МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»

БАБАК МИКОЛА ЛЕОНІДОВИЧ

УДК 547.918:547.914

СИНТЕЗ ХІРАЛЬНИХ ДОБАВОК ДЛЯ РІДКОКРИСТАЛІЧНИХ КОМПОЗИЦІЙ НА ОСНОВІ ДІАНГІДРОГЕКСИТОЛОВОЇ ТА ЛУПАНОВОЇ МОЛЕКУЛЯРНИХ ПЛАТФОРМ

02.00.03 – органічна хімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Дніпропетровськ – 2016

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у Державній науковій установі «НТК «Інститут монокристалів» НАН України, м. Харків

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Ліпсон Вікторія Вікторівна
Державна установа «Інститут проблем ендокринної патології ім. В. Я. Данилевського НАМН України», м. Харків
завідувач відділу медичної хімії

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, старший науковий співробітник **Богза Сергій Леонідович**
Інститут органічної хімії НАН України, м. Київ
завідувач лабораторії конденсованих гетероциклічних сполук

кандидат хімічних наук, доцент
Лебідь Олег Сергійович
Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет» МОН України, м. Дніпропетровськ
доцент кафедри органічної хімії

Захист відбудеться « 30 » червня 2016 року о 13^{00} годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.078.03 при ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» за адресою: 49005, м. Дніпропетровськ, проспект Гагаріна, 8, к. 220.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет» за адресою: 49005, м. Дніпропетровськ, проспект Гагаріна, 8.

Автореферат розіслано « 25 » травня 2016 р.

Учений секретар спеціалізованої вченої ради Д 08.078.03
к.х.н., доцент К. В. Янова

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Модифікація природних хіральних сполук під потреби медичної хімії і матеріалознавства є невід'ємною частиною функціонально орієнтованого дизайну органічних молекул з наперед заданими властивостями. Бурний розвиток оптоелектроніки, зокрема, дрібних пристроїв (електронний папір і книги, торговельні знаки, рекламні та інформаційні табло, екрани для цифрових навігаторів тощо), обумовлюють розширення областей використання дисплеїв на основі хірально-нематичних (холестеричних) рідкокристалічних (РК) сумішей з селективним відбиттям світла у видимій області спектра. Такі пристрої характеризуються, в порівнянні з іншими типами РК екранів, надзвичайно низьким енергоспоживанням через відсутність енергоємного заднього підсвічування та ефекту пам'яті, підвищеною контрастністю, наявністю значного кута огляду.

Селективне відбиття світла у нематичній РК суміші відбувається за рахунок індукції хіральною добавкою (ХД) спіральної надмолекулярної структури. Для одержання ефекту у видимому діапазоні холестерична спіраль повинна мати достатньо малий крок (P ~ 0.3-0.6 мкм). Кількісною характеристикою індукування гелікоїдальної надмолекулярної структури є здатність до закручування ХД. Втім введення ХД у нематичний розчинник впливає на його функціонально важливі показники: температурний інтервал мезофази, керуючі порогові напруги, в'язкість, швидкість переключення та ін. Тому ХД повинна мати високу здатність до закручування, щоб забезпечити її застосування в нематичному розчиннику при низьких концентраціях. Важливими характеристиками зазначених РК систем є також температурний градієнт максимуму довжини хвилі відбитого світла ($d\lambda_{max}/dT \sim 0$ при 0 – 50 °C), фото- і фазова стабільність. Ці параметри визначаються особливостями молекулярної будови ХД.

Натепер найбільш вивченими ХД з високою здатністю до закручування у РК сумішах є похідні діоксолану (TADDOL), симетрично заміщені діангідро-*D*-гекситоли та аксіально-хіральні похідні бінафтилу (BINOL). Спільними для цих сполук є наявність хірального остову і декількох промезогенних замісників з розвинутою π-електронною системою, які забезпечують спорідненість до РК матриці. Проте кожен з названих структурних типів має певні недоліки, як то складності синтезу і низька розчинність у РК матриці для BINOL, залежність λ_{max} відбитого світла від температури у TADDOL і діангідро-*D*-гекситолів, яку можна компенсувати введенням додаткових компонентів, але це часто погіршує властивості таких матеріалів. Спроба частково вирішити ці проблеми шляхом створення нового класу ХД, які поєднують єноновий фрагмент, здатний легко поляризуватися з жорстким оптично активним каркасом доступних природних стероїдів, привела до 16-іліденових похідних 17-оксостероїдів андростанового та естранового рядів. Втім ці ХД поступаються за окремими технічними характеристиками відомим комерційним зразкам.

Розв'язувати проблему створення більш ефективних добавок можна як модифікацією вже виявлених молекулярних платформ, наприклад шляхом одержання несиметричних похідних діангідрогекситолів, так і пошуком нових структурних типів,

зокрема, залученням до синтезу ХД енантіомерно чистих тритерпеноїдів з більш розвинутим остовом ніж у вже випробуваних стероїдів. Пентациклічні тритерпеноїди, а саме похідні лупанового ряду, як носії хіральності для створення оптично активних компонентів РК матеріалів у науково-інформаційних джерелах до початку даного дослідження не згадувалися. Отже розробка методів синтезу несиметричних діангідрогекситолів та модифікованих лупаноїдів має певне теоретичне і практичне значення.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота є складовою частиною планових досліджень відділу оптично активних органічних сполук ДНУ «НТК «Інститут монокристалів» НАН України і виконувалась у межах наступних НДР: «Синтез та дослідження бімезогенних похідних природних вуглеводів і кетонів» № держреєстрації 0110U000623 та «Синтез нових представників гетероциклічних сполук на основі оптично активних природних речовин та їх аналогів» № держреєстрації 0113U001413.

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є розробка методів синтезу нових ХД з високою здатністю до закручування з ряду несиметричних похідних діангідрогекситолів та алобетуліну і дослідження зв'язку між особливостями їх молекулярної будови і ефективністю індукування спірального надмолекулярного впорядкування в мезофазах. Для досягнення визначеної мети передбачалося вирішити наступні завдання:

- синтезувати несиметричні етери та естери 1,4:3,6-діангідро-*D*-сорбітолу та дигідропіроло[1,2,3]триазолілдіангідрогекситоли;
- розробити методи синтезу 2-іліденових похідних алобетулону і провести їх модифікацію за пропеноновим фрагментом;
- визначити здатність до закручування одержаних сполук у нематичних розчинниках;
- дослідити зв'язок між особливостями їх молекулярної будови і здатністю до індукції холестеричної мезофази у нематичних РК.

Об'єкти дослідження – етери та естери 1,4:3,6-діангідро-*D*-сорбітолу, азидодіангідрогекситоли, дигідропіроло[1,2,3]триазолілдіангідрогекситоли, алобетулон, 2-арил(гетарил)метиліденпохідні алобетулону та продукти їх хімічної модифікації.

Предмет дослідження – реакції естерифікації діангідрогекситолів, [2+3]-циклоприєднання активованих біелектрофілів за азидним угрупуванням як метод формування конденсованих [1,2,3]триазолілдіангідрогекситолів, процеси хімічної модифікації 2-іліденових похідних алобетулону, зв'язок між особливостями молекулярної будови нових ХД та їх здатністю до індукції холестеричної мезофази у нематичних розчинниках.

Методи дослідження – органічний синтез, тонкошарова хроматографія (ТШХ), високоефективна рідинна хроматографія (ВЕРХ), набір фізико-хімічних і спектральних методів доведення будови органічних сполук: ІЧ, ЯМР ^{1}H і ^{13}C спектроскопія з використанням гомо- та гетероядерних кореляцій ^{1}H-COSY, NOESY, ^{1}H-^{13}C-HSQC, мас-спектрометрія та рентгеноструктурні дослідження (РСД), розрахункові методи (AM1, MM2, PM7 (пакет програм MOPAC2009) та напівемпіричні розрахунки у межах функціоналу густини (m05-2x) з базисним набором cc-pvdz (програма GAUSSIAN 09).

Наукова новизна одержаних результатів. У роботі вперше:

- встановлено закономірності зміни здатності до індукції холестеричної надмолекулярної структури в нематичних розчинниках в залежності від типу замісників серед нових етерів та естерів 1,4:3,6-діангідро-*D*-сорбітолу, гетарилпохідних діангідро-*D*-манітолу та 2-іліденових похідних пентациклічного тритерпеноїду лупанового ряду алобетулону;
- розроблено способи синтезу 2- і 5-(5-арил-1*H*-піроло-[3,4-*d*]-триазоліл-4,6-діонів, поєднаних з 1,4:3,6-діангідрогекситоловою молекулярною платформою C-N зв'язком;
- доведено, що в альдольно-кротоновій конденсації алобетулону з ароматичними альдегідами утворення проміжного кетолу відбувається діастереоселективно;
- синтезовано новий структурний тип ХД з високою здатністю до закручування до РК матеріалів – 2-заміщені похідні алобетуліну;
- на підґрунті структурних даних, одержаних за результатами РСД і розрахункових методів, проаналізовано залежність між здатністю до закручування і особливостями просторової будови нових хіральних компонентів до РК матеріалів.

Практичне значення одержаних результатів полягає у розробці способів спрямованого синтезу нових високоефективних хіральних добавок до РК композицій з селективним відбиттям світла у видимій області спектра, придатних для створення на їх основі РК матеріалів для малоенергоємних пристроїв відображення інформації. У роботі описано 74 сполуки, які синтезовано вперше. Запропоновані способи хімічної модифікації діангідрогекситолів та тритерпеноїдів лупанової серії, які дозволяють вводити до складу хіральних природних молекулярних платформ певні гетероциклічні фрагменти, становлять інтерес не тільки для матеріалознавства, а й для функціонально орієнтованого дизайну сполук під потреби фармакології. Методики синтезу 2-арилметиліденових похідних алобетулону впроваджено в практикум з хімії природних сполук на кафедрі органічної хімії Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна (акт про використання від 16.12.2015).

Особистий внесок автора. Систематизація даних літератури за темою дисертації, експериментальна робота з синтезу вихідних і цільових сполук, а також обробка і аналіз одержаних результатів, виконані здобувачем особисто. Постановка завдань, обговорення результатів досліджень та формулювання висновків проведені спільно з науковим керівником – д.х.н., проф. В.В. Ліпсон. Рентгеноструктурні дослідження здійснені д.х.н. О.В. Шишкіним, к.х.н. С.В. Шишкіною у ДНУ «НТК «Інститут монокристалів» НАН України (м. Харків). Автор висловлює подяку співробітникам інституту к.б.н. В. І. Мусатову за реєстрацію ЯМР спектрів, к.х.н., с.н.с. І. М. Геллі за допомогу в інтерпретації спектрів ЯМР ^{1}H та ^{13}C діангідрогекситолів з використанням гетероядерних кореляцій, к.х.н. О. В. Ващенко за реєстрацію масспектрів, к.х.н. С. В. Шишкіній та к.х.н. Т. Г. Друшляк за проведення квантовохімічних розрахунків.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертації було подано на V Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські

читання» (м. Харків, 2013 р.), XXIII Українській конференції з органічної хімії (м. Чернівці, 2013 р.) міжнародній конференції «Chemistry of Nitrogen Containing Heterocycles» (м. Харків, 2015 р.).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 4 статті у міжнародних та вітчизняних фахових журналах, тези 3-х доповідей у збірках матеріалів конференцій, одержано 3 патенти України на винахід.

Структура и обсяг роботи. Дисертація викладена на 161 сторінці і складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, переліку використаних джерел (164 найменування); містить 59 схем, 40 рисунків та 13 таблиць.

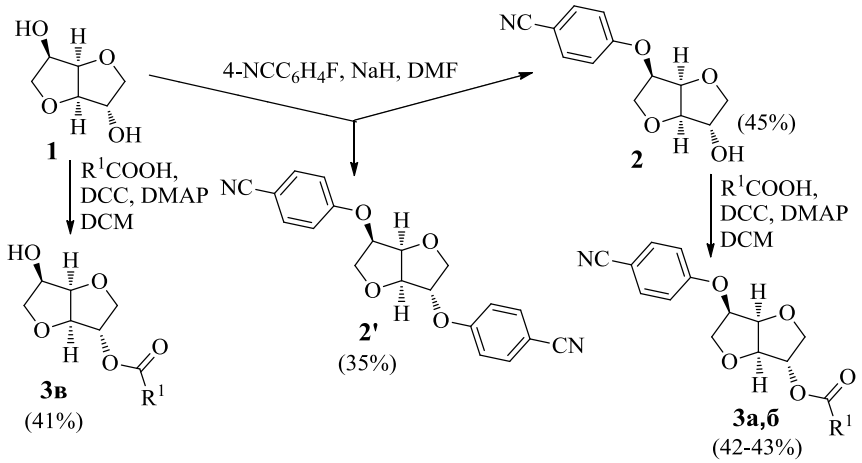
ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету та завдання дослідження, відображено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів.

Перший розділ присвячено аналізу наукової літератури за темою дисертації. Проведено аналіз найбільш поширених структурних типів ХД до РК композицій та відомих на момент виконання дослідження методів синтезу заміщених діангідрогекситолів та похідних тритерпеноїду лупанового ряду – алобетулону.

У **другому розділі** з метою одержання на основі діангідрогекситолової молекулярної платформи ХД з високою здатністю до закручування (β) і розчинністю, а також з'ясування зв'язку між молекулярною формою добавок (у статистичному сенсі, тобто, з урахуванням можливих конформерів та ротамерів) та величиною $|\beta|$, синтезовані несиметричні похідні 1,4:3,6-діангідро-*D*-сорбітолу. 2-*O*-(ароїл)-5-*O*-(арил)-1,4:3,6-діангідро-*D*-сорбітоли **3а**-**в** одержані відповідно до *схеми 1*.

Схема 1



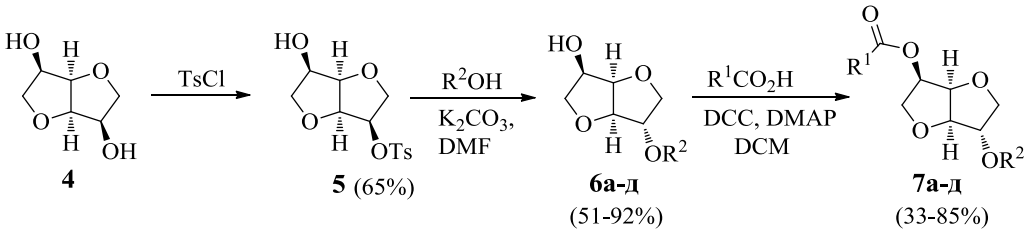
3 R^1: **а** 4-$CH_3C_6H_4$, **б** 4-(4-*n*-$C_7H_{15}C_6H_4$)C_6H_4, **в** 4-$CH_3OC_6H_4CH{=}CH$

На першій стадії при взаємодії ізосорбіду **1** з 4-флуоробензонітрилом у присутності гідриду натрію у ДМФА утворюється суміш сполук **2′** і **2**, яку розділено хроматографією на силікагелі. Кристалізацією більш полярної фракції виділено речовину, яку на підставі даних спектрів ЯМР ^{1}H та ^{13}C ідентифіковано як 5-*O*-(4-ціанофеніл)-1,4:3,6-діангідро-*D*-сорбітол **2**. На наступній стадії ацилюванням етеру **2** у дихлорометані (DCM) в присутності дициклогексилкарбодііміду (DCC) і диме-

тиламінопіридину (DMAP) за відомою методикою одержані несиметричні 2-ароїл-5-арилпохідні **3а**,**б**.

Перетворення ізоманіду монотозилату **5**, також синтезованого за відомою методикою, на 2-*O*-(арил)біфенілові етери **6а-д** (*схема 2*) в основному середовищі при довготривалому (6-14 *год*) кип'ятінні у ДМФА відбувається за S_N2 механізмом і супроводжується обертанням конфігурації атома C^2. Ацилювання етерів **6** приводить до 2-*O*-(4-арилокси)-5-*O*-(4-ароїл)-1,4:3,6-діангідро-*D*-сорбітолів **7а**-**д**.

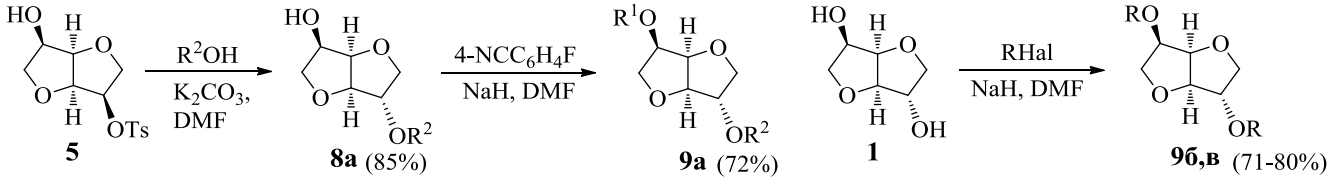
Схема 2



6,**7** R^1: **а**,**д** 4-(4-$CH_3C_6H_4$)C_6H_4, **б**,**г** 4-(4-*n*-$C_5H_{11}C_6H_4$)C_6H_4, **в** 4-(4-*n*-$C_8H_{17}C_6H_4$)C_6H_4; R^2: **а** 4-(4-$CH_3OC_6H_4$)C_6H_4, **б** 4-(4-*n*-$C_5H_{11}OC_6H_4$)C_6H_4, **в** 4-(4-*n*-$C_4H_9OC_6H_4$)C_6H_4, **г**,**д** 4-(4-NCC_6H_4)C_6H_4

Монотозилат **5** використано і як вихідну сполуку у синтезі змішаного етеру **9а** (*схема 3*), *біс*-діангідросорбітолу **12** та *біс*-естеру **13** (*схема 5*). Симетричні *біс*-етери **9б**,**в** одержано алкілуванням ізосорбіду **1** у ДМФА в присутності натрію гідриду.

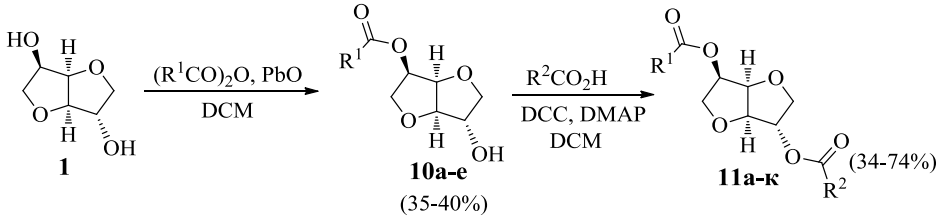
Схема 3



8, **9** R^1: **а**, **в** 4-NC-C_6H_4, **б** 2-(5-NC-Pyr); R^2: **а** 4-(4-*n*-$C_4H_9C_6H_4$)C_6H_4; **б** 2-(5-NC-Pyr), **в** 4-NC-C_6H_4

Естери **11а-к** синтезовані через попереднє утворення моноестерів **10** шляхом ацилювання вихідного ізосорбіду за положенням C^5 ангідридом *n*-заміщеної бензойної кислоти у присутності PbO в середовищі DCM за кімнатної температури (*схема 4*). Подальше ацилювання сполук **10** проведено відповідними кислотами у присутності DCC і DMAP.

Схема 4

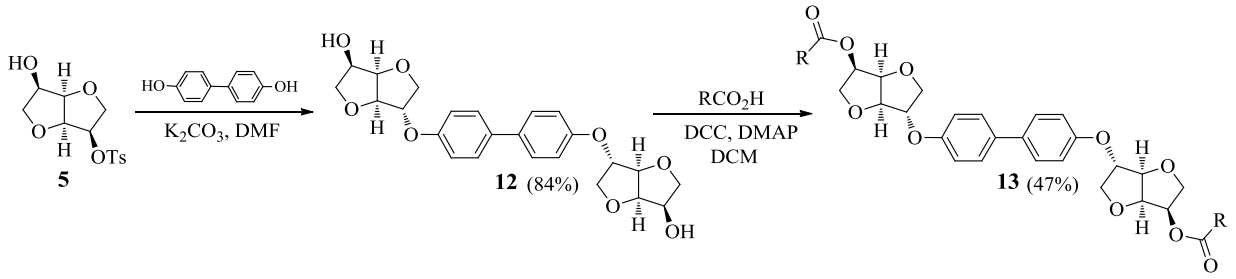


10,**11** R^1: **а, е** 4-$CH_3C_6H_4$, **б, д, є, ж** 4-$CH_3OC_6H_4$, **в** 4-(4-$CH_3C_6H_4$)C_6H_4, **г** 4-$CH_3OC_6H_4$-CH=CH, **з** 4-(4-NCC_6H_4)C_6H_4-OCH_2, **і** 4-(4-NCC_6H_4)C_6H_4-$O(CH_2)_4$; R^2: **а, г** 4-$CH_3C_6H_4$, **б** 4-$CH_3OC_6H_4$, **в, е, є** 4-(4-$CH_3C_6H_4$)C_6H_4, **д** 4-*n*-$C_7H_{15}OC_6H_4$, **ж** 4-(4-*n*-$C_4H_9C_6H_4$)C_6H_4, **з** 4-(4-NCC_6H_4)C_6H_4-OCH_2, **і** 4-(4-NCC_6H_4)C_6H_4-$O(CH_2)_4$

Біс-діангідросорбіт-2-іл-біфеніл **13** одержано через попереднє утворення сполуки **12** (*схема 5*) в результаті довготривалого (10 *год*) кип'ятіння двократної кіль-

кості тозилату **5** з 4,4′-дигідроксидифенілом у ДМФА з K_2CO_3. Подальше ацилювання *біс*-етеру **12** 4′-*n*-пентилдифеніл-4-карбоновою кислотою в присутності DCC і DMAP приводить до цільової сполуки **13**. Склад і структуру усіх вперше синтезованих речовин підтверджено даними елементного аналізу, мас- і ЯМР ^{1}H спектрами.

Схема 5



13 R: -C_6H_4-C_6H_4-4-C_5H_{11}

Дослідження здатності сполук **3**-**13** індукувати гелікоїдальну надмолекулярну структуру в нематичному розчиннику визначали шляхом створення відповідних композицій з комерційним нематиком 4-пентил-4′-ціанодифенілом (5CB). Здатність до закручування β речовин **3**-**13** оцінювали за величиною кроку спіралі P, визначеною методом Гранжана-Кано. Крок спіралі і β пов'язані рівнянням:

$$\beta = (P\,C\,r)^{-1},$$

де C – концентрація ХД, P – крок спіралі, r – енантіомерна чистота ХД (для всіх досліджених ХД $r = 1$).

Значення β та температурного градієнту кроку спіралі подано у табл. 1. Для переважної більшості синтезованих сполук температурний дрейф величини P є мінімальним.

З даних табл. 1 випливає, що найвищі значення $|\beta|$ 70-176 $мкм^{-1} \cdot мол\ \%$ зафіксовано для ХД будови **11** з двома естерними групами, за виключенням сполук **11з** і **11і**, у складі яких між арильними фрагментами і COO-групами є метиленовий спейсер. Отже, введення до складу хіральної молекули гнучкого містка суттєво знижує здатність до закручування. Носієм хіральності в усіх відомих ХД з високою здатністю до закручування (TADDOL, BINOL, діангідрогекситолах, стероїдах) виступає конформаційно жорстке центральне ядро молекули. Функціоналізація цих сполук шляхом введення промезогенних фрагментів, які містять замісники з розвинутою π-електронною системою, на кшталт таких у нематиках, сприяє подовженню жорстко організованої молекулярної платформи. Імовірно, за рахунок цього суттєво зростає здатність до закручування ХД і водночас підвищується їх спорідненість до рідкокристалічного розчинника.

Втім наявність COO-груп (здатних до загальмованого обертання відносно одинарного зв'язку CO-O), які відокремлюють пласкі арильні фрагменти від хірального ядра у естерах **11а**-**ж**, не знижує, а навпаки, сприяє підвищенню величини $|\beta|$ порівняно із змішаними етерами ізосорбіду **7а**-**д**, **9а**-**в**, відповідно.

Результати розрахунків рівноважної геометрії синтезованих ХД, які виконано методами молекулярної механіки AM1 та PM7 (пакет програм MOPAC2009), свідчать, що наявність естерних груп у сполуці **11а** спричиняє доволі жорстку іммобілізацію діангідрогекситолового ядра, що має форму «пропелера». Це випливає із

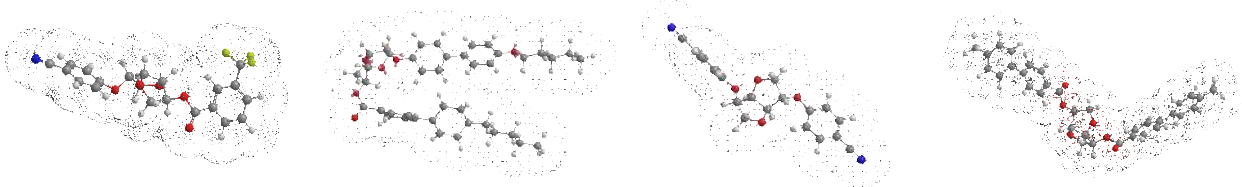
кривих потенційної енергії для обертання навколо СО зв'язку. Зазначені криві мають виразні мінімуми порівняно з аналогічними кривими, що описують обертання навколо СО зв'язку в етерах. До того ж, обертання навколо зв'язку С=О в естерах **11** не суттєво впливає на просторову форму молекул в цілому, тоді як форма етерів **9** значно більше підлягає змінам. Останнім у стані з мінімумом енергії притаманна паличкоподібна форма, а естерам **11** – форма «пропелера» (рис. 1).

Таблиця 1

Здатність до закручування β та температурний градієнт кроку спіралі *dP/dT* для сполук 3а-в, 7а-д, 9а-в, 11а-і, 13 у нематичному розчиннику 5СВ

Сполука	R^1	R^2	β, *мкм$^{-1}$·мол %*	*dP/dT*, *мкм$^{-1}$/град*
3а	4-$CF_3C_6H_4$	4-NC-C_6H_4	+35.2±1.3	0.016±0.004
3б	4-(4-*n*-$C_7H_{15}C_6H_4$)C_6H_4	4-NC-C_6H_4	+70.1± 0.8	-0.006±0.006
3в	4-$CH_3OC_6H_4CH$=CH	H	0.6±0.3	7.62±6.12
7а	4-(4-$CH_3C_6H_4$)C_6H_4	4-(4-$CH_3OC_6H_4$)C_6H_4	+8.4±0.3	осад
7б	4-(4-*n*-$C_5H_{11}C_6H_4$)C_6H_4	4-(4-*n*-$C_5H_{11}OC_6H_4$)C_6H_4	-6.9±0.3	-0.10±0.03
7в	4-(4-*n*-$C_8H_{17}C_6H_4$)C_6H_4	4-(4-*n*-C_4H_9 OC_6H_4)C_6H_4	-9.2±0.3	-0.16±0.05
7г	4-(4-*n*-$C_5H_{11}C_6H_4$)C_6H_4	4-(4-NCC_6H_4)C_6H_4	0.6±1.3	–
7д	4-(4-$CH_3C_6H_4$)C_6H_4	4-(4-NCC_6H_4)C_6H_4	-4.2±0.5	-0.12±0.01
9а	4-NCC_6H_4	4-(4-*n*-C_4H_9 C_6H_4)C_6H_4	+10.2±0.4	-0.17±0.01
9б	2-(5-NC-Pyridinyl)	2-(5-NC-Pyridinyl)	+10.0±0.5	0.122±0.001
9в	4-NCC_6H_4	4-NCC_6H_4	+12.5±0.3	-0.017±0.003
11а	4-$CH_3C_6H_4$	4-$CH_3C_6H_4$	+70.0±1.1	0.004±0.002
11б	4-$CH_3OC_6H_4$	4-$CH_3OC_6H_4$	+72.9±3.8	-0.010±0.004
11в	4-(4-$CH_3C_6H_4$)C_6H_4	4-(4-$CH_3C_6H_4$)C_6H_4	+176.5±4.3	-0.01±0.001
11г	4-$CH_3OC_6H_4CH$=CH	4-$CH_3C_6H_4$	+71.7±1.0	-0.01±0.003
11д	4-$CH_3OC_6H_4$	4-*n*-$C_7H_{15}OC_6H_4$	+95.7±2.0	-0.003±0.001
11е	4-$CH_3C_6H_4$	4-(4-$CH_3C_6H_4$)C_6H_4	+119.2±0.2	-0.01±0.001
11є	4-$CH_3OC_6H_4$	4-(4-$CH_3C_6H_4$)C_6H_4	+112.1±3.1	-0.014±0.002
11ж	4-$CH_3OC_6H_4$	4-(4-*n*-$C_4H_9C_6H_4$)C_6H_4	+110.2±1.2	-0.012±0.001
11з	4-(4-NCC_6H_4)C_6H_4-OCH_2	4-(4-NCC_6H_4)C_6H_4-OCH_2	+21.7±0.2	0.084±0.005
11і	4-(4-NCC_6H_4)C_6H_4-$O(CH_2)_4$-*n*	4-(4-NCC_6H_4)C_6H_4-$O(CH_2)_4$-*n*	+24.2±0.4	0.101±0.007
13	–	–	-27.5±0.8	-0.18±0.03

Одержані в результаті розрахунків моделі узгоджуються з даними рентгеноструктурних досліджень для подібних сполук, відомими з літературних джерел.



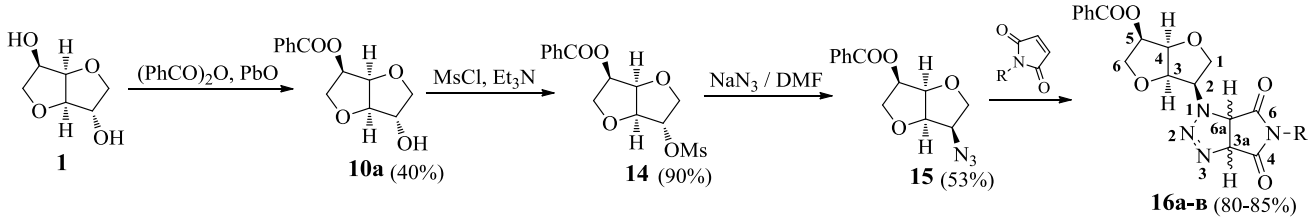
3б **7б** **9а** **11а**

Рисунок 1. Форма молекул похідних 1,4:3,6-діангідрогекситолів **3б**,**7б**, **9в**, **11а** відповідно до результатів розрахунків методами AM1 та PM7

Найменші значення $|\beta|$ 0.6-9.2 *мкм*$^{-1}$ *· мол %* спостерігаються у етер-естерів **7а-д**, у яких арильний замісник поєднується з C^2 атомом діангідрогекситолу екзоциклічним етерним, а з C^5 атомом – ендоциклічним естерним зв'язком. В цьому випадку центральне хіральне ядро молекули заступають замісники (див. рис. 1) і його вплив на нематичний розчинник виявляється мінімальним. Здатність до закручування етер-естерів **3а**,**б** ($|\beta|$ 35.2-70.1 *мкм*$^{-1}$ *· мол %*) значно вища, ймовірно, завдяки тому, що замісник при атомі C^5 – ендоциклічна етерна група, а при атомі C^2 – екзоциклічна естерна. Це забезпечує подібну до «пропелера» форму молекулам **3а**,**б,** близьку до такої, як у сполук **11**.

Третій розділ присвячено синтезу 2(5-арил-1*H*-піроло[3,4-*d*]триазоліл-4,6-діон-1,4:3,6-діангідрогекситолів. Ці сполуки одержано з метою визначення впливу на здатність до індукції холестеричної мезофази у нематичних розчинниках додаткового хірального фрагмента, близького за розміром і формою до діангідрогекситолового ядра і жорстко поєднаного з ним C-N зв'язком. Синтез дигідропіроло-[1,2,3]триазолілдіангідро-*D*-манітолів **16** здійснено в результаті перетворень, поданих на *схемі 6*. В реакції мезилату **14** з азидом натрію ДМФА спостерігається обертання конфігурації у атома C^2, в наслідок чого утворюється 2-азидо-2-дезокси-5-бензоїлізоманід **15,** у якому обидва замісники розташовані *ендо*-циклічно. Довготривале (16-24 *год*) кип'ятіння останнього з N-арилмалеїнімідами у ацетонітрилі приводить до діастереомерних триазолілдіангідрогекситолів **16а-в** у співвідношенні (1:1) за результатами аналізу методом ВЕРХ.

Схема 6



16 R: **а** 4-CH_3-C_6H_4; **б** 3-F-C_6H_4; **в** 3-Br-C_6H_4

Будову сполук **16** доведено ^{1}H та ^{13}C ЯМР спектрами з використанням двомірних гомо- та гетероядерних кореляцій ^{1}H-COSY, NOESY, ^{1}H-^{13}C-HSQC на прикладі сполуки **16б**, найбільш інформативними з яких виявилися ^{1}H-COSY, ^{1}H-NOESY (рис. 2, 3).

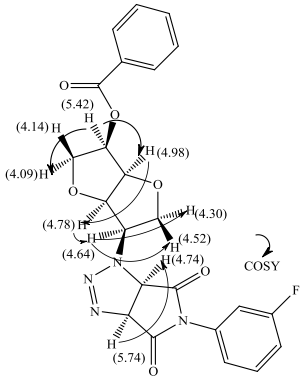


Рисунок 2. ^{1}H-COSY кореляції у центральному фрагменті молекули сполуки **16б** ($CDCl_3$)

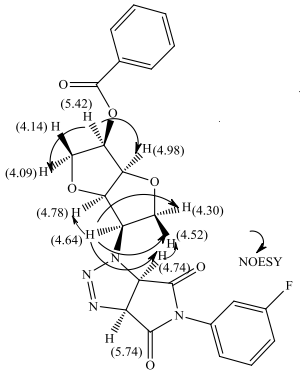
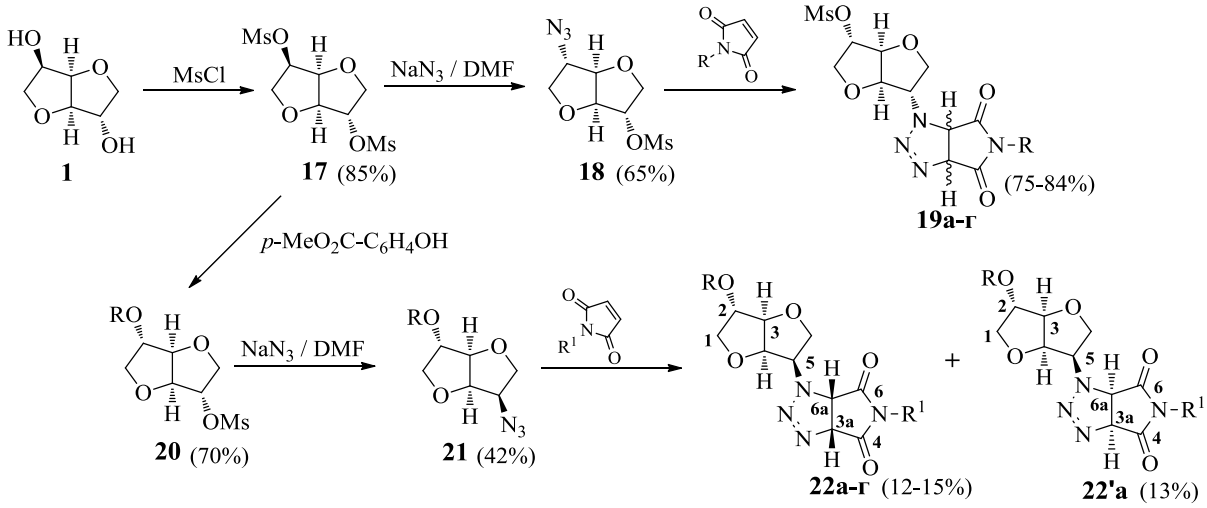


Рисунок 3. ^{1}H-NOESY кореляції у центральному фрагменті молекули сполуки **16б** ($CDCl_3$)

Втім однозначно встановити конфігурацію центрів C^{3a} та C^{6a}, спираючись на результати експерименту з використанням ефекту Оверхаузера (NOE та NOESY), неможливо через низький енергетичний бар'єр обертання довкола зв'язку C^2-N^1 і незначну різницю в енергіях відповідних ротамерів. Остаточно будову сполуки **16б** як 2-((3*aR*,6*aS*)-5-(3-флоуорофеніл)-3*a*,6*a*-дигідро-1*H*-піроло[3,4-*d*]триазоліл-4,6-діон)-5-*O*-бензоїл-1,4:3,6-діангідро-*D*-манітолу встановлено за результатами РСД.

Азидодіангідрогекситол **18** з обома *екзо*-циклічними замісниками при C^2 та C^5 атомах одержано з 2,5-димезилізосорбіду **17** (*схема 7*). Заміщення мезильної групи у сполуці **17** на карбометоксифенільну та подальша взаємодія мономезилату **20** з NaN_3 приводять до 2-карбометоксифеніл-5-азидоізосорбіду **21**.

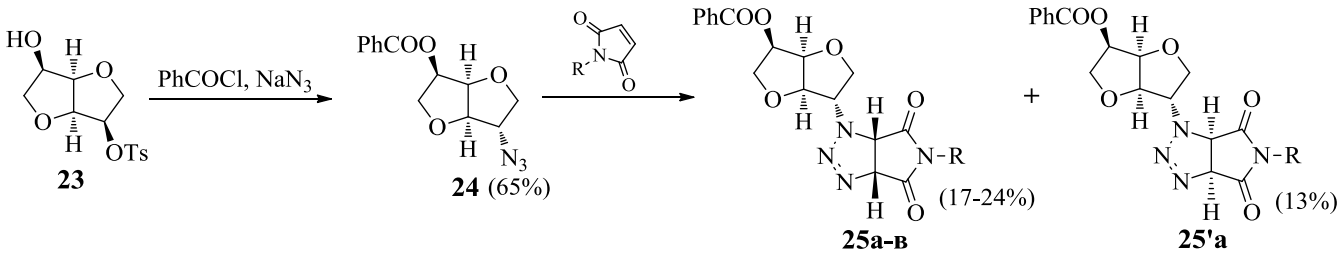
Схема 7



19, 22 R: *p*-MeO_2C-C_6H_4; R^1: **а** 4-CH_3-C_6H_4; **б** 3-F-C_6H_4; **в** 3-Br-C_6H_4; **г** 3-Cl-4-CH_3-C_6H_4

Азид ізосорбіду **24** з *екзо*-N_3 групою синтезовано, виходячи з монотозилату ізоманіду **23** (*схема 8*) шляхом бензоїлювання вільної ОН-групи та заміни тозильного замісника на азидний з інверсією конфігурації при атомі C^2. 1,3-Диполярне приєднання N-арилмалеїнімідів до азидів сахарів завершується утворенням суміші 3*aR*,6*aS* та 3*aS*,6*aR* ізомерів сполук **19а-г**, **22а-в** і **25а**-**в** у співвідношенні 1:1 згідно з ТШХ. Перекристалізація цих сумішей з AcOEt та колонкова хроматографія на силікагелі дозволяють виділити індивідуальні форми.

Схема 8



25 R: **а** 4-CH_3-C_6H_4; **б** 3-F-C_6H_4; **в** 3-Br-C_6H_4

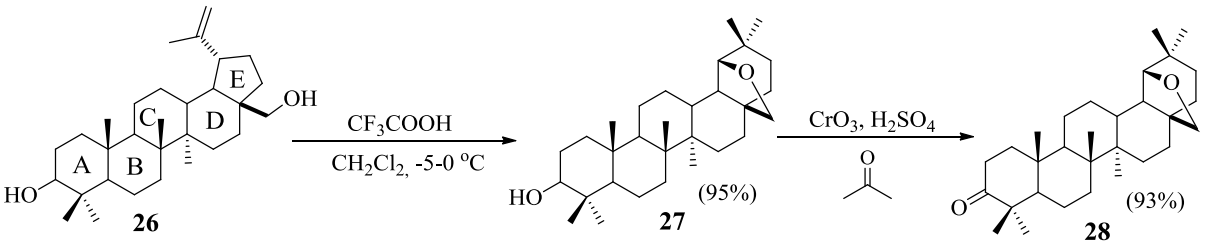
Конфігурацію асиметричних центрів, як і у випадку речовин **16**, встановлено за результатами РСД монокристалів сполук **19г** (3*aR*, 6*aS*), **22а** (3*aS*,6*aR*), **25а** (3*aS*,6*aR*). Втім у випадку діастереомерів **22′а** абсолютну конфігурацію нових

хіральних центрів (3*aR*,6*aS*) вдалося однозначно довести за допомогою ^{1}H-COSY, NOESY, ^{1}H-^{13}C-HSQC спектрів.

Встановлено, що величина $|\beta|$ для сполук **16а**, **19г**, **22а**, **25а** та **25'а** в нематичному розчиннику 5CB не перевищує 13.5±2.5 *мкм$^{-1}$· мол %*. Це свідчить про їх низьку здатність до індукції холестеричної мезофази.

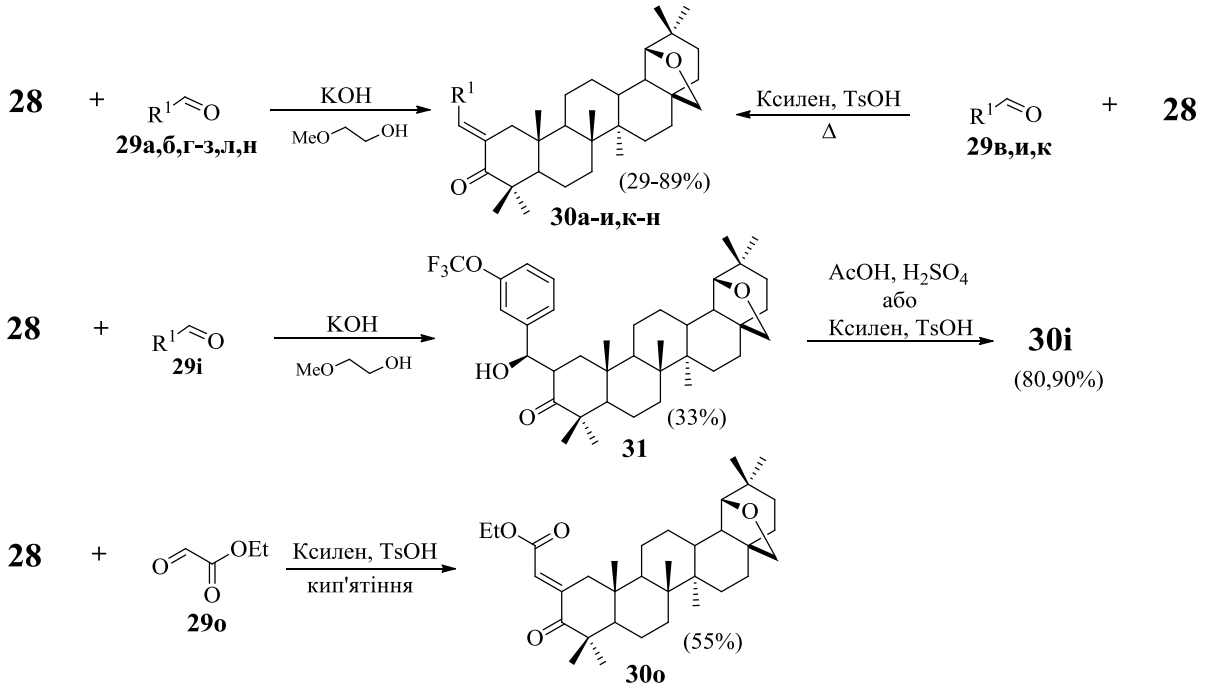
У **четвертому розділі** обговорено синтез 2-іліденових похідних алобетулону і визначено їх здатність індукувати гелікоїдальну надмолекулярну структуру у нематичних розчинниках. Вихідний бетулін **26** добуто з кори берези *Betula alba* екстракцією DCM з виходом 35 %. Алобетулін **27** і алобетулон **28** одержані за відомими методиками (*схема 9*).

Схема 9



Кип'ятіння еквімольних кількостей алобетулону **28** з альдегідами **29а**,**б**,**г-з**,**л**,**н** у спиртовому середовищі (MeOH, EtOH, i-PrOH) у присутності KOH протягом 8 *год* не приводить до утворення ненасичених кетонів. Сполуки **30а**,**б**,**г-з**,**л**,**н** з виходами 29-89 % (*схема 10*) одержано лише при тривалому кип'ятінні у монометиловому етері етиленгліколю з KOH.

Схема 10



29, **30** R^1: **а** C_6H_5; **б** C_6H_4-4-CH_3; **в** C_6H_4-4-OCH_3; **г** C_6H_4-4-OCF_3; **д** C_6H_4-4-Cl; **е** C_6H_4-4-CN; **є** C_6H_4-4-C_6H_4-4'-C_5H_{11}; **ж** 1-$C_{10}H_7$; **з** C_6H_4-2-OCF_3; **и** C_6H_4-3-OCH_3; **і** C_6H_4-3-OCF_3; **к** C_6H_3-3,4-ди-OCH_3 **л** 2-фурил; **м** 2-тієніл; **н** 1',5'-диметил-1*H*-піразол-4-іл

У реакції кетону **28** з альдегідом **29і** одержано кетол **31**, який перетворено на α,β-ненасичений кетон при кип'ятінні у кислотному середовищі. Синтез єнону **30о** з виходом 55 % також здійснено конденсацією кетону **28** та етилгліоксилату **29о** у ксилені у присутності TsOH. У таких самих умовах одержано α,β-ненасичені кетони **30в**,**и-к** з бензальдегідів **29в**,**и-к**, які містять метокси- та трифлуорометоксигрупи. Будову і склад ненасичених кетонів **30а-о** та кетолу **31** підтверджено даними ІЧ, ЯМР ^{1}Н спектрів, елементним аналізом, а також за результатами РСД сполуки **30е**.

У структурі кетолу **31** присутні два нових хіральних центри на атомах C^2 та $C^{2'}$. Їх абсолютну конфігурацію визначено, виходячи з даних спектру ЯМР ^{1}Н сполуки **31** та стереохімії ймовірного перехідного комплексу (рис. 4, 5). В реакціях альдегідів з кетоном **28** електрофільна атака з β-боку видається менш можливою з причини стеричного відштовхування арильного кільця і C^{25}-ангулярної метильної групи (рис. 4), тоді як для підходу електрофілу з α-боку таких перешкод немає.

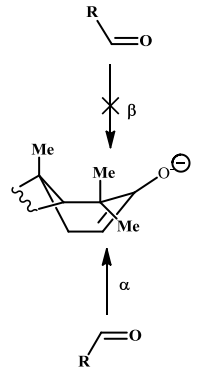


Рисунок 4. Імовірний напрям атаки карбонільною групою альдегіду нуклеофільного центра в циклі **А** єноляту алобетулону

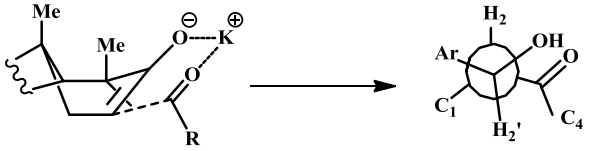
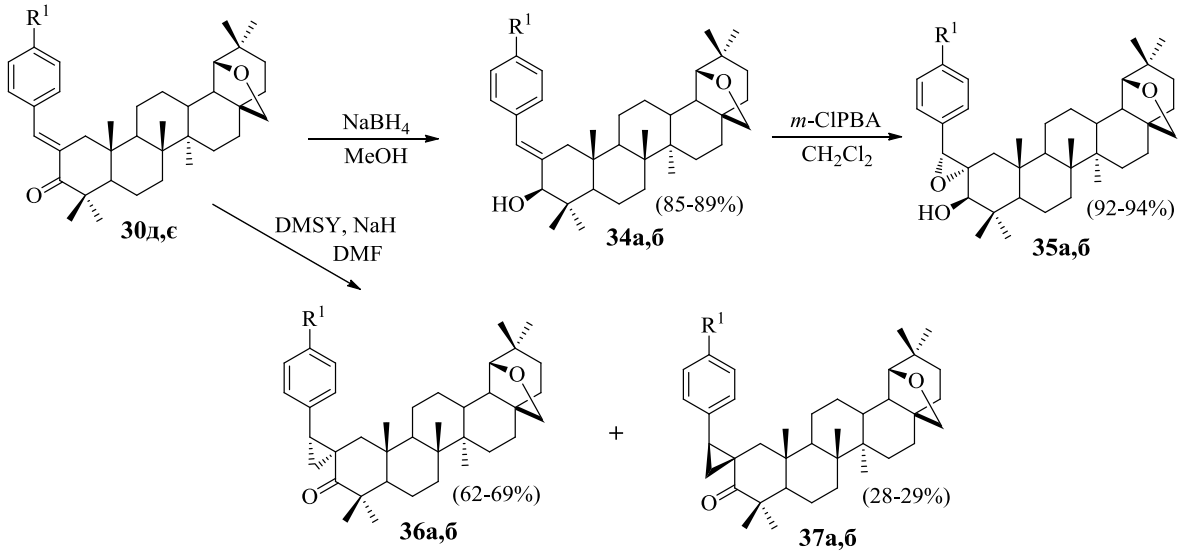


Рисунок 5. Стереохімія перетворення єноляту алобетулону на кетол **31**

Конформація циклу **А** в алобетулоні – несиметрична *твіст-ванна* – також сприяє α-атаці. Замісник, що входить, займає псевдоекваторіальне положення при атомі C^2, який набуває *S*-конфігурації (рис. 5). Згідно спектру ЯМР ^{1}Н КССВ між протонами H^2 та $H^{2'}$ у кетолі **31** складає 15 *Гц* і відповідає їх *транс*-розташуванню. Розрахунковими методами ММ2 та МОРАС РМ7 встановлено, що для найбільш стійкого конформеру торсійний кут між H^2 та $H^{2'}$ у кетолі, який утворився в результаті α-атаки, складає 169 *град*, тоді як для продукту β-атаки він складав би 128 *град*. Розрахунок КССВ в залежності від вказаного торсійного кута, який проведено за модифікованим рівнянням Карплуса з урахуванням електронегативності замісників (Mestre-J), показує, що для структури **31** ця константа складає 12 *Гц*, а у випадку протилежної конфігурації замісників – 6 *Гц*. Отже, синтезований кетол **31** є продуктом α-атаки з *R*-конфігурацією замісників атома $C^{2'}$.

α,β-Ненасиченим кетонам **30** притаманні низькі значення $|\beta|$ (табл. 2). Для підвищення здатності до закручування і з'ясування зв'язку між величиною $|\beta|$ та просторовою будовою нових похідних алобетуліну, зокрема, конформацією циклу **А**, здійснено відновлення карбонільної групи у сполуках **30д**,**є** за допомогою $NaBH_4$-MeOH з наступним епоксидуванням **34а,б** *м*-хлоропероксибензойною кислотою та циклопропанування ілідом сульфуру (*схема 11*).

Схема 11



30, 34-37 R^1: **а** C_6H_4-4-Cl; **б** 4(4'-C_6H_4-C_6H_4)-C_5H_{11}

Відновлення та епоксидування сполук **30д,є** відбувається діастереоселективно з утворенням лише одного ізомеру, з тієї самої причини, що й при синтезі кетолу **31**. А при циклопропануванні одержано суміш *(1R,2R)*- **36а**,**б** та *(1S,2S)*- **37а**,**б** ізомерів у співвідношенні 2:1, яку вдалося розділити за допомогою колонкової хроматографії. Будову сполук **34**-**37** доведено ІЧ, ЯМР ^{1}H і ^{13}C спектрами та РСД.

Речовини **34-37** виявили більш високу здатність до закручування, аніж їх синтетичні попередники – α,β-ненасичені кетони **30** (табл. 2).

Таблиця 2

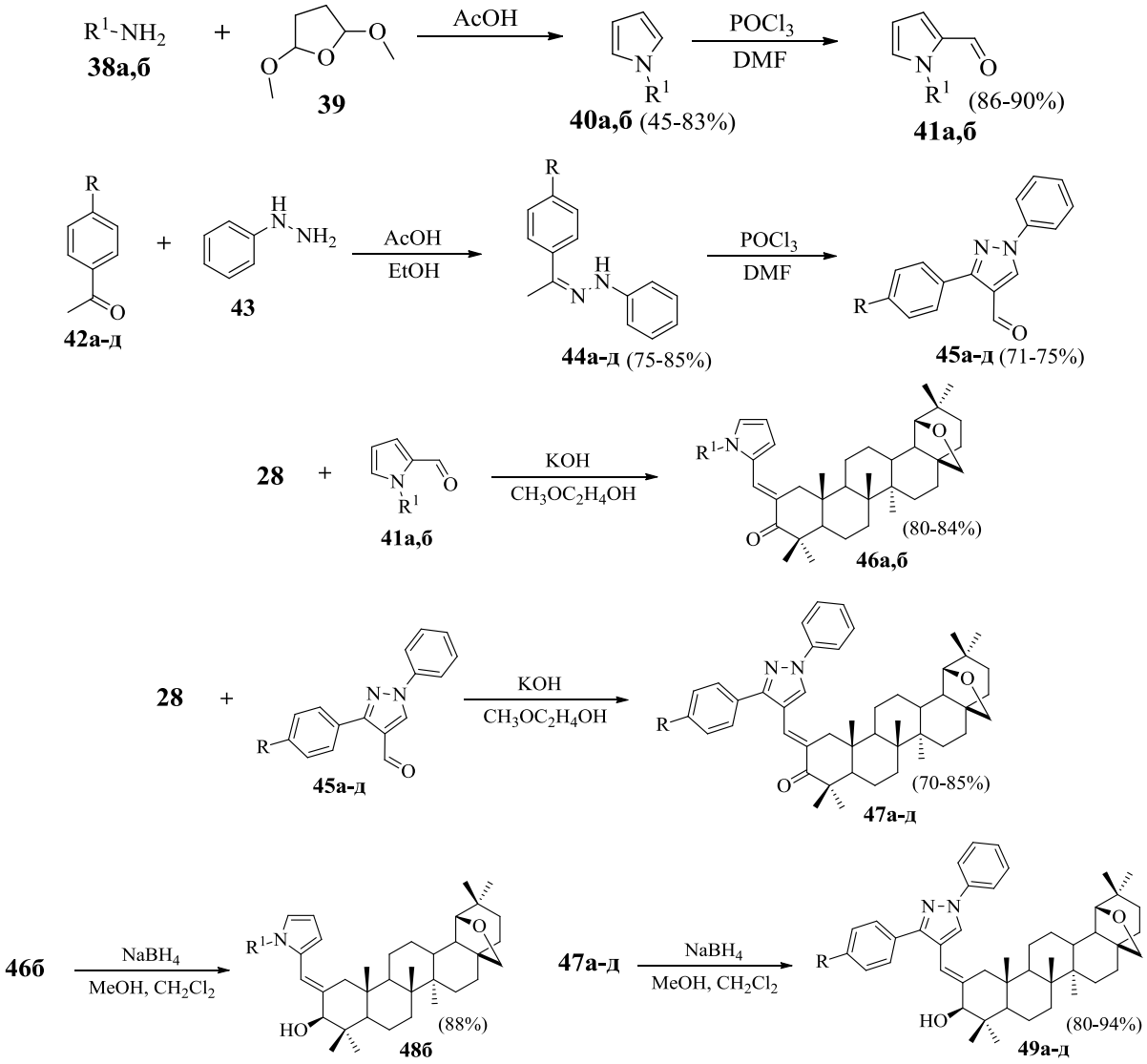
Здатність до закручування сполук 34-37 у нематичному розчиннику 5CB

Сполука	**30д**	**34а**	**35а**	**36а**	**37а**
$\lvert\beta\rvert$, (мкм$^{-1}$·мол.част.$^{-1}$)	29.7 ± 1.4	71.4 ± 3.4	84.3 ± 3.7	57.8 ± 2.6	3.4 ± 0.2
Сполука	**30є**	**34б**	**35б**	**36б**	**37б**
$\lvert\beta\rvert$, (мкм$^{-1}$·мол.част.$^{-1}$)	10.8 ± 0.5	144.5 ± 3.1	174.9 ± 3.9	174.3 ± 0.9	122.5 ± 3.0

На прикладі сполук **30д**, **34а**-**36а**, виходячи з даних ЯМР ^{1}H та РСД, показано, що в зазначеному ряду, чим менше відстань між $C^{25}H_3$ групою хірального остова та π-електронною системою замісника атома C^2 у кільці **А**, тим більше величина $|\beta|$. Просторовій наближеності цих фрагментів сприяє існування циклу **А** у конформації *крісло*.

У випадку 2-гетарилметиліденпохідних **46** і **47**, синтезованих конденсацією алобетулону **28** з пірол- **41** та піразолальдегідами **45** (*схема 12*), найбільшу здатність до індукції холестеричної мезофази у нематику 5CB, навпаки, виявили ненасичені кетони (окрім сполуки **46б**, яка має найменший ланцюг спряження), а не продукти їх відновлення – алілові спирти **48** та **49** (табл. 3). Для з'ясування відмінностей у здатності до закручування між двома рядами кетонів **30** та **47** і алілових спиртів **34** та **49**, а також оксираном **36**, циклопропаном **37**, ми скористалися методологією оцінки рівноважної геометрії молекул, описаною вище для арил(ароїл)похідних 1,4:3,6-діангідрогекситолів. Результати розрахунків подано на рис. 6.

Схема 12



38-41,**46**, **48**: **а** R^1 = 4-(4'-CNC_6H_4)-C_6H_4, **б** R^1 = 2,6-$Me_2C_6H_3$; **42**, **44**, **45, 47**, **49 а** R = Br, **б** CH_3, **в** OCH_3, **г** Ph, **д** OPh

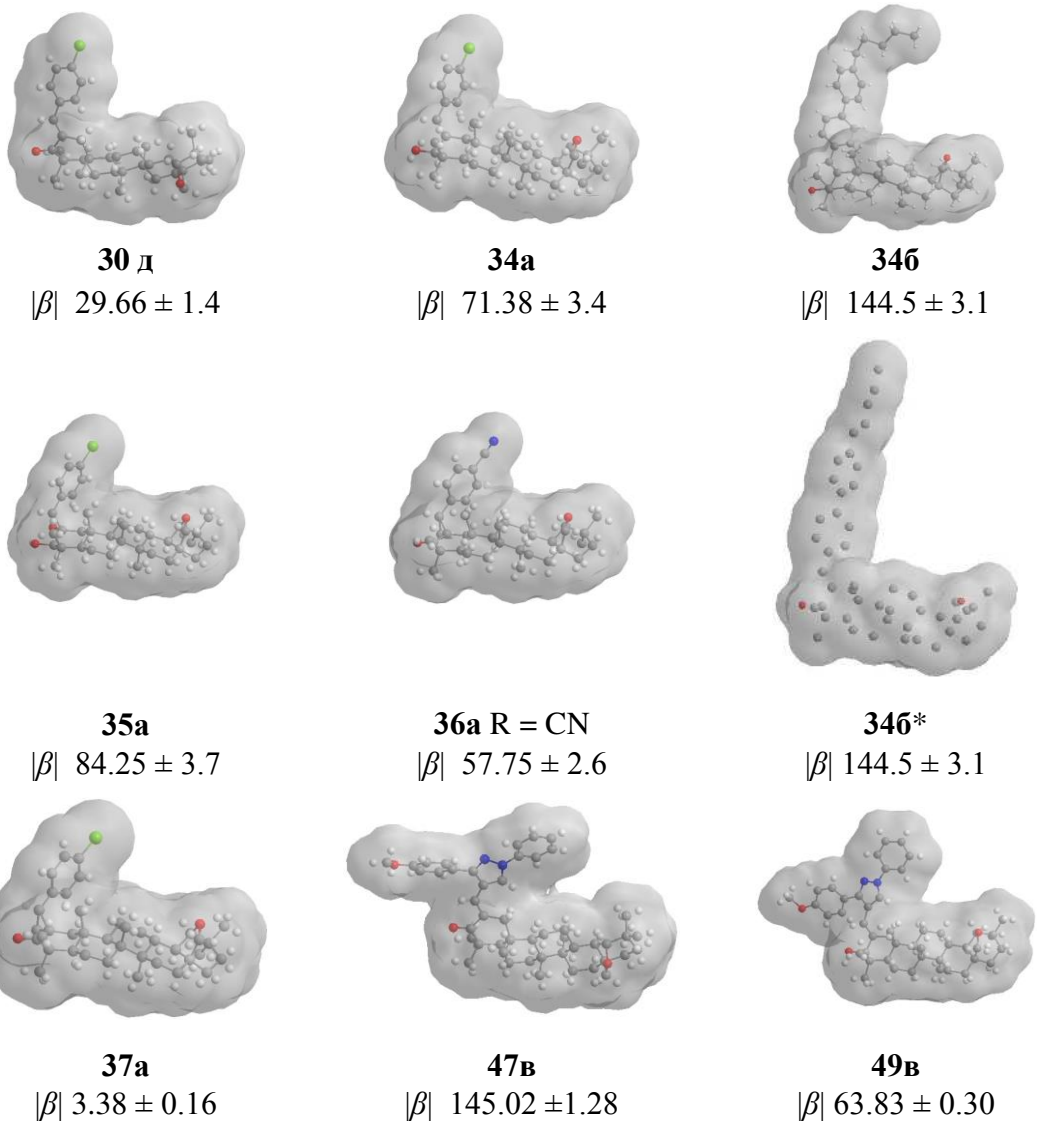
Таблиця 3

Здатність до закручування сполук 46а,б, 47а-д, 49а-д у нематику 5СВ

Сполука	$\|\beta\|$ *мкм* $^{-1}$*·мол.част.*$^{-1}$*/ мкм* $^{-1}$ *·- мас.част*$^{-1}$	Сполука	$\|\beta\|$ *мкм* $^{-1}$*·мол.част.*$^{-1}$*/ мкм* $^{-1}$ *·- мас.част*$^{-1}$
46а	89.7±2.5 / 32.4±1.7	**49а**	51.9 ±1.6 / 17.2 ±0.6
46б	6.8 ±1.1 / 2.7 ±0.7	**49б**	52.7 ±2.1 / 19.4 ±1.3
47а	108.9 ±4.3 / 36.4 ±1.4	**49в**	63.8 ±0.3 / 22.7 ± 0.1
47б	129.9 ±2.8 / 47.5 ±8.3	**49г**	61.7 ±1.3 / 20.7 ±0.7
47в	145 ±1.3 / 52 ±0.3	**49д**	49.2 ±2 / 16.4 ±0.8
47г	158.6 ±8.7 / 53.3 ±2.9	–	–
47д	106.4 ±2.4 / 34.6 ±1.6	–	–

Проведений аналіз свідчить, що сполуки, яким притаманна найбільша величина $|\beta|$, мають форму молекул, подібну до «пропелера» (**34б** і **47в**). Подовження

«лопаті пропелера» приводить до збільшення здатності до закручування, що чітко простежується для пар ХД **34а** і **34б**, **36а** і **36б**, **37а** і **37б**, які відрізняються лише замісниками у промезогенному фрагменті. Імовірно, більшому закручуванню мезофази сприяє не просто подовження «лопаті пропелера», а й подібність між розмірами «лопаті» і молекули нематичного розчинника, у даному випадку 5СВ.



30 д
$|\beta|$ 29.66 ± 1.4

34а
$|\beta|$ 71.38 ± 3.4

34б
$|\beta|$ 144.5 ± 3.1

35а
$|\beta|$ 84.25 ± 3.7

36а R = CN
$|\beta|$ 57.75 ± 2.6

34б*
$|\beta|$ 144.5 ± 3.1

37а
$|\beta|$ 3.38 ± 0.16

47в
$|\beta|$ 145.02 ±1.28

49в
$|\beta|$ 63.83 ± 0.30

Рисунок 6. Форма молекул ХД – похідних лупанового ряду

* – витягнена конформація термінального алкілу у структурі ХД **34б,** ймовірно, переважно існуюча у нематичних і смектичних рідких кристалах.
Структури, окрім поміченої *****, одержані у результаті РСД.
Усі значення $|\beta|$, подані у мкм $^{-1}$·мол.част.$^{-1}$ і виміряні у нематику 5СВ.

Окрім здатності до закручування, існує ще декілька специфічних фізико-хімічних показників, визначивши які можна дійти висновку щодо практичної придатності досліджуваних ХД. До них належать λ_{max} селективного відбиття світла РК композиціями, виготовленими із застосуванням зазначених сполук, їх фазова стабільність та фотостабільність. ХД **34б**, **35б** і **36б** у суміші з комерційними нематиками (С7, CL037, CL038 та LCM-1847, які характеризуються максимально низькою вихідною управляючою пороговою напругою та широкотемпературною

мезофазою, від <–10 °С до >+60 °С) показують селективне відбиття світла від синього до червоного кольору при низьких концентраціях (3-5 мас. %), а також виявляють високу розчинність в РК і фазову стабільність самих сумішей, що засвідчує можливість їх практичного використання.

ВИСНОВКИ

У результаті хімічної модифікації природних хіральних сполук з ряду діангідрогекситолів та лупанових похідних і з'ясування зв'язку між їх будовою і здатністю до індукції холестеричної мезофази у нематичних розчинниках вирішено актуальну наукову задачу – запропоновано новий структурний тип оптично активних компонентів для хірально-нематичних рідкокристалічних композицій з високою здатністю до закручування (>70 мкм$^{-1}$мас.част.$^{-1}$) та селективним відбиттям світла у видимій області спектра.

1. Запропоновано і реалізовано схеми синтезу етер-естерів ізо-сорбітолу, які ґрунтуються на послідовній заміні C^2- та C^5-гідроксигруп на етерну та естерну шляхом нуклеофільного заміщення фенолами, арилювання за участю 4-флуоробензонітрилу та 2-хлоро-5-ціанопіридину і подальшого бензоїлювання відповідними кислотами.

2. Серед етерів та естерів 1,4:3,6-діангідрогекситолів найбільшу здатність до закручування у нематичному розчиннику 5СВ виявили *біс*-естери з розвиненим π-електронним фрагментом. Перевага естерних груп над етерними щодо впливу на величину $|\beta|$ полягає у меншій конформаційній лабільності перших. Це дозволяє загальмувати обертання довкола С-О зв'язку і забезпечити подібну до «пропелера» форму молекули.

3. Встановлено, що у реакціях [3+2]-біполярного приєднання азидів діагідрогекситолів до N-арилмалеїнімідів утворюється суміш 2- і 5-(5-арил-1*H*-піроло-[3,4-*d*]-триазоліл-4,6-діон)-1,4:3,6-діангідрогекситолів у співвідношенні 1:1. Введення до складу молекули додаткового хірального фрагмента – арилпіроло-[3,4-*d*]-триазоліл-4,6-діонового – близького до вже існуючого сахарного остова за розміром, формою і жорстко поєднаного з ним С-N зв'язком не перетворює ці сполуки на ХД з високою здатністю до закручування.

4. В альдольно-кротоновій конденсації алобетулону з ароматичними альдегідами, які містять електроноакцепторні замісники у спряженому з карбонільною групою положенні, високі виходи 2-іліденових похідних алобетулону забезпечує основний каталіз, а в реакціях за участю альдегідів з електронодонорними замісниками – кислотний каталіз. Утворення проміжного кетолу відбувається діастереоселективно.

5. Відновлення 2-іліденових похідних алобетулону до алілових спиртів та епоксидування останніх відбувається діастереоселективно. В умовах реакції Корі-Чайковського 2-іліденові похідні перетворюються на суміш α- і β-спіроциклопропанів у співвідношенні 2:1 відповідно.

6. У ряду 2-арилметиліденових похідних алобетулону з частково насиченим цинамоїльним фрагментом здатність до індукції гелікоїдальної надмолекулярної

структури у нематичному розчиннику тим більша, чим менша відстань між групою $C^{25}H_3$ та π-електронною системою замісника при атомі C^2 кільця **А** хіральної молекулярної платформи.

7. За наявності у атома C^2 алобетулону гетарилметиліденових замісників, чинником, який забезпечує зростання величини $|\beta|$, є подовження π-системи промезогенного фрагмента і зменшення його гнучкості.

8. Зіставлення особливостей молекулярної будови відомих ХД до РК композицій, зокрема, похідних діоксолану (TADDOL), симетрично заміщених діангідро-*D*-гекситолів та аксіально-хіральних похідних бінафтилу (BINOL) зі структурою добавок на основі стероїдів і пентациклічних тритерпеноїдів свідчить, що для досягнення високої здатності до закручування за наявності розвинутої хіральної молекулярної платформи, на кшталт стероїдної або тритерпеноїдної, достатньо введення до складу молекули лише одного промезогенного фрагмента з протяжною π-електронною системою, який розташований відносно центрального ядра під таким кутом, що не заступає його і утворює разом із хіральним остовом структуру, подібну до «пропелера».

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ ВИКЛАДЕНО У ПУБЛІКАЦІЯХ

1. Structural analysis of chiral dopants in nematic systems by example of ether-ester-substituted 1,4: 3,6-dianhydrohexitols / I. M. Gella, T. G. Drushlyak, N. L. Babak, N. B. Novikova, V. V. Lipson // Molecular crystals and liquid crystals. − 2014. − Vol. 591. – P. 34-44. *Здобувачем розроблено методи синтезу несиметричних етер-естерів 1,4: 3,6-діангідрогекситолів і спектральними методами доведено будову одержаних сполук.*

2. α,β-Непредельные кетоны на основе аллобетулона /Н. Л. Бабак, И. М. Гелла, А. Н. Семененко, С. В. Шишкина, О. В. Шишкин, В. И. Мусатов, В. В. Липсон // Журн. орг. химии. − 2014. − Т. 50. − № 7. − С.1048-1055. *Здобувачем виконано синтетичну частину роботи, спектральними методами доведено будову одержаних сполук.*

3. Синтез пиррол-2-ил- и пиразол-4-илметилиденпроизводных бетулина и аллобетулина / Н. Л. Бабак, И. М. Гелла, А. Н. Семененко, В. И. Мусатов, С. В. Шишкина, Н. Б. Новикова, Д. С. Софронов, Д. А. Морина, В. В. Липсон // Журн. орг. химии. − 2015. − Т. 51. − № 5. – С. 731-742. *Здобувачем розроблено методи синтезу гетерилпохідних алобетуліну.*

4. 3+2-Dipolar cycloaddition of dianhydrohexitol azidoderivatives with N-Aryl-maleimides / I. M. Gella, N. L. Babak, T. G. Drushlyak, S. V. Shishkina, V. I. Musatov, V. V. Lipson // Journal of Molecular Structure. – 2015. − Vol. 1100. – P. 384-394. *Здобувачем розроблено методи синтезу азидів діангідрогекситолів та одержано на їх основі 2- і 5-(5-арил-1H-піроло-[3,4-d]-триазоліл-4,6-діон)-1,4:3,6-діангідро-гекситоли*

5. Пат. № 105617 UA МПК C07J 1/00 C07J 15/00 C09K 19/00 C09K 19/52 (2010. 01). 2*E*-(4'-аміл-1,1'-біфеніл)метиліденалобетулін і хірально-нематична рідкокристалічна суміш / М. Л. Бабак, І. М. Гелла Н. І. Школьнікова, Н. Б. Новікова,

В. В. Ліпсон (UA); ДНУ «НТК «Інститут монокристалів» НАН України. – № a20110035; заявл. 08.10.2013 ; опубл. 26.05.2014, Бюл. № 10. *Здобувачем розроблено метод одержання заявлених сполук.*

6. Пат. 106705 UA МПК C07J 1/00 C07J 15/00 C09K 19/00 C09K 19/52 (2010. 01). (2*R*,3*R*)-3-[4'-аміл-1,1'-біфеніл)-2,2'-спірооксіраноалобетулін та хірально-нематична рідкокристалічна суміш / М. Л. Бабак, І. М. Гелла Н. І. Школьнікова, Н. Б. Новікова, В. В. Ліпсон (UA) ; ДНУ «НТК «Інститут монокристалів» НАН України. – № a201311842 ; заявл. 08.10.13 ; опубл. 25.09.14, Бюл. № 18. *Здобувачем розроблено метод одержання заявлених сполук.*

7. Пат. 106706 UA МПК UA МПК C07J 1/00 C07J 15/00 C09K 19/00 C09K 19/52 (2010. 01). (1*S*,2*S*)- та (1*R*, 2*R*)-1-[4'-аміл-1,1'-біфеніл)-2,2'-спіроциклопропілалобетулони та хірально-нематичні рідкокристалічні суміші / М. Л. Бабак, І. М. Гелла Н. І. Школьнікова, Н. Б. Новікова, В. В. Ліпсон (UA) ; ДНУ «НТК «Інститут монокристалів» НАН України. – № a201311843 ; заявл. 08.10.13 ; опубл. 25.09.14, Бюл. № 18. *Здобувачем розроблено метод одержання заявлених сполук.*

8. Реакционная способность и особенности конформационного поведения илиденовых производных аллобетулина / Н. Л. Бабак, И. М. Гелла, В. В. Липсон // Хімічні Каразінські читання – 2013 : тез. доп. V Всеукраїнської наук. конф. студентів та аспірантів, Харків, 22-25 квітня 2013 р. – Харків, 2013. – С. 157-158. *Здобувачем виконано синтетичну частину роботи і представлено доповідь.*

9. Нові похідні тритерпеноїдів лупанового, стероїдів андростанового і естранового рядів та їх використання у медичній хімії і матеріалознавстві / В. В. Ліпсон, Ф. Г. Яременко, І. М. Гелла, В. М. Вакула, М. Л. Бабак, О. М. Семененко // Матеріали XXIII Української конференції з органічної хімії, присвяченої 95-річчю Національної академії наук України, м. Чернівці, 16-20 вересня 2013 р. : тези доп. – Чернівці : Чернівецький національний університет, 2013. – С. Д-48. *Здобувачем здійснено синтез 2-ілідενових похідних алобетулону.*

10. Pyrrol-2-yl- and Pyrazol-4-ylmethylidene Derivatives of Lupane Series as a New Chiral Dopants for Cholesteric Liquid-Crystal Composition /N. L. Babak, S. V. Shishkina, A. N. Semenenko, D. A. Morina, I. M. Gella, V. V. Lipson// VII International Conference Chemistry of Nitrogen Containing Heterocycles CNCH-2015, Kharkiv, 9-13 November, 2015: Book of Abstracts. – Kharkiv: Ekskluziv Publ., 2015. – P. O-18. *Здобувачем здійснено синтез 2-гетерилметиліденових похідних алобетулону і їх відновлення, представлено доповідь.*

АНОТАЦІЯ

Бабак М. Л. Синтез хіральних добавок для рідкокристалічних композицій на основі діангідрогекситолової та лупанової молекулярних платформ. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.03 – органічна хімія. Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпропетровськ, 2016.

У дисертаційній роботі здійснено синтез несиметричних етерів та естерів 1,4:3,6-діангідрогекситолів і встановлено закономірності зміни здатності їх до індукції холестеричної мезофази в нематичних розчинниках в залежності від типу

замісників у хіральному ядрі молекул. Розроблено способи одержання діастереомерно чистих 5-арил-1*H*-піроло-[3,4-*d*]триазоліл-4,6-діонів, поєднаних з 1,4:3,6-діангідрогекситоловою молекулярною платформою C-N зв'язком, які ґрунтуються на реакціях [3+2]-біполярного приєднання азидів сахарів до N-арилмалеїнімідів. Альдольно-кротоновою конденсацією алобетулону з ароматичними і гетероциклічними альдегідами синтезовано 2-іліденові похідні алобетулону. Модифікація пропенонового фрагмента в цих сполуках привела до нових високоефективних хіральних добавок до рідкокристалічних композицій з селективним відбиттям світла у видимій області спектра, придатних для створення на їх основі матеріалів для малоенергоємних пристроїв відображення інформації. На підставі даних рентгеноструктурних досліджень і розрахункових методів з'ясовано зв'язок між особливостями їх молекулярної будови і ефективністю індукування спірального надмолекулярного впорядкування в мезофазах.

Ключові слова: заміщені 1,4:3,6-діангідрогекситоли, 2-іліденові похідні алобетулону, хіральні добавки, здатність до закручування, рідкокристалічні композиції, холестерична мезофаза.

АННОТАЦИЯ

Бабак Н. Л. Синтез хиральных добавок для жидкокристаллических композиций на основе диангидрогекситоловой и лупановой молекулярных платформ. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия. Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепропетровск, 2016.

Диссертация посвящена разработке способов синтеза новых хиральных добавок для жидкокристаллических композиций с высокой закручивающей способностью из ряда несимметричных производных 1,4:3,6-диангидрогекситолов и 2-арил(гетарил)метилиден замещенных пентациклического тритерпеноида – аллобетулона и установлению взаимосвязи между особенностями их молекулярного строения и эффективностью индукции холестерической мезофазы в нематических растворителях. Показано, что среди простых и сложных эфиров диангидрогекситолов наиболее эффективными хиральными добавками для индукции холестерической мезофазы в нематических жидких кристаллах являются *бис*-сложные эфиры с развитой π-электронной системой в промезогенных фрагментах. Наименьшая закручивающая способность присуща смешанным эфирам, у которых арильный заместитель связан с C^2 атомом хирального ядра экзоциклической эфирной связью, а с C^5 атомом – эндоциклической сложноэфирной связью.

Предложены способы синтеза диастереомерно чистых 5-арил-1*H*-пирроло[3,4-*d*]триазолил-4,6-дионов, связанных с 1,4:3,6-диангидрогекситоловою молекулярной платформою негликозидной связью, которые основаны на реакциях [3+2]-биполярного присоединения азидов сахаров к N-арилмалеинимидам.

Альдольно-кротоновой конденсацией аллобетулона с ароматическими и гетероциклическими альдегидами синтезированы 2-илиденовые производные ал-

лобетулина. Показано, что восстановление карбонильной группы и эпоксидирование пропенонового фрагмента в этих соединениях происходят стереоселективно. В результате такой модификации получены новые высокоэффективные хиральные добавки к жидкокристаллическим композициям, селективно отражающим свет в видимой области спектра. Эти добавки пригодны для создания на их основе материалов для малоэнергоемких устройств отображения информации. Исходя из результатов рентгеноструктурных исследований, и с привлечением расчетных методов показано, что наиболее выражена способность индуцировать спиральное надмолекулярное упорядочение в нематических растворителях у тех соединений, в молекулах которых хиральное ядро и промезогенный заместитель с протяженной π-электронной системой расположены таким образом, что не заслоняют друг друга и образуют структуру, напоминающую «пропеллер».

Ключевые слова: замещенные 1,4:3,6-диангидрогекситолы, 2-илиденовые производные аллобетулона, хиральные добавки, закручивающая способность, жидкокристаллические композиции, холестерическая мезофаза.

ABSTRACT

Babak N. L. Synthesis of chiral dopants for liquid crystal compositions on the base of dianhydrohexitol and lupane molecular platforms. – Manuscript.

Thesis for PhD degree in Chemistry, specialty 02.00.03 – organic chemistry. State higher educational establishment Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipropetrovsk, 2016.

The present thesis is devoted to the synthesis and investigation of molecular structure of new chiral dopants for induced cholesteric liquid crystal compositions. In the series of ether-ester-substituted 1,4:3,6-dianhydrohexitols in 4’-pentyl-4-cyanobiphenyl nematic solvent , the most helical twisting power was found for bis-esters. Lesser values were found for mixed ether-esters with certain configuration. Other ethers, ether-esters and 5-aryl-1H-pyrrolo[3,4-*d*]triazolyl-4,6-diones of 1,4:3,6-dianhydrohexitols revealed noticeably smaller values.

A number of new α,β-unsaturated ketones of the lupane series were synthesized by aldolcrotonic condensation of allobetulone with aromatic and heterocyclic aldehydes. Chemical modification of 2-ylidene derivatives of allobetulone led to new chiral dopants with high ability to induce cholesteric helix in nematic liquid crystals.The steric structure of obtained substances was determined by X-ray analysis. It is shown how the value of twisting power in this series of compounds varies depending on the spatial arrangement relative to the aryl moiety of the chiral core.

Keywords: substituted 1,4:3,6-dianhydrohexitols, 2-ylidene derivatives of allobetulone, chiral dopants, helical twisting power, liquid crystal composition, cholesteric mesophase.