой группировки и существенный разворот бензольного кольца относительно плоскости этиленовой связи, определяющие дополнительную спиральность молекул. С уменьшением степени апланарности может быть связано понижение значений $|\beta|$ непредельных кетонов III по сравнению с I с одинаковыми заместителями X (табл. 6, 7).

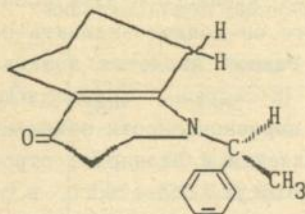
Для эффективного индуцирования спиральной структуры в мезо-фазах важное значение может иметь также специфичная ортогональная ориентация аксиальной метильной группы - общая структурная особенность ХД I - VII. Если π -система молекул добавок определяет их хиральное дисперсионное взаимодействие с окружением, то ортогональная к базисной молекулярной плоскости метильная группа дополнительно обуславливает специфическое межмолекулярное стерическое отталкивание, способствуя формированию надмолекулярной спирали. Представляется, что соотношение расстояний ортогональной группы CH_3 от двух концов молекулы (в направлении ее длинной оси) является важным фактором относительной степени хиральности. Весьма резкое изменение этого соотношения в ряду квазисимметричных ХД IV с одновременным существенным изменением формы молекул от квазисферической для IVa к хирально-анизотропной квазицилиндрической для IVг является, по всей вероятности, причиной значительного увеличения $|\beta|$ в этом ряду, наблюдаемого в МББА и БББА (табл. 8).

Сильное влияние молекулярной формы ХД на закручивающую способность установлено также на примере *цис*-энаминокетонов VIII, IX. Для соединений VIII согласно теоретическому конформационному анализу преобладающей в растворах является конформация VIIIA со сближенными в пространстве энаминокетонной и фенильной группами и, как следствие этого, квазисферической формой молекул:

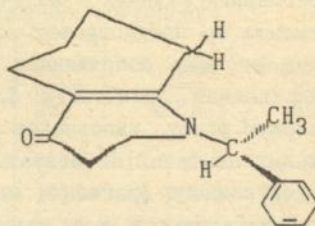


VIII $m = 0$; $n = 2, 3$

IX $m = 1$; $n = 1-3$



VIII A



VIII Б

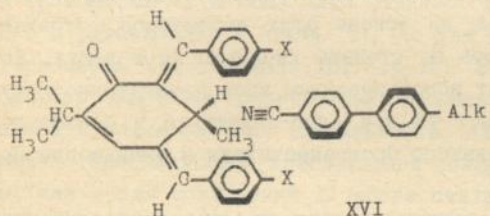
В ряду таких добавок наблюдается очень низкая закручивающая способность ($|\beta|_{\text{МББА}} = 4.2 \div 6.2 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{мол. дол.}^{-1}$). Значения $|\beta|$ существенно возрастают при переходе к енаминокетонам IX (при $n = 2$ $\beta_{\text{МББА}} = -10.0 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{мол. дол.}^{-1}$). Такая закономерность отражает изменения молекулярной формы соединений IX в мезофазе по сравнению с VIII. Благодаря наличию метиленового звена между хиральным центром и фенильной группой и связанной с этим возможности дополнительных внутренних вращений в случае IX наряду с квазисферической конформацией, аналогичной VIIIA, возможно существование более анизометричной высокозакручивающей конформации, доля которой, по-видимому, увеличивается в нематической ориентирующей среде.

Изменение формы хиральных частиц в индуцированных холестерических системах и обусловленное этим изменение закручивающей способности может быть также следствием специфического взаимодействия между молекулами добавки и нематического растворителя. Это отчетливо проявляется в различии закручивающей способности енаминокетонов VIII и IX в инертном нематике МББА и в ЭЦГКК. На основе исследования ИК спектров для модельных систем CCl_4 - транс-4-гексилциклогексанкарбоновая кислота - енаминокетон с различным соотношением концентраций кислота - енаминокетон и для мезоморфных растворов установлено, что в ЭЦГКК енаминокетоны существуют полностью в виде Н-комплексов. Анализ молекулярных моделей показал, что такие комплексы характеризуются более анизометричной формой, чем молекулы енаминокетонов, что должно благоприятствовать энергетически выгодной их упаковке в нематической среде с более эффективным формированием спиральной надмолекулярной структуры, чем в инертном МББА. Поэтому для енаминокетонов ряда IX значения $|\beta|$ в ЭЦГКК значительно (в 2 - 3 раза) превышают таковые в МББА.

Другим примером влияния природы нематика на закручивающую способность ХД, обусловленного эффектами специфических межмолеку-

лярных взаимодействий, являются данные для кетонов IV (табл. 8). Увеличение значений $|\beta|$ в ЭЦГКК по сравнению с МББА в этом ряду особенно значительно для соединений IVa, б с квазисферическими молекулами (в 1.5 - 2 раза по сравнению с МББА). В этих случаях образование Н-комплексов кетонов с алкилциклогексанкарбоновыми кислотами приводит к наиболее резкому изменению анизотрии и степени хиральности "закручивающих" частиц, способствуя более эффективному формированию спиральной надмолекулярной структуры по сравнению с таковым в инертном МББА.

Особенностью соединений IV является значительное увеличение $|\beta|$ в 5ЦБ по сравнению с МББА (табл. 8), в то время как для их структурных аналогов III, как и для кетонов I, значения $|\beta|$ при такой замене растворителя несколько понижаются, что соответствует различию параметра порядка и упругих констант МББА и 5ЦБ. Эта особенность интерпретирована на основе представлений о специфическом взаимодействии ХД IV с 5ЦБ. Предложен и обоснован наиболее вероятный механизм взаимодействия - образование ассоциатов XVI



типа комплексов с переносом заряда за счет внедрения электронодефицитного цианозамещенного фрагмента молекул нематика в некоторую внутримолекулярную "полость" ХД между

бензольными кольцами, ориентированными почти параллельно друг другу. Ассоциаты такого типа характеризуются более анизометричной формой, чем "свободные" молекулы IV.

Важным фактором высокой закручивающей способности исследуемых хиральных соединений мы считаем их конформационную однородность, т.е. существование преимущественно в виде одного конформера с определенной ориентацией алкильных групп в циклогексанановом кольце и, соответственно, строго определенным направлением скрученности еноновой группировки (типом спиральности). В противном случае (сосуществование конформеров с противоположной спиральностью и противоположным знаком β) статистическая закручивающая способность могла бы значительно понижаться, т.к. результирующее закручивание (p^{-1}) определяется аддитивным соотношением:

$$p^{-1} = \beta_1 m_1 \pm \beta_2 m_2$$

(β_1 и β_2 - закручивающие способности отдельных конформеров; m_1 и m_2 - их мольные доли в системе).

Однако не исключено, что во многих случаях сосуществующие конформеры характеризуются одинаковым типом спиральности.

Для конформационно однородных ХД I - IV показана возможность количественного описания закономерностей изменения закручивающей способности в зависимости от степени хиральности молекул в рамках корреляционных соотношений. В качестве параметра молекулярной хиральности использованы значения расчетных функций диссимметрии (ФД) по Кузьмину - Стельмаху, характеризующих нарушение симметрии структур относительно возможных зеркально-поворотных осей S_n . Из числа атомных параметров, предложенных авторами используемой модели для характеристики степени диссимметрии хиральных молекул, в работе применены атомные рефракции (R) и атомные массы (M) в соответствии с существующими теоретическими представлениями о роли сил дисперсионного притяжения и сил стерического отталкивания в формировании упорядочения в ЖК системах. Численные наборы расчетных ФД^R и ФД^M , построенные на основе этих параметров, отражают влияние структурных факторов на степень хиральности молекул, которое в общем соответствует использованным выше качественно-интуитивным представлениям (рост ФД при пара-замещении в бензольном кольце, при введении аксиального бромзаместителя и уменьшение при уплощении структур и т. д.).

Регрессионный анализ данных показал наличие корреляционной связи между значениями $|\beta|$ в МББА и БББА и расчетными ФД^R (ФД^M), описываемой уравнением:

$$|\beta|^k = a \cdot \text{ФД}^x + b$$

($k = 0.5 \div 1$; ФД^x - тип использованной функции диссимметрии; a и b - параметры регрессионного уравнения), с коэффициентами корреляции r 0.892 $\div$ 0.992. Важно, что эти корреляционные соотношения выполняются для совокупности ХД, включающей соединения I - III, некоторые кетоны ряда IV и слабо закручивающий (-)-ментон, существенно отличающиеся структурой хирального фрагмента молекул.

Рассмотрены прогнозирующие возможности установленных соотношений: для направленно полученных ХД IVв,г, данные которых не учитывались при регрессионном анализе, значения $|\beta|_{\text{МББА}}^{\text{расч.}}$ хорошо согласуются с $|\beta|_{\text{МББА}}^{\text{эксп.}}$ (табл. 8). Наиболее точное соответствие значений $|\beta|_{\text{МББА}}^{\text{расч.}}$ и $|\beta|_{\text{МББА}}^{\text{эксп.}}$ получено при использовании линейного

корреляционного уравнения и Φ_D^R в качестве характеристики молекулярной диссимметрии ($|\beta|^{расч.}$ для IVв и IVг соответственно 32.5 и 60.8 $\text{мкм}^{-1} \cdot \text{мол. дол.}^{-1}$).

Метод ФД применим для количественного описания закручивающей способности и конформационно лабильных ХД в предположении об аддитивности закручивания, обусловленного отдельными конформерами. Такой подход требует учета типа спиральности (знака закручивания) конформеров, что составляет значительные трудности для структур с несколькими элементами хиральности. Для этого в работе использована предложенная В. Е. Кузьминым и И. Б. Стельмахом универсальная система классификации хиральных объектов с точки зрения их подобия правой или левой спирали (R_h , L_h спиральность).

В рамках такого подхода выявлены причины наблюдаемых различий β диастереомерных эфиров 2-оксиметил-*n*-ментан-3-онов с *цис*- (VI) и *транс*-конфигурацией (VII) цикла. Оба ряда ХД VI и VII индуцируют в нематиках левую спираль, аналогично кетонам I. Значения $|\beta|$ эфиров VI в МББА мало отличаются от таковых для соединений I с одинаковыми X (табл. 6). Но для соответствующих *транс*-диастереомеров VII значения $|\beta|$ в 1.5 - 2 раза выше, чем для *цис*-изомеров. Согласно результатам теоретического конформационного анализа и расчетов типа спиральности, для соединения VIa ($X = H$) наряду с преобладающей кресловидной конформацией с R_h спиральностью (как и для соединений I) можно ожидать наличия в мезоморфных растворах заметного количества *twist*-форм с противоположной, L_h , спиральностью. Прогнозируемые на основе расчетных ФД значения $|\beta|$ отдельных конформеров соединения VIa значительно выше, чем для Ia. Однако сосуществование форм с противоположной спиральностью и, соответственно, противоположным закручиванием снижает статистическую закручивающую способность. С использованием различных типов ФД и установленных корреляционных соотношений $|\beta|$ - ФД для VIa получено среднее $|\beta|^{расч.}_{МББА}$ 23.5 $\text{мкм}^{-1} \cdot \text{мол. дол.}^{-1}$, хорошо согласующееся с $|\beta|^{эксп.}_{МББА}$ (18.6 $\pm$ 0.9) $\text{мкм}^{-1} \cdot \text{мол. дол.}^{-1}$. *Транс*-диастереомер VIIa, в отличие от *цис*-изомера VIa, в мезофазах существует, по-видимому, практически полностью в виде *twist*-конформера, для которого среднее $|\beta|^{расч.}_{МББА}$ 35.4 $\text{мкм}^{-1} \cdot \text{мол. дол.}^{-1}$ также хорошо соответствует $|\beta|^{эксп.}_{МББА}$ (39.4 $\pm$ 2.1) $\text{мкм}^{-1} \cdot \text{мол. дол.}^{-1}$. Следовательно, существование в случае VI конформаций молекул с противоположной спиральностью является основной причиной наблюдаемой дифференциации закручивающей способности диастереомерных эфиров VI и VII.

4. СТРОЕНИЕ ХИРАЛЬНЫХ КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ И ВЛИЯНИЕ НА ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ МЕЗОФАЗ

Для характеристики влияния ХД на термостабильность мезофаз применяли концентрационные градиенты температур фазовых переходов (температуры просветления $T_{\text{и}}$ в случае индуцированных ХЖК). Эти значения (параметр A) рассчитывались из полученных линейных (в интервале концентраций ХД до 8 - 10 мол. проц.) зависимостей:

$$T_{\text{и}}^{\text{C}} = T_{\text{и}}^{\text{O}} + A c$$

($T_{\text{и}}^{\text{O}}$ и $T_{\text{и}}^{\text{C}}$ - температуры перехода в изотропную жидкость нематического растворителя и раствора с концентрацией c ХД, мол. проц.).

Основные исследования связи между молекулярной структурой ХД и их влиянием на термостабильность индуцированных ХМФ выполнены на примере систематических рядов хиральных α, β -ненасыщенных кетон-ов I - IV; в качестве нематических растворителей применялись МББА и БББА (табл. 9). Полученные для всех бинарных систем этого типа отрицательные значения параметра A свидетельствуют о разрушающем (разупорядочивающем) влиянии ХД I - IV в мезофазах.

Параметр A в данном нематике для каждого ряда ХД I - III зависит от характера и положения заместителя X в бензольном кольце: он имеет максимальные абсолютные значения для незамещенных соединений или содержащих нитрогруппу в *мета*-положении (табл. 9). Наиболее слабый разрушающий эффект в индуцированных ХМФ проявляют *п*-метокси- и *п*-фенилзамещенные производные. Исходя из этих фактов с учетом установленных особенностей пространственного строения исследуемых ХД (раздел 2) сделано заключение, что вызываемое ими снижение термостабильности индуцированных ХМФ уменьшается с ростом анизотрии и анизотропии поляризуемости молекул.

Наблюдаемые закономерности изменения термостабильности индуцированных ХМФ аналогичны таковым для нематических мезофаз, образованных индивидуальными мезогенами, и согласуются с теоретическими представлениями Майера - Заупе. Это свидетельствует о тенденции к ориентационному упорядочению ХД в нематической среде.

Разрушающий эффект ХД в мезофазе существенно зависит от их молекулярных размеров и формы. Большинство кетон-ов I - III характеризуются большими значениями параметра $|A|$ по сравнению с таковыми для бензола и его производных с менее объемными молекулами (для *п*-ксилола $A_{\text{МББА}} = -1.45$ град./мол. проц.). Неблагоприятное влияние квазисферической формы молекул, а также увеличения моле-

Таблица 9

Параметр A хиральных соединений I-IV в нематических растворителях МББА и БББА

X	-A, град. /мол. проц.							
	соединения I		соединения II		соединения III		соединения IV	
	МББА	БББА	МББА	БББА	МББА	БББА	МББА	БББА
H	3.2±0.3	2.1±0.1	4.4±0.3	2.0±0.1	3.8±0.2	1.9±0.2	2.7±0.1	2.2±0.1
4-F	2.1±0.7	1.5±0.1	3.1±0.4	1.7±0.1	3.0±0.1	1.8±0.1	-	-
4-Cl	2.2±0.2	1.5±0.1	4.2±0.5	1.9±0.1	2.6±0.1	1.6±0.1	-	-
4-Br	2.6±0.2	1.7±0.1	4.0±0.2	2.0±0.3	2.5±0.1	1.7±0.1	2.2±0.1	1.6±0.1
4-CN	1.9±0.1	1.4±0.1	-	-	-	-	-	-
4-NO ₂	2.5±0.2	1.3±0.1	3.8±0.3	2.2±0.1	2.4±0.1	1.5±0.1	-	-
3-NO ₂	3.4±0.2	1.9±0.1	4.3±0.1	2.5±0.1	2.7±0.1	2.1±0.1	-	-
4-ONH ₂	2.0±0.1	1.3±0.1	2.2±0.2	1.7±0.1	2.3±0.1	1.5±0.1	2.1±0.1	1.6±0.1
4-OC ₂ H ₅	1.9±0.2	1.7±0.1	-	-	-	-	-	-
4-C ₆ H ₅	1.6±0.1	1.3±0.1	2.8±0.4	1.5±0.1	2.2±0.4	1.3±0.1	0.9±0.1	0.8±0.1
$\Delta A^{1)}$ в ряду кетонов	1.8	0.8	2.2	1.0	1.6	0.8	1.8	1.4

¹⁾ ΔA - Диапазон изменений параметра A в каждом ряду исследованных соединений.

кулярных размеров ХД на термостабильность индуцированных ХМФ проявляется также в том, что для кетонов II с объемным атомом брома в *транс*-аксиальном положении к группе CH_3 значения параметра $|A|$ выше таковых для соединений I и III с одинаковыми заместителями X. Введение дополнительной фенильной группы в арилиденный фрагмент, существенно изменяющее форму молекул (от квазисферической к квазицилиндрической), увеличивающее их анизотрию и анизотропию поляризуемости, приводит к значительному снижению параметра $|A|$. Влияние этих факторов на термостабильность индуцированных ХМФ отражается также в различии параметра A для диастереомерных эфиров VIв и VIIв: $A_{\text{МББА}}$ (-2.93 ± 0.07) и (-1.80 ± 0.20) град./мол. проц.

Неблагоприятное влияние увеличения молекулярных размеров при введении пара-заместителей оказывается менее существенным, чем сопутствующее этому увеличение анизотропии поляризуемости ХД, способствующее ослаблению их разупорядочивающего действия в индуцированных ХМФ (сравн. ХД I - III с X = H и X = C_6H_5 , табл. 9). Это указывает на возможный путь совершенствования ХД по параметру их влияния на термостабильность мезофаз, что реализовано, например, направленным синтезом соединения Im (табл. 6). Происходящее при введении пентилоксизаместителя в бифенильную группировку соединения Ik увеличение анизотропии молекулярной поляризуемости привело к проявлению в случае ХД Im уже слабого стабилизирующего эффекта в мезофазе: $A_{\text{МББА}} = (0.70 \pm 0.03)$ град./мол. проц.

Ослабление отрицательного воздействия ХД I на термостабильность мезофаз достигнуто также увеличением протяженности π -системы молекул посредством введения бензилидениминной группировки в пара-положение бензольного кольца: для азометина Va $|A_{\text{МББА}}|$ понижается более чем в 2 раза по сравнению с ХД Ia (табл. 9). А алкилоксизамещенные азометины V с X = OCH_3 и X = OC_9H_{19} уже не вызывают депрессии $T_{\text{и}}$, а, напротив, проявляют в мезофазе стабилизирующий эффект, возрастающий с удлинением алкильной цепи заместителя: $A_{\text{МББА}}$ (0.29 ± 0.08) и (1.02 ± 0.08) град./мол. проц. соответственно.

Для азометинов V исследовано влияние на термостабильность не только индуцированных холестерических (N^*), но и смектических-А фаз. В качестве смектогенного-А нематика использован 4-октил-4'-цианобифенил (8ЦБ). На рис. 4 показаны зависимости температур переходов $\text{SmA} \rightarrow N^*$ и $N^* \rightarrow I$ в некоторых исследованных бинарных системах от концентрации ХД; рассчитанные A_{SmA} и A_{N^*} приведены в таблице 10. Все алкилоксизамещенные азометины V повышают термоста-

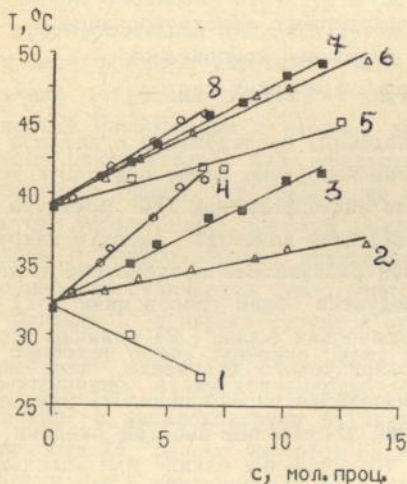


Рис. 4. Концентрационные зависимости температур фазовых переходов $\text{SmA} \rightarrow \text{N}^*$ (прямые 1-4) и $\text{N}^* \rightarrow \text{I}$ (прямые 5-8) для систем на основе 80ЦБ, содержащих хиральные азометины:

Vб (1, 5), Vд (2, 6),

Vж (3, 7), Vк (4, 8).

бильность N^* -фазы; стабилизирующий эффект, как и в МББА, возрастает с удлинением углеводородной цепочки заместителя $\text{OC}_{\text{nH}_{2\text{n}+1}}$.

Температура фазового перехода $\text{SmA} \rightarrow \text{N}^*$ в большей степени, чем $\text{N}^* \rightarrow \text{I}$, чувствительна к природе ХД. В ряду алкилоксизамещенных соединений V стабилизирующий эффект на SmA -фазу проявляется при $\text{n} \geq 4$ и резко возрастает с увеличением n . Усиление стабилизирующего эффекта ХД на N^* - и SmA -фазы достигается также увеличением протяженности π -электронного остова молекул, например, введением второго бензольного кольца в молекулы азометинов Va (соединение Vн) или Ve (соединение Vo). Экспериментальные данные при этом показывают, что именно протяженность π -остова хиральных молекул, определяющего энергию анизотропного дисперсионного взаимодействия со средой, оказывает решающее влияние на термостабильность как индуцированных холестерических фаз, так и SmA -состояний. Азометин Vн с протяженным π -электронным фрагментом, хотя и не содержит оксиалкильной группы, проявляет стабилизирующий эффект в обоих исследованных фазах. Концевые алкильные цепочки в молекулах ХД вносят относительно меньший, но важный дополнительный вклад в изменение термостабильности мезофаз. Особенно важной является их роль в случае SmA -фаз: благодаря конформационной подвижности алкильные группировки препятствуют трансляционной деформации слоистых надмолекулярных структур с ростом температуры.

4.1. Общие принципы молекулярного конструирования высокоэффективных хиральных компонентов индуцированных холестерических систем

На основе результатов проведенных исследований и анализа литературных данных нами выработаны некоторые общие подходы к молекулярному конструированию ХД для индуцированных ХЖК. Молекулы эффективных ХД, сочетающих два важнейших качества: высокую закручивающую способность и минимальное разрушающее воздействие в мезофазах, должны удовлетворять следующим общим требованиям: 1) хирально-анизотропная квазицилиндрическая форма; 2) наличие достаточно анизометричного высокополяризуемого фрагмента, чаще всего протяженной π -системы; 3) значительная неравноценность замещения у хирального центра как средство достижения высокой степени хиральности молекул; 4) наличие терминальных алкил- или алкилокси- групп в π -электронном остоле; 5) конформационная однородность, существование преимущественно одного хирального конформера.

Таблица 10

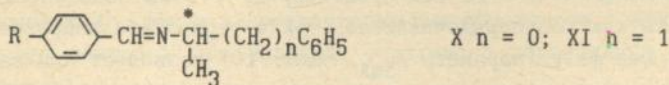
Характеристики влияния хиральных добавок V и некоторых соединений I на термостабильность смектической-A (параметр A_{SmA}) и индуцированной холестерической (параметр A_N^*) фаз в 8ЦБ

Соединение	X	A_{SmA} , град./мол. %	A_N^* , град./мол. %
Va	H	-1.40 ± 1.30	-0.39 ± 0.09
Vб	OCH_3	-0.74 ± 1.60	0.47 ± 0.17
Vв	OC_2H_5	-0.39 ± 0.13	0.62 ± 0.12
Vг	OC_3H_7	-0.08 ± 0.08	0.67 ± 0.12
Vд	OC_4H_9	0.36 ± 0.08	0.80 ± 0.10
Ve	OC_5H_{11}	0.65 ± 0.10	0.81 ± 0.11
Vж	OC_6H_{13}	0.85 ± 0.11	0.90 ± 0.07
Vз	OC_7H_{15}	1.08 ± 0.07	0.94 ± 0.05
Vi	OC_8H_{17}	1.28 ± 0.05	1.06 ± 0.04
Vк	OC_9H_{19}	1.46 ± 0.18	1.08 ± 0.11
Vл	$OC_{10}H_{21}$	1.67 ± 0.28	1.20 ± 0.15
Vн	C_6H_5	0.49 ± 0.09	1.50 ± 0.04
Vo	$C_6H_4OC_5H_{11}$	2.58 ± 0.09	2.67 ± 0.11
Im	$C_6H_4OC_5H_{11}$	-0.06 ± 0.06	0.54 ± 0.10

Последнее требование связано с возможностью наличия для конформационно лабильных структур форм с различным типом спиральности и противоположным знаком закручивания. Из этого следуют требования жесткой связи хирального и π -электронного фрагментов, фиксирования отдельных звеньев π -электронной цепи в определенной апланарной конформации с помощью хиральной циклической системы, введение заместителей, благоприятствующих стабилизации одного из конформеров. Однако как требование 4, так и следствия из него не являются абсолютными. Высокой закручивающей способностью могут обладать и конформационно подвижные ХД, если их сосуществующие конформеры не отличаются существенно формой молекул, удовлетворяющей условию 1, и характеризуются одинаковым типом спиральности.

Наиболее общее значение имеют требования 1 - 3, действующие взаимосвязанно, взаимодополняящие друг друга. Наличие терминальных алкил- и алкилоксигрупп не влияет на величину закручивающей способности ХД, однако является важным для обеспечения их высокой растворимости в нематических ЖК и регулируемого влияния на термостабильность мезофаз.

Апробация выработанных общих принципов молекулярного конструирования ХД проведена на примере направленного получения соединений иного структурно-химического типа, чем α, β -ненасыщенные кетоны, а именно, хиральных цепочечных структур - иминов X и XI на основе соответственно S- α -фенил- и S- α -бензилэтиламинов:



Значительное различие заместителей у хирального центра позволило ожидать проявления этими соединениями высокой закручивающей способности при условии достаточной протяженности π -электронного заместителя $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-$ у хирального центра, сообщаемого молекулам квазицилиндрическую форму. Эти предположения полностью подтверждены экспериментальными данными: например, при $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, соединения Xa, XIa, $|\beta|_{\text{сцб}} = 30.3 \pm 1.7$ и 31.0 ± 2.7 мкм⁻¹·мол. дол.⁻¹

Как и ожидалось, соединения с $\text{R} = \text{Alk}-(\text{C}_6\text{H}_4)_2-\text{COO}-$ ($\text{Alk} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $n = 5 - 12$) обладают мезогенными свойствами, образуя мотротропную или энантиотропную смектические фазы. При этом для иминов XI с более анизометричными молекулами характерен более широкий интервал существования мезофазы и более высокие температуры просветления $T_{\text{и}}$, чем для соответствующих соединений X.

5. НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ ХИРАЛЬНЫХ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Одной из перспективных областей применения высоkozакручивающих ХД является создание термочувствительных материалов нового, нестероидного, типа, не содержащих традиционных эфиров холестерина. В основу разработки таких материалов положено использование эффекта резкого изменения шага индуцированной спирали и, соответственно, максимума селективного отражения света в системах на основе смектогенных-А нематиков вблизи перехода $N^* \rightarrow SmA$. Применялись смектогенные-А нематики 8ЦБ и 8ОЦБ. В качестве ХД использованы главным образом азометины ряда V. Эти вещества, в особенности гомологический ряд алкилоксизамещенных соединений, обладают хорошей растворимостью в примененных ЖК растворителях. Их закручивающая способность в смектогенном 8ЦБ несколько ниже, чем в 5ЦБ, но сохраняет высокий порядок величины (для азометина Vб, $X = OCH_3$ $|\beta|_{8ЦБ} = 42.3 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{мол. дол.}^{-1}$, $|\beta|_{8ОЦБ} = 37.6 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{мол. дол.}^{-1}$, при температурах, отстоящих на $3 - 4^\circ$ от изотропного перехода). Такая высокая закручивающая способность (не зависящая от длины алкилоксизаместителя) обеспечивает возможность получения композиций с селективным отражением света в сине-фиолетовой области спектра ($\lambda_{\text{макс.}}$ отражения $0.44 - 0.45 \text{ мкм}$) при содержании любой ХД из ряда Vб-к $\approx 9.5 - 10 \text{ мол. проц.}$ Наряду с этим способность ХД V оказывать как разупорядочивающее, так и термостабилизирующее влияние на SmA -фазу (параметр A_{SmA} , табл. 10) позволяет при варьировании их выбора в одном и том же нематике изменять в широких пределах температурный диапазон термочувствительности композиций, определяемый температурой фазового перехода $N^* \rightarrow SmA$. С использованием азометинов V на основе 8ЦБ могут быть реализованы термочувствительные композиции в интервале от 25 до $57^\circ C$.

Предложен общий подход к планированию рецептур бинарных термочувствительных композиций с требуемыми оптическими и температурными параметрами. Выбор ХД для этой цели осуществляется на основе отношения параметров A_{SmA} и β , рассчитываемого по формуле:

$$\frac{A_{SmA}}{\beta} = \frac{\lambda_{\text{макс.}} (T_{SmA-N^*}^C - T_{SmA-N}^O)}{n}$$

($\lambda_{\text{макс.}}$ - заданная длина волны максимума селективного отражения света (мкм); T_{SmA-N}^O и $T_{SmA-N^*}^C$ - температуры рассматриваемо-

го фазового перехода для смектогенного нематического растворителя и композиции с концентрацией c ХД (мол. проц.); n - средний показатель преломления ЖК).

Необходимую концентрацию выбранной ХД рассчитывали из соотношения:

$$c = \frac{n}{\lambda_{\text{макс.}} \cdot \beta}$$

Аналогичные принципы применимы и для составления рецептур композиций, содержащих одновременно две ХД. Разработанный подход апробирован на составлении конкретных рецептур термочувствительных композиций и экспериментальном определении их параметров.

ВЫВОДЫ

1. Реакция (-)-ментона с ароматическими альдегидами протекает с обращением конфигурации хирального центра C^4 в α -положении к карбонильной группе и образованием предпочтительно 2-арилиденпроизводных (+)-изоментона, энергетически более выгодных, чем соответствующие производные (-)-ментона.

Реакция (-)-ментона с алкилформиатами может быть проведена как с сохранением стереохимической конфигурации (в случаях необратимого генерирования промежуточных енолят-карбанионов при использовании пространственно затрудненных сильных металлоорганических оснований), так и с предпочтительным обращением конфигурации хирального центра C^4 (в условиях обратимого образования енолят-карбанионов).

2. n -(4-Ментен)-3-он взаимодействует с ароматическими альдегидами с участием обеих метиленовых групп в α, α' -положениях к еноновому фрагменту и образованием 2,6-диарилиденпроизводных.

3. Бромирование 2-арилиден- n -ментан-3-онов N -бромсукцинимидом в присутствии инициаторов образования свободных радикалов направлено предпочтительно в положение 4 ментанового фрагмента. Дегидробромирование образующихся продуктов пиридином протекает с преимущественным образованием эндоциклической двойной связи.

4. Установлено, что 2-арилиденпроизводные n -ментан-, 4-бром- n -ментан- и n -(4-ментен)-3-онов имеют E -конфигурацию расположения карбонильной и арильной групп относительно экзоциклической двойной связи и характеризуются непланарной арилиденовой группировкой и стереоспецифичной "скрученностью" (спиральностью) енонового фрагмента. Тип спиральности молекул однозначно определяется кон-

фигурацией хиральных центров и конформацией цикла. В молекулах 2,6-диарилден-*п*-(4-ментен)-3-онов реализуется Е,Е-расположение заместителей относительно обеих экзоциклических двойных связей. Диастереомерные 0-ароилпроизводные 2-оксиметилен-*п*-ментан-3-онов имеют Е-конфигурацию замещения у двойной связи и *s-cis*-конформацию сложноэфирной группировки.

5. Ментановый фрагмент 2-арилиденпроизводных *п*-ментан- и 4-бром-*п*-ментан-3-онов имеет преимущественно кресловидную конформацию с *cis*-алкильными группами (метил аксиален, изопропил экваториален). Молекулы 2-арилиден-*п*-(4-ментен)-3-онов существуют в конформации полукресла предпочтительно с псевдоаксиальной метильной группой. Замена экзоциклической арилиденовой группировки в молекулах 2-арилиден-*п*-ментан-3-онов 0-ароилоксиметиленовой повышает конформационную лабильность циклогексанового кольца в исследованных структурах. Диастереомерные 2-(0-ароил)оксиметилен-*п*-ментан-3-оны в растворах существуют в виде смеси кресловидных и *twist*-конформеров предпочтительно с аксиальной или псевдоаксиальной метильной группой. Выявлены различия конформаций их ментанового фрагмента в кристаллах и в растворах.

6. Синтезированные α, β -ненасыщенные карбонильные соединения на основе (-)-ментона эффективно индуцируют образование спиральных надмолекулярных структур в нематиках различных классов: азометинов, 4-алкил- и 4-алкилокси-4'-цианобифенилов, ароматических сложных эфиров, 4-алкилциклогексанкарбоновых кислот. Их высокой закручивающей способности ($|\beta| 30 \div 130 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{мол. дол.}^{-1}$) благоприятствуют наличие высокополяризуемого π -электронного циннамильного фрагмента, его стереоспецифичная скрученность, аксиальная ориентация метильной группы в ментановом фрагменте и конформационная однородность молекул. Важную роль играет молекулярная форма хиральных добавок: эффективное индуцирование спирального упорядочения характерно лишь для соединений с хирально-анизотропной квазицилиндрической формой молекул.

7. На примере конформационно однородных арилиденпроизводных *п*-ментан-, 4-бром-*п*-ментан- и *п*-(4-ментен)-3-онов показана возможность описания связи <<структура - закручивающая способность>> с использованием установленных корреляционных соотношений с расчетными функциями диссимметрии Кузьмина - Стельмаха как количественными характеристиками хиральности молекул. Метод функций диссимметрии применим и в случае конформационно лабильных соединений

при учете типа спиральности отдельных конформеров, в соответствии с универсальной системой классификации хиральных объектов. На основе разработанного подхода установлено, что наблюдаемое различие закручивающей способности диастереомерных 2-(0-ароил)оксиметил-*n*-ментан-3-онов (в 1.5 - 2 раза) обусловлено существованием *цис*-диастереомеров в мезоморфных растворах в виде смеси конформеров с противоположным типом спиральности, в отличие от *транс*-изомеров, существующих предпочтительно в виде одного конформера.

8. На закручивающую способность хиральных соединений сильное влияние оказывает их специфическое взаимодействие с нематическими растворителями, если образующиеся комплексы независимо от их химической природы (комплексы с переносом заряда, диполь-дипольные ассоциаты, H-комплексы) значительно отличаются формой и степенью хиральности от "изолированных" молекул хиральных добавок (квази-сферическая - квазицилиндрическая).

9. Разупорядочивающий эффект хиральных добавок в индуцированных холестерических системах, количественно характеризуемый наклонами линейных концентрационных зависимостей температуры перехода в изотропную жидкость, ослабляется с ростом анизотропии поляризуемости молекул, в частности, их протяженного π -электронного фрагмента. В ряду производных (N-бензилиден)-4'-аминобензилиден-*n*-ментан-3-она увеличение анизотропии и анизотропии поляризуемости молекул при введении дополнительных бензольных колец, сложноэфирных группировок или удлинении оксиалкильных групп приводит последовательно к структурам, практически не оказывающим разрушающего влияния как на индуцированные холестерические, так и на смектические-A фазы, к соединениям, проявляющим термостабилизирующий эффект в указанных мезофазах, и к мезоморфным веществам, образующим высокотемпературную смектику-A.

10. Выработан ряд общих принципов молекулярного конструирования хиральных добавок, обладающих высокой закручивающей способностью при одновременном минимальном разупорядочивающем эффекте в мезофазах: 1) создание протяженной π -электронной или иной высокополяризуемой системы, в особенности со стереоспецифичной скрученностью фрагментов; 2) обеспечение хирально-анизотропной квазицилиндрической формы молекул; 3) максимальное различие замещающих группировок у хирального центра; 4) обеспечение конформационной однородности хиральных молекул. Для конформационно лабильных цепочечных анизометричных структур достижение высокой закручивающей

способности возможно при условии, что сосуществующие конформеры характеризуются одинаковым типом спиральности. Важным структурным элементом высокоэффективных хиральных добавок являются терминальные алкильные или оксиалкильные заместители, снижающие разупорядочивающий эффект примесных соединений в мезофазах или (при достаточной анизотричности высокополяризуемого π -электронного остова молекул) благоприятствующие стабилизации мезофаз.

Разработанные подходы апробированы на примерах направленного синтеза эффективных хиральных добавок с мезогенными свойствами - азометинов на основе S- α -фенил- и S- α -бензилэтиламинов.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Немченко И.Б., Толмачев А.В., Кутуля Л.А., Тищенко В.Г. Спиральное закручивание в нематической мезофазе, индуцированное оптически активными арилиденпроизводными 1-ментона // Журн. физ. химии. - 1986. - Т. 60. - №3. - С. 635-639.
2. Кутуля Л.А., Пивненко Н.С., Немченко И.Б., Хандримайлова Т.В., Семенова Г.П., Биба В.И., Тищенко В.Г. Исследование пространственного строения оптически активных 2-арилден- n -ментан-3-онов методами дипольных моментов, ПМР и ИК спектроскопии // Журн. общей химии. - 1987. - Т. 57. - №2. - С. 397-415.
3. Кутуля Л.А., Черкашина Р.М., Тищенко В.Г., Суров Ю.Н., Полищук А.П. Пространственное строение и мезоморфные свойства циннамоатов холестерина // Журн. общей химии. - 1983. - Т. 53. - №7. - С. 1655-1668.
4. Кутуля Л.А., Черкашина Р.М., Хандримайлова Т.В., Тищенко В.Г., Шкумат А.П., Кузьмин В.Е., Тригуб Л.П. Пространственное строение орто-замещенных бензоатов холестерина // Журн. общей химии. - 1986. - Т. 56. - №2. - С. 462-472.
5. Черкашина Р.М., Кутуля Л.А., Толмачев А.В., Тищенко В.Г. Строение и мезоморфные свойства бензоатов холестерина // Журн. общей химии. - 1986. - Т. 56. - №2. - С. 454-462.
6. Кутуля Л.А., Черкашина Р.М., Тищенко В.Г., Хандримайлова Т.В. Строение и мезоморфные свойства орто-замещенных бензоатов холестерина // Сб. "Жидкие кристаллы". - Иваново. - 1985. - С. 100-107.
7. Толмачев А.В., Кутуля Л.А. Определение больших шагов спиральной структуры жидких кристаллов методом селективного пропускания в ИК области // Журн. прикладной спектроскопии. - 1987. -

Т. 47. - №3. - С. 509-511.

8. Кутуля Л. А., Хандримайлова Т. В., Биба В. И., Пивненко Н. С., Гавриленко В. П. Исследование пространственного строения оптически активных 2-арилиден-4-бром-*п*-ментан-3-онов // Журн. общей химии. - 1988. - Т. 58. - №8. - С. 1793-1804.

9. Кутуля Л. А., Немченко И. Б., Пивненко Н. С., Хандримайлова Т. В., Тищенко В. Г. Оптически активные 2-арилиден-4-бром-*п*-ментан-3-оны и продукты их дегидробромирования // Журн. орган. химии. - 1988. - Т. 24. - №8. - С. 1671-1677.

10. Кутуля Л. А., Пивненко Н. С., Хандримайлова Т. В., Биба В. И., Олейник С. С., Семенкова Г. П., Проценко Л. И. Пространственное строение оптически активных 2-арилиден- и 2,6-диарилиденпроизводных *п*-(4-ментен)-3-она // Журн. общей химии. - 1989. - Т. 59. - №1. - С. 191-204.

11. Виноградов В. Б., Кутуля Л. А., Резников Ю. А., Решетняк В. Ю., Хижняк А. И. Фотостимулированный сдвиг полосы селективного отражения в индуцированном холестерическом жидком кристалле // Письма в журн. технич. физики. - 1989. - Т. 15. - №23. - С. 60-65.

12. Кутуля Л. А., Кузьмин В. Е., Стельмах И. Б., Немченко И. Б., Хандримайлова Т. В. О возможностях применения функций диссимметрии для количественной характеристики закручивающей способности хиральных соединений в нематической мезофазе // Журн. общей химии. - 1990. - Т. 60. - №4. - С. 737-749.

13. Кутуля Л. А., Немченко И. Б., Хандримайлова Т. В. Индуцированные холестерические мезофазы, включающие хиральные α, β -ненасыщенные кетоны в качестве легирующих примесей. I. Строение хиральных добавок и эффективность индуцирования спирального упорядочения в мезофазе // Кристаллография. - 1990. - Т. 35. - №5. - С. 1234-1241.

14. Кутуля Л. А., Немченко И. Б., Олейник С. С. Индуцированные холестерические мезофазы, включающие хиральные α, β -ненасыщенные кетоны в качестве легирующих примесей. II. Строение хиральных примесей и термостабильность мезофаз // Кристаллография. - 1990. - Т. 35. - №5. - С. 1242-1248.

15. Кулишов В. И., Кутуля Л. А., Кузьмин В. Е., Немченко И. Б., Краверс М. А., Стельмах И. Б., Стручков Ю. Т., Толочко А. С. Исследование молекулярной структуры хиральных 2-арилиден-*п*-ментан-3-онов // Журн. общей химии. - 1991. - Т. 61. - №1. - С. 155-162.

16. Кутуля Л. А., Хандримайлова Т. В., Гришина Г. В., Макеев Г. М.,

Корнилов М. Ю. Хиральные бициклические енаминокетоны в индуцированных холестерических системах // Журн. орган. химии. - 1991. - Т. 27. - № 10. - С. 2165-2174.

17. Кулишов В. И., Кутуля Л. А., Толочко А. С., Ярмоленко С. Н., Ващенко В. В., Третьяк С. М., Миткевич В. В. Молекулярная и кристаллическая структура диастереомерных $(-)-2-[O-(n\text{-хлорбензоил})\text{оксиметил}]\text{-}n\text{-ментан-3-онов}$ - эффективных хиральных компонентов индуцированных холестерических систем. I. Цис-диастереомер // Кристаллография. - 1991. - Т. 36. - № 5. - С. 1183-1193.

18. Кутуля Л. А., Кулишов В. И., Толочко А. С., Ярмоленко С. Н., Ващенко В. В., Новикова И. Е. Молекулярная и кристаллическая структура диастереомерных $(-)-2-[O-(n\text{-хлорбензоил})\text{оксиметил}]\text{-}n\text{-ментан-3-онов}$ - эффективных хиральных компонентов индуцированных холестерических систем. II. Транс-диастереомер // Кристаллография. - 1992. - Т. 37. - № 1. - С. 104-114.

19. Vinogradov V., Khizhnyak A., Kutulya L., Reznikov Yu., Reshetnyak A. Photoinduced change of cholesteric LC-pitch // Mol. Cryst. Liq. Cryst. - 1990. - V. 192. - P. 273-278.

20. Kutulya L. A., Kuz'min V. E., Stel'mach I. B., Handrimailova T. V., Shtifanyuk P. P. Quantitative aspects of chirality. III. Description of the influence of the structure of chiral compounds on their twisting power in the nematic mesophase by means of the dissymmetry function // J. Phys. Org. Chem. - 1992. - V. 5. - № 5. - P. 308-316.

21. Толмачев А. В., Лисецкий Л. Н., Кутуля Л. А. Физические основы спирального закручивания холестерической мезофазы. - Москва. - НИИТЭХИМ. - 1987. - 65с.

22. Кутуля Л. А., Немченко И. Б., Олейник С. С., Хандримайлова Т. В. Хиральные α, β -ненасыщенные кетоны, производные циклогексана и циклогексена, в индуцированных холестерических системах // Деп. ВИНТИ. - 1989. - №22-хп89. - БУ. - 1989. - № 6. - С. 131.

23. Кутуля Л. А., Немченко И. Б., Тищенко В. Г., Шноль В. Я., Яновская Л. А., Семенкова Г. П. А. с. 1098210 СССР. Способ получения α, β -ненасыщенных кетонов. - Заявл. 26. 03. 82. - Б. И. - 1986. - №23. - С. 258.

24. Толмачев А. В., Кутуля Л. А., Русалович А. И., Белохвостова А. В., Белов А. И., Лисецкий Л. Н. А. с. 1550927 СССР. Жидкокристаллический состав для электрооптического устройства. - Заявл. 24. 08. 87. - Б. И. - 1992. - №44.

25. Тищенко В. Г., Кутуля Л. А., Немченко И. Б., Толмачев А. В.,

Русалович А.И. А.с. 1167887 СССР. Холестерическая жидкокристаллическая смесь. - Заявл. 6.01.84.

26. Кутуля Л.А., Кривошеева Н.Ф., Ващенко В.В., Хандримайлова Т.В., Черкашина Р.М., Проценко Л.И. А.с. 1617881 СССР. Способ получения (-)-2-(4'-фенилбензилиден)-*n*-ментан-3-она - Заявл. 10.10.88. - Б.И. - 1993. - №4.

27. Кутуля Л.А., Немченко И.Б., Тищенко В.Г. Строение и закручивающая способность в нематических матрицах оптически активных добавок на основе 1-ментона // V Всесоюзн. научн. конф. "Жидкие кристаллы и их практическое использование". Тез. докл. - Иваново. - 1985. - Т.1. - Кн.2. - С.146.

28. Kutulya L.A., Nemchyonok I.B., Oleinik S.S., Tishchenko V.G. The structure of (-)-menthonebased α,β -unsaturated ketones and their twisting power in nematic mesophase // XI International Liquid Crystal Conference. - Berkeley, CA, USA. - 1986. - 0-085-CN.

29. Кутуля Л.А., Толмачев А.В., Хандримайлова Т.В. Эффективность индуцирования холестерической спирали в системах с Н-комплексобразованием хиральной добавки с нематической матрицей // Тез. докл. Совещания "Надмолекулярная структура и электрооптика жидких кристаллов". - Львов-Славское. - 1986. - С.106.

30. Кутуля Л.А., Немченко И.Б. Некоторые аспекты синтеза, строения и поведения в мезоморфных системах хиральных ненасыщенных кетонов на основе (-)-ментона // XV Украинская республиканская конф. по орган. химии. Тез. докл. - Ужгород. - 1986. - С.30.

31. Кутуля Л.А., Кривошеева Н.Ф., Немченко И.Б. (-)-2-Арилиден-*n*-ментан-3-оны - оптически активные добавки для новых жидкокристаллических индикаторных материалов // Всесоюзное совещание "Перспективы расширения ассортимента химических реактивов для обеспечения ведущих отраслей народного хозяйства и научных исследований". Тез. докл. - Ярославль. - 1987. - С.119.

32. Толмачев А.В., Кутуля Л.А. Исследование структуры нематических жидких кристаллов с индуцированной хиральностью // VI Всесоюзная конф. "Жидкие кристаллы и их практическое использование". Тез. докл. - Чернигов. - 1988. - Т.1. - С.75.

33. Lisetski L.N., Tolmachev A.V., Kutulya L.A., Gerasimov A.A. Helical Twisting in Cholesteric Mesophases: Molecular Structure and Microscopic Description // XII International Liquid Crystal Conference. - Freiburg. - 1988. - P.245.

34. Кутуля Л.А., Немченко И.Б. Немезогенные хиральные соеди-

нения в индуцированных холестерических системах: связь между молекулярной структурой, закручивающей способностью и влиянием на термостабильность мезофаз // VI Всесоюзная конф. "Жидкие кристаллы и их практическое использование". Тез. докл. - Чернигов. - 1988. - Т.1. - С.16.

35. Кутуля Л.А., Ващенко В.В., Ярмоленко С.Н., Кузьмин В.Е., Стельмах И.Б., Новикова И.Е. Конформации молекул и особенности поведения в мезоморфных системах О-ароильных производных диастереомерных 2-оксиметил-п-ментан-3-онов // VIII Всесоюзный симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул. Тез. докл. - Новосибирск. - 1990. - Ч.2. - С.73.

36. Kutulya L.A., Semenkova G.P., Panikarskaya V.D., Grishina G.V., Yarmolenko S.N., Lisetski L.N. Mesomorphism and helical twisting of chiral imines based on S- α -phenyl- and S- α -benzylethylamines // XIII International Liquid Crystal Conference. - Vancouver, Canada. - 1990. - Book 2. - P.76.

37. Кутуля Л.А., Кулишов В.И., Толочко А.С., Ващенко В.В., Ярмоленко С.Н., Паценкер Л.Д. Рентгеноструктурное исследование продуктов взаимодействия (-)-ментона с некоторыми электрофильными реагентами // VI Всесоюз. совещание по орган. кристаллохимии. Тез. докл. - Киев. - 1991. - С.132.

38. Kutulya L.A., Semenkova G.P., Yarmolenko S.N., Kramarenko N.L., Handrimailova T.V., Novikova I.E., Kulishov V.I., Tolochko A.S. Synthesis and reseach of spatial structure, mesomorphic characteristics and helical twisting power of the new chiral mesogenes based on S- α -phenyl- and S- α -benzylethylamines // Summer European Liquid Crystal Conference. - Vilnius. - 1991. - P.153.

39. Vaschenko V.V., Kutulya L.A., Yarmolenko S.N., Kuzmin V.E., Protsenko L.I., Novikova I.E. New chiral compounds - O-aroilylderivatives of diastereomeric 2-oxymethylene-p-menthane-3-ones // Summer European Liquid Crystal Conference. - Vilnius. - 1991. - P.151.

Handwritten signature

Кутуля Лидия Антоновна

ХИРАЛЬНЫЕ α , β -НЕНАСЫЩЕННЫЕ КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ С ИНДУЦИРОВАННОЙ
СПИРАЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Подписано к печати 14.12.92 г.

Формат 60х80 1/16. Уч. - изд. л. 2, 8.

Тираж 100. Зак. 31. Бесплатно.

Ротапринт Института монокристаллов АН Украины
Харьков, пр. Ленина, 60
30-70-97

46981

AB 26.358

AB 26.358