ISSN 1561-8331 (Print) ISSN 2524-2342 (Online)

АРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

ORGANIC CHEMISTRY

УДК 547.327+547.677.3+532.783 https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-3-293-300 Поступила в редакцию 02.03.2020 Received 02.03.2020

М. П. Бей, Ал. Ан. Муравский, Ан. Ал. Муравский, Д. С. Чепелева, Н. В. Пучкова, А. П. Ювченко

Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ МАЛЕО- И ЦИТРАКОНОПИМАРОВЫХ КИСЛОТ С МЕЗОГЕННЫМИ ГРУППАМИ В КАЧЕСТВЕ ХИРАЛЬНЫХ ДОПАНТОВ ЖК-КОМПОЗИЦИЙ

Аннотация. Разработан метод синтеза аминоамидов малеопимаровой кислоты, заключающийся в обработке малеопимаровой кислоты избытком тионилхлорида при 18–20 °С и последующем взаимодействии полученного хлорангидрида с ароматическими диаминами (1,4-диаминобензол, 4,4'-диаминодифенил) с выходами 80,5–94,3 %. Реакцией аминоамидов малеопимаровой кислоты с алифатическими и ароматическими альдегидами (изовалериановый альдегид, бензальдегид, 4-метоксибензальдегид, 4-хлорбензальдегид) получены азометины малеопимаровой кислоты, содержащие мезогенные группы (4-бифенил, 4-фениламинобензилиден) с выходами 56,5–99,3 %. Впервые синтезированы 4-бифенила с выходами 91,3–94,8 %. Установлено, что полученные вещества являются оптически активными, удельное вращение ([α]_D) синтезированных соединений составляет –45,0°÷ –118,2°. Показано, что при введении в нематическую жидкокристаллическую матрицу (MLC 6809-000, Merck) ряда полученных добавок (амидов и азометинов малеопимаровой кислоть) образуется хиральная ЖК-фаза. Закручивающая способность исследованных соединений достигает 12,4 мкм⁻¹. Полученные данные могут быть применены при разработке новых промышленных хиральных ЖК-композиций для использования в электронной промышленности при производстве ЖК-индикаторов.

Ключевые слова: малеопимаровая кислота, цитраконопимаровая кислота, амид, аминоамид, азометин, жидкий кристалл, хиральный допант

Для цитирования. Синтез производных малео- и цитраконопимаровых кислот с мезогенными группами в качестве хиральных допантов ЖК-композиций / М. П. Бей [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2020. – Т. 56, № 3. – С. 293–300. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-3-293-300

M. P. Bei, Al. An. Muravskii, An. Al. Muravskii, D. S. Chepeleva, N. V. Puchkova, A. P. Yuvchenko

Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

SYNTHESIS OF MALEO- AND CITRACONOPIMARIC ACID DERIVATIVES WITH MESOGENIC GROUPS AS CHIRAL DOPANTS TO LC-COMPOSITIONS

Abstracts. The method for maleopimaric acid aminoamides synthesis has been developed, which involves the treatment of maleopimaric acid with an excess of thionyl chloride at 18–20 °C and the subsequent reaction of the obtained maleopimaric acid chloride and aromatic diamines (1,4-diaminobenzene, 4,4'-diaminodiphenyl) in 80.5–94.3 % yields. The reaction of maleopimaric acid aminoamides with aliphatic and aromatic aldehydes (isovalerianic aldehyde, benzaldehyde, 4-methoxy-benzaldehyde, 4-chlorobenzaldehyde) gave maleopimaric acid azomethines containing mesogenic groups (4-biphenyl, 4-phenylaminobezilidene) in 56.5–99.3 % yields. Maleopimaric and citraconopimaric acid 4-biphenylamides were first synthesized by the reaction of acid chlorides of these acids and 4-aminobiphenyl in yields of 91.3–94.8 %. It was established that the obtained substances are optically active and the specific rotation ($[\alpha]_D$) of the synthesized compounds is –45.0° ÷ –118.2°. It has been shown that the chiral LC phase is formed once the obtained additives (amides and azomethines of maleopimaric acid) are introduced into the nematic liquid crystal matrix (MLC 6809-000, Merck). The helical twisting power of the studied compounds reaches 12.4 µm⁻¹. The data obtained can be applied in the development of new industrial chiral LC compositions for use in the electronic and LC industry, e.g. TN LCD fabrication.

294 Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical series, 2020, vol. 56, no. 3, pp. 293–300

Keywords: maleopimaric acid, citraconopimaric acid, amide, aminoamide, azomethine, liquid crystal, chiral dopant For citation. Bei M. P., Muravskii Al. An., Muravskii An. Al., Chepeleva D. S., Puchkova N. V., Yuvchenko A. P. Synthesis of maleo- and citraconopimaric acid derivatives with mesogenic groups as chiral dopants to LC-compositions. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2020, vol. 56, no. 3, pp. 293–300 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-3-293-300

Введение. Значительным достижением последних десятилетий является применение жидких кристаллов (ЖК) в оптических технологиях. ЖК обладают уникальными свойствами по сравнению с традиционными оптическими материалами – возможностью плавного и локального управления оптическими характеристиками среды: светопропусканием, светорассеянием, поляризацией, преломлением, отражением, поглощением света, цветовыми параметрами. В промышленности наряду с нематическими находят применение и холестерические (хиральные) ЖК (ХЖК). Холестерическую фазу можно получить при добавлении небольшого количества немезоморфного оптически активного вещества (допанта) в нематический ЖК [1, 2]. Хиральные допанты являются важным компонентом ЖК-смесей и широко используются для получения оптимальных свойств бистабильных устройств, для устранения дефектов в твист-нематических индикаторах и т. д. Свойства получаемой ЖК-композиции зависят в значительной степени от строения хирального допанта, его растворимости в нематической ЖК-матрице, закручивающей силы, диэлектрических свойств, соотношения компонентов в ЖК-композиции. В настоящее время в Республике Беларусь при производстве ЖК-устройств используются импортные допанты, что обуславливает необходимость разработки эффективных отечественных хиральных добавок, удовлетворяющих современным требованиям отечественной электронной промышленности.

Ранее в работах [3, 4] мы показали возможность использования в качестве хирального допанта к нематическим ЖК доступных терпеноидных соединений – *пара*-замещенных фениламидов малеопимаровой кислоты, получаемых в виде единственного оптического изомера из *пара*-(алкил-, алкокси-, бром)замещенных анилинов и малеопимаровой кислоты, выделяемой из аддукта канифоли (продукта переработки сосновой живицы) и малеинового ангидрида [5].

Целью настоящей работы является синтез содержащих мезогенные группы производных терпеноидных кислот: N-(4-аминофенил-, бифенил-, 4'-аминобифенил)амидов малеопимаровой кислоты **3а**–**в**, бифениламида цитраконопимаровой кислоты **3г**, азометинов **5а–г**, **6а–г** на основе аминоамидов малеопимаровой кислоты, и исследование хиральных свойств жидкокристаллических композиций с использованием полученных соединений в качестве хиральных допантов.

Методы исследований. Амиды 3a-r получали взаимодействием хлорангидрида малеои цитраконопимаровых кислот 1a, 6c ароматическими аминами 2a-B (1,4-диаминобензол, 4-аминодифенил, 4,4'-диаминодифенил), взятых в молярном соотношении 1:1,1, в ТГФ с использованием в качестве основания тетраметилэтилендиамина (TMEDA); реакцию проводили в течение 4-24 ч при 18-20 °C. При синтезе аминоамидов 36, в применяли обратный порядок добавления реагентов, так как при добавлении ароматических диаминов 26, в (1,4-диаминобензол, 4,4'-диаминодифенил) к раствору хлорангидрида малеопимаровой кислоты 1a наблюдается образование побочных продуктов – диамидов малеопимаровой кислоты и ароматических диаминов [6].

Выдерживанием смеси аминоамидов **3a**, **б** и алифатических, ароматических альдегидов **4a**–д (молярное соотношение 1:1,2) в абсолютном тетрагидрофуране в присутствии водоотнимающего агента (молекулярные сита 4Å) в течение 48 ч с последующей очисткой получали азометины **5a–г**, **6a–г** с выходами 56,5–99,3 %.

Амиды **3а–г**, азометины **5а–г**, **6а–г** представляют собой слегка окрашенные кристаллические вещества, растворимые в диметилформамиде, диметилсульфоксиде и плохо растворимые в метаноле, диэтиловом эфире и углеводородах. Строение амидов **3а–г**, азометинов **5а–г**, **6а–г** подтверждено данными элементного анализа, ИК и ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии. Чистота полученных соединений, по данным ЯМР ¹Н, составляет 98±2 %.

В ИК спектрах соединений **3а**–г исчезает полоса поглощения связи C=O карбоксильной группы (1710 см⁻¹), сохраняются полосы поглощения связи C=O ангидридной группы (1780, 1840 см⁻¹) и появляются характеристические полосы поглощения амидной группы при 1660±10 см⁻¹ (амид I) [7]. В спектрах ЯМР ¹Н ароматических амидов **3а–г**, азометинов **5а–г**, **6а–г** сохраняются сигналы протонов фрагмента малеопимаровой кислоты и появляются дополнительно сигналы протонов арильного радикала амидной и бензилиденовой групп – 6,67–7,95 м.д. (H_{аром}), протоны азометиновой группы (HC=N) проявляются в виде синглета в области 7,87–9,25 м.д. В ЯМР ¹³С спектрах соединений **3а–г**, **5а–г**, **6а–г** число сигналов соответствует числу атомов углерода в ароматических амидах и имидоамидах малеопимаровой кислоты.



о-CH₃OC₆H₄ (**4**г, **6**в), *n*-ClC₆H₄ (**4**д, **5**г, **6**г)

Синтезированные амиды **3а**–в и азометины **5а–г**, **6а–г** малеопимаровой кислоты и бифениламид цитраконопимаровой кислоты **3**г являются хиральными соединениями, что обуславливает проявление ими оптической активности. Установлено, что полученные вещества являются левовращающими и удельное вращение ($[\alpha]_D$) исследованных соединений лежит в диапазоне от –45,0° до –118,2°.

Методом клина Кано [1] дана оценка закручивающей способности синтезированных амидов **3а**-г и азометинов **5а**-г, **6а**, **в**, г для растворов в жидкокристаллической нематической матрице Merck MLC 6809-000. Получены образцы хиральных ЖК-композиций с шагом спирали от 37,9 до 9,2 мкм (таблица). Установлено, что синтезированные производные малеопимаровой кислоты **3а**-е, **5а**-з в зависимости от вводимых заместителей обладают закручивающей способностью до 12,4 мкм⁻¹ и способны образовывать устойчивые хиральные ЖК-композиции, которые могут быть использованы в различных электрооптических системах отображения и преобразования информации, в частности в дисплеях с матричной системой адресации [8].

Хиральный допант	Сила кручения (α), мкм ⁻¹	Шаг спирали (Р), мкм		
3a	12,42	9,17		
36	5,93	16,46		
3в	2,98	32,40		
5a	3,78	26,24		
56	5,37	18,44		
5в	3,84	26,54		
5Γ	2,69	37,88		

Табли	аца l. (Зила кручения	хиральных	допантов и	шаг спирали	ЖК-компози	ции
Table 1.	Torsion f	force of chiral d	opants (α) an	d the helix	pitch distance (P) of LC com	position

Примечание: pacтвор ~1 мас.% хирального допанта в жидкокристаллической матрице Merck MLC6809-000.

Экспериментальная часть

ИК спектры соединений записаны на ИК-Фурье спектрометре Bruker Tensor 27 в таблетках KBr. Спектры ЯМР ¹H, ¹³C сняты на спектрометре AVANCE 500 (500 МГц для ¹H и 125 МГц для ¹³C) для растворов в CDCl₃ (**3а–г**, **5а–в**, **6а–г**), ДМСО- d_6 (**5**г), химические сдвиги определяли относительно остаточного сигнала растворителя (2,50 м.д. в ¹H для ДМСО- d_6 , 7,27 м.д. в ¹H, 77,00 м.д. в ¹³C для CDCl₃). Масс-спектры соединений получены на масс-спектрометре Accela с масс-детектором LCQ Fleet в режиме химической ионизации (APCI) с детектированием положительных ионов. Элементный анализ выполнен на приборе VARIO Micro Cube CHNS-анализатор. Температуры плавления определяли на приборе OptiMelt Stanford Research Systems MPA 100. Удельное вращение измеряли на приборе Atago AP-300 в растворе (тетрагидрофуран). Протекание реакции контролировали методом TCX на пластинах с силикагелем 60 F_{254} (Merck Art. 7734). Исходные хлорангидрид малеопимаровой кислоты **1а** получали по [9], хлорангидрид С¹⁵-CH₃ изомера цитраконопимаровой кислоты **16** – по ранее разработанной методике [10].

Бифениламиды малеопимаровой и цитраконопимаровой кислот За, г (общая методика). К раствору 0,48 моль хлорангидрида малеопимаровой 1а или цитраконопимаровой кислоты 16 в 20 мл абсолютного тетрагидрофурана по каплям прибавляли раствор 0,89 г (0,53 моль) 4-бифениламина 2а и 0,72 мл (0,53 моль) тетраметилэтилендиамина в 20 мл тетрагидрофурана в течение 30 мин при температуре 18–20 °С и перемешивали в течение 8 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали ТГФ (2×10 мл). Фильтрат упаривали, к остатку добавляли 30 мл CHCl₃, промывали 10 %-ным раствором HCl (2×20 мл), водой (3×20 мл), сушили Na₂SO₄ и растворитель отгоняли.

N-([1,1'-бифенил]-4-ил)-(15αH, 16αH)-17,18-динор-13-изопропил-15,16-дикарбоксиангидридоатиз-13-ен-4-карбоксамид 3а. Выход 2,49 г (94,8 %), т. пл. 140–143 °С, [α]_D –58,2° (c = 0,60). ИК спектр, см⁻¹: 2869, 1842, 1778 [(C=O)O], 1670 [(C=O)N], 1591 (C=C_{аром}), 1521 (N–H), 1312 (C–N). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0,65 с (3H, C²⁰H₃), 1,01 д (3H, (CH₃)₂CH, *J* 7 Гц), 1,02 д (3H, (CH₃)₂CH, *J* 7 Гц), 1,04 м (1H), 1,27 м (1H), 1,34 с (3H, C¹⁸H₃), 1,41–1,62 м (7H), 1,71 м (2H), 1,88–2,00 м (2H), 2,28 септет (1H, (CH₃)₂CH, *J* 7 Гц), 2,52 м (1H, C⁷H_{eq}), 2,72 д (1H, C¹⁵H, *J* 8 Гц), 3,10 дд (1H, C¹⁶H, *J* 8 Гц, 3 Гц), 3,14 уш. с (1H, C¹²H), 5,54 с (1H, C¹⁴H), 7,34 т (1H, H_{аром}, *J* 7,5 Гц), 7,43 д (1H, H_{аром}, *J* 7,5 Гц), 7,45 д (1H, H_{аром}, *J* 7,5 Гц), 7,55 с (1H, NH), 7,57–7,65 м (6H). Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.д.: 15,65, 17,11, 19,95, 20,56, 21,23, 27,21, 32,74, 34,75, 35,67, 36,96, 37,76, 40,38, 45,60, 47,58, 49,73, 53,04, 53,22, 120,56, 125,15, 126,84, 127,13, 127,58, 128,77, 137,04, 137,35, 140,45, 148,07, 170,83, 172,70, 176,68. Масс-спектр, *m/z*: 552 [*M*+1]⁺. Найдено, %: С 78,48; Н 7,88; N 2,83. С₃₆H₄₁NO₄. Вычислено, %: С 78,37; H 7,49; N 2,54.

N-([1,1'-бифенил]-4-ил)-(*15аСН*₃, *16аН*)-17,18-динор-13-изопропил-15-метил-15,16-дикарбоксиангидридоатиз-13-ен-4-карбоксамид 3г. Выход 2,47 г (91,3 %), т. пл. 238–240 °С, [α]_D –45,0° (*c* = 0,48). ИК спектр, см⁻¹: 2870, 1842, 1775 [(С=О)О], 1663 [(С=О)N], 1593 (С=С_{аром}), 1523 (N–H), 1312 (С–N). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0,67 с (3H, С²⁰Н₃), 1,00 д (6H, (СН₃)₂СH, *J* 7 Гц), 1,04 м (1H), 1,27 м (1H), 1,35 с (3H, С¹⁸Н₃), 1,42 с (3H, С¹⁵СН₃), 1,42–1,68 м (8H), 1,74–1,90 м (2H), 1,97 м (1H), 2,22–2,33 м (2H, (СН₃)₂СH, С⁷Н_{еq}), 2,59 д (1H, С¹⁶H, *J* 2,5 Гц), 3,04 уш. с (1H, С¹²H), 5,60 с (1H, С¹⁴H), 7,35 т (1H, Н_{аром}, *J* 7 Гц), 7,45 т (2H, Н_{аром}, *J* 7 Гц), 7,54 с (1H, NH), 7,56–7,65 м (6H, Н_{аром}). Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.д.: 16,43, 17,15, 17,18, 18,53, 19,86, 20,31, 21,03, 27,46, 29,76, 32,58, 36,49, 36,89, 37,87, 38,14, 42,14, 46,83, 47,58, 49,62, 53,22, 54,86, 120,59, 126,85, 127,12, 127,59, 127,67, 128,76, 136,99, 137,40, 140,46, 147,60, 172,66, 175,09, 176,75. Масс-спектр, *m/z*: 566 [*M*+1]⁺. Найдено, %: С 78,41; H 7,87; N 2,78. С₃₇Н₄₃NO₄. Вычислено, %: С 78,55; H 7,66; N 2,48.

Аминоамиды малеопимаровой кислоты 36, в (общая методика). Раствор 1,20 г (0,0029 моль) хлорангидрида малеопимаровой кислоты 1а в 20 мл абсолютного тетрагидрофурана по каплям в течение 1 мин прибавляли к раствору ароматического диамина 26, в (0,0032 моль) и 0,47 мл (0,0032 моль) тетраметилэтилендиамина в 20 мл тетрагидрофурана при температуре 18–20 °С и перемешивали в течение 4 ч. Реакционный продукт постепенно добавляли к 300 мл дистиллированной воды при сильном перемешивании. По окончании прибавления полученную суспензию перемешивали в течение 1 ч, нерастворимый осадок отфильтровывали, промывали кипящей

водой (2×20 мл), сушили на воздухе. Амид **Зв** дополнительно очищали перекристаллизацией из 15 мл изопропилового спирта.

N-(4-аминофенил)-(*15аН*, *16аН*)-17,18-динор-13-изопропил-15,16-дикарбоксиангидридоатиз-13-ен-4-карбоксамид 36. Выход 1,14 г (80,5 %), т. пл. 171–173 °С, $[\alpha]_D$ –61,7° (c = 0,25). ИК спектр, см⁻¹: 2868, 1842, 1777 [(C=O)O], 1652 [(C=O)N], 1594 (C=C_{аром}), 1515 (N–H), 1305 (C–N). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0,63 с (3H, C²⁰H₃), 1,00 д (3H, (CH₃)₂CH, *J* 7 Гц), 1,07 д (3H, (CH₃)₂CH, *J* 7 Гц), 1,26 м (1H), 1,28 с (3H, C¹⁸H₃), 1,36–1,58 м (8H), 1,64–1,72 м (2H), 1,85–1,97 м (2H), 2,27 септет (1H, (CH₃)₂CH, *J* 7 Гц), 2,49 м (1H, C⁷H_{eq}), 2,70 д (1H, C¹⁵H, *J* 9 Гц), 3,09 дд (1H, C¹⁶H, *J* 9 Гц, 3 Гц), 3,12 уш. с (1H, C¹²H), 5,53 с (1H, C¹⁴H), 6,67 д (2H, H_{аром}, *J* 8,5 Гц), 7,26 д (2H, H_{аром}, *J* 8,5 Гц), 7,34 с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.д.: 15,61, 17,05, 17,12, 19,95, 20,56, 21,13, 27,20, 32,73, 34,71, 35,67, 36,82, 37,72, 37,78, 40,35, 45,60, 47,21, 49,65, 53,04, 53,15, 115,35, 122,54, 125,20, 129,04, 143,50, 147,99, 170,94, 172,80, 176,44. Масс-спектр, *m*/*z*: 491 [*M*+1]⁺. Найдено, %: C 73,65; H 7,84; N 5,89. C₃₀H₃₈N₂ O₄. Вычислено, %: C 73,44; H 7,81; N 5,71.

N-(4'-амино-[1,1'-бифенил]-4-ил)-)-(*15аН*, *16аН*)-17,18-динор-13-изопропил-15,16-дикарбоксиангидридоатиз-13-ен-4-карбоксамид 3в. Выход 1,53 г (94,3 %), т. пл. 360–362 °С, $[\alpha]_D$ – 118,2° (c = 0,43). ИК спектр, см⁻¹: 2868, 1842, 1777 [(C=O)O], 1665 [(C=O)N], 1592 (C=C_{аром}), 1502 (N–H), 1312 (C–N). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0,64 с (3H, C²⁰H₃), 0,99 д (3H, (CH₃)₂CH, *J* 7 Гц), 1,01 д (3H, (CH₃)₂CH, *J* 7 Гц), 1,03 м (1H), 1,27 м (1H), 1,32 с (3H, C¹⁸H₃), 1,39–1.47 м (3H), 1,49–1,64 м (4H), 1,66–1,74 м (2H), 1,88–1,98 м (2H), 2,26 уш. с (2H, NH₂), 2,27 септет (1H, (CH₃)₂CH, *J* 7 Гц), 2,51 м (1H, C⁷H_{eq}), 2,71 д (1H, C¹⁵H, *J* 9 Гц), 3,08 дд (1H, C¹⁶H, *J* 9 Гц, 3 Гц), 3,13 уш. с (1H, C¹²H), 5,53 с (1H, C¹⁴H), 6,74 д (1H, H_{аром}, *J* 8,5 Гц), 6,76 д (1H, H_{аром}, *J* 8,5 Гц), 7,35 д (1H, H_{аром}, *J* 8,5 Гц), 7,40 д (1H, H_{аром}, *J* 8,5 Гц), 7,47–7,62 м (5H, H_{аром}, NH). Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.д.: 15,62, 17,08, 19,94, 20,55, 21,19, 27,19, 32,72, 34,72, 35,65, 36,91, 37,74, 40,35, 45,57, 47,50, 49,68, 53,01, 53,16, 115,38, 115,42, 120,64, 125,16, 126,70, 127,22, 127,68, 130,78, 136,11, 137,39, 145,76, 148,01, 170,86, 172,74, 176,60. Масс-спектр, *m*/*z*: 567 [*M*+1]⁺. Найдено, %: С 73,65; H 7,84; N 5,89. C₃₆H₄₂N₂O₄. Вычислено, %: С 76,29; H 7,47; N 4,94.

Азометины аминоамидов малеопимаровой кислоты 5а-г, 6а-г. Смесь 0,30 г аминоамида 36, в, 1,1 экв. амина и 0,8 г молекулярных сит 4Å (выдержаны 3 ч при 380 °С) перемешивали в 8 мл абсолютного тетрагидрофурана при 18–20 °С в течение 16 ч. Цеолит удаляли, полученный раствор упаривали при пониженном давлении (10 мм рт. ст.). Сухой остаток выдерживали при пониженном давлении (0,01 мм рт. ст.) в течение 2 ч (азометины 5а, 6а) или к сухому остатку добавляли 3 мл диэтилового эфира, перемешивали 1 ч, выпавший осадок отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром (2×0,5 мл), сушили на воздухе (азометины 56-г, 66-г).

N-(4-((*E*)-(3-метилбутилиден)амино)фенил)-(*15аН*, *16аН*)-17,18-динор-13-изопропил-15,16дикарбоксиангидридоатиз-13-ен-4-карбоксамид 5а. Выход 0,34 г (99,3 %), т. пл. 176–178 °С, $[\alpha]_D$ –61,7° (*c* = 0,20). ИК спектр, см⁻¹: 2870, 1842, 1778 [(C=O)O], 1658 [(C=O)N], 1592 (C=C_{аром}), 1515 (N–H), 1306 (C–N). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0,63 с (3H, C²⁰H₃), 0,88–1.05 м (12H, 2(CH₃)₂CH), 1,21 м (2H), 1,29 с (3H, C¹⁸H₃), 1,32 м (1H), 1,36–1,58 м (7H), 1,65–1,74 м (2H), 1,83–1,96 м (2H), 2,22–2,32 м (2H, 2(CH₃)₂CH), 2,49 м (1H, C⁷H_{eq}), 2,70 д (1H, C¹⁵H, *J* 9 Гц), 3,10 дд (1H, C¹⁶H, *J* 9 Гц, 3 Гц), 3,12 уш. с (1H, C¹²H), 5,53 с (1H, C¹⁴H), 7,30–7,37 м (2H, H_{аром}), 7,46–7,65 м (3H, H_{аром}, NH), 7,87 с (1H, =CH). Найдено, %: С 75,23; Н 8,33; N 5,05. С₃₅H₄₆N₂O₄. Вычислено, %: С 75,23; Н 8,30; N 5,01.

N-(4-((*E*)-бензилиденамино)фенил)-(*15аН*, *16аН*)-17,18-динор-13-изопропил-15,16-дикарбоксиангидридоатиз-13-ен-4-карбоксамид 56. Выход 0,20 г (56,5 %), т. пл. 155–157 °С, $[\alpha]_D$ –70,3° (*c* = 0,20). ИК спектр, см⁻¹: 2868, 1842, 1778 [(C=O)O], 1660 [(C=O)N], 1595 (C=C_{аром}), 1514 (N–H), 1307 (С–N). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0,69 с (3H, C²⁰H₃), 1,04 д (3H, (CH₃)₂CH, *J* 7 Гц), 1,06 д (3H, (CH₃)₂CH, *J* 7 Гц), 1,32 м (1H), 1,37 с (3H, C¹⁸H₃), 1,43–1,65 м (8H), 1,69–1,78 м (2H), 1,88– 2,02 м (2H), 2,31 септет (1H, (CH₃)₂CH, *J* 7 Гц), 2,54 м (1H, C⁷H_{eq}), 2,75 д (1H, C¹⁵H, *J* 9 Гц), 3,14 дд (1H, C¹⁶H, *J* 9 Гц, 3 Гц), 3,16 уш. с (1H, C¹²H), 5,58 с (1H, C¹⁴H), 7,24 д (2H, H_{аром}, *J* 9 Гц), 7,49 м (3H, H_{аром}), 7,57 м (3H, H_{аром}, NH), 7,91 м (2H, H_{аром}), 8,49 с (1H, =CH). Найдено, %: С 76,50; Н 7,70; N 5,19. С₃₇H₄₂N₂O₄. Вычислено, %: С 76,79; Н 7,31; N 4,84. *N*-(4-((*E*)-(2-гидроксибензилиден)амино)фенил)-(*15аН*, *16аН*)-17,18-динор-13-изопропил-15,16-дикарбоксиангидридоатиз-13-ен-4-карбоксамид 5в. Выход 0,21 г (57,8 %), т. пл. 149–151 °С, $[\alpha]_D$ –68,8° (*c* = 0,20). ИК спектр, см⁻¹: 2869, 1842, 1777 [(C=O)O], 1664 [(C=O)N], 1618 (C=C_{аром}), 1514 (N–H), 1308 (C–N). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0,63 с (3H, C²⁰H₃), 1,00 д (3H, (CH₃)₂CH, *J* 7 Гц), 1,07 д (3H, (CH₃)₂CH, *J* 7 Гц), 1,09 м (1H), 1,26 м (1H), 1,28 с (3H, C¹⁸H₃), 1,36–1,58 м (8H), 1,64–1,72 м (2H), 1,85–1,97 м (2H), 2,27 септет (1H, (CH₃)₂CH, *J* 7 Гц), 2,49 м (1H, C⁷H_{eq}), 2,71 д (1H, C¹⁵H, *J* 9 Гц), 3,10 дд (1H, C¹⁶H, *J* 9 Гц, 3 Гц), 3,14 уш. с (1H, C¹²H), 5,53 с (1H, C¹⁴H), 6,95 м (1H, H_{аром}), 7,02 д (1H, H_{аром}, *J* 8 Гц), 7,30 д (2H, H_{аром}, *J* 8 Гц), 7,39 м (2H, H_{аром}), 7,57 с (1H, NH), 7,60 д (2H, H_{аром}, *J* 8 Гц), 8,65 с (1H, =CH). Найдено, %: С 74,33; H 7,78; N 4,81. С₃₇H₄₂N₂O₅. Вычислено, %: C 74,72; H 7,12; N 4,71.

N-(4-((*E*)-(4-хлоробензилиден)амино)фенил)-(*15аН*, *16аН*)-17,18-динор-13-изопропил-15,16дикарбоксиангидридоатиз-13-ен-4-карбоксамид 5г. Выход 0,25 г (66,7 %), т. пл. 164–166 °С, $[\alpha]_D$ –7,60° (c = 0,20). ИК спектр, см⁻¹: 2868, 1841, 1777 [(C=O)O], 1664 [(C=O)N], 1592 (C=C_{аром}), 1514 (N–H), 1307 (С–N). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0,57 с (3H, C²⁰H₃), 0,92 д (3H, (CH₃)₂CH, *J* 7 Гц), 0,94 д (3H, (CH₃)₂CH, *J* 7 Гц), 1,12 м (2H), 1,19 с (3H, C¹⁸H₃), 1,27–1,58 м (8H), 1,64–1,87 м (3H), 2,15 септет (1H, (CH₃)₂CH, *J* 7 Гц), 2,31 м (1H, C⁷H_{еq}), 2,88 д (1H, C¹⁵H, *J* 8 Гц), 2,96 уш. с (1H, C¹²H), 3,27 дд (1H, C¹⁶H, *J* 8 Гц, 2,5 Гц), 5,53 с (1H, C¹⁴H), 7,29 д (2H, H_{аром}, *J* 9 Гц), 7,58 д (2H, H_{аром}, *J* 8 Гц), 7,68 д (2H, H_{аром}, *J* 9 Гц), 7,95 д (2H, H_{аром}, *J* 8 Гц), 8,68 с (1H, NH), 9,25 с (1H, =CH). Найдено, %: С 72,82; H 7,03; N 4,80. С₃₇H₄₁ClN₂O₄. Вычислено, %: С 72,47; H 6,74; N 4,57.

N-(4'-((*E*)-(3-метилбутилиден)амино)-[1,1'-бифенил]-4-ил)-(*15аН*, *16аН*)-17,18-динор-13-изопропил-15,16-дикарбоксиангидридоатиз-13-ен-4-карбоксамид ба. Выход 0,33 г (98,4 %), т. пл. 176–178 °С, $[a]_D$ –71,5° (c = 0,18). ИК спектр, см⁻¹: 2869, 1842, 1778 [(C=O)O], 1678 [(C=O)N], 1611 (C=C_{аром}), 1503 (N–H), 1312 (C–N). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0,65 с (3H, C²⁰H₃), 0,94–1,06 м (12H, 2(CH₃)₂CH), 1,04 м (1H), 1,22–1,30 м (3H), 1,34 с (3H, C¹⁸H₃), 1,38–1,62 м (7H), 1,66–1,74 м (2H), 1,88–1,98 м (2H), 2,22–2,32 м (2H, 2(CH₃)₂CH), 2,51 м (1H, C⁷H_{eq}), 2,71 д (1H, C¹⁵H, *J* 9 Гц), 3,09 дд (1H, C¹⁶H, *J* 9 Гц, 2,5 Гц), 3,14 уш. с (1H, C¹²H), 5,54 с (1H, C¹⁴H), 7,49–7,66 м (9H, NH, H_{аром}), 8,40 м (1H, =CH). Найдено, %: С 72,82; Н 7,03; N 4,80. С₃₇H₄₁ClN₂O₄. Вычислено, %: С 72,47; Н 6,74; N 4,57. Найдено, %: С 77,34; Н 8,09; N 4,72. С₄₁H₅₀N₂O₄. Вычислено, %: С 77,57; H 7,94; N 4,41.

N-(4'-((*E*)-бензилиденамино)-[1,1'-бифенил]-4-ил)-(*15аН*, *16аН*)-17,18-динор-13-изопропил-15,16-дикарбоксиангидридоатиз-13-ен-4-карбоксамид 66. Выход 0,24 г (79,6 %), т. пл. 204–206 °С, [α]_D –75,3° (c = 0,25). ИК спектр, см⁻¹: 2867, 1841, 1776 [(C=O)O], 1700 [(C=O)N], 1592 (C=C_{аром}), 1495 (N–H), 1311 (С–N). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0,66 с (3H, C²⁰H₃), 1,01 д (3H, (CH₃)₂CH, *J* 7 Гц), 1,02 д (3H, (CH₃)₂CH, *J* 7 Гц), 1,05 м (1H), 1,28 м (1H), 1,35 с (3H, C¹⁸H₃), 1,40–1,62 м (7H), 1,71 м (2H), 1,90–2,00 м (2H), 2,28 септет (1H, (CH₃)₂CH, *J* 7 Гц), 2,52 м (1H, C⁷H_{eq}), 2,72 д (1H, C¹⁵H, *J* 9 Гц), 3,10 дд (1H, C¹⁶H, *J* 9 Гц, 3 Гц), 3,14 уш. с (1H, C¹²H), 5,54 с (1H, C¹⁴H), 7,32 м (2H, H_{аром}), 7,47–7,70 м (10H, H_{аром}, NH), 7,94 м (2H, H_{аром}), 8,54 с (1H, =CH). Найдено, %: С 78,45; Н 7,49; N 4,03. С₄₃H-46N₂O₄. Вычислено, %: С 78,87; Н 7,08; N 4,28.

N-(4'-((*E*)-(4-метоксибензилиден)амино)-[1,1'-бифенил]-4-ил)-(*15аH*, *16аH*)-17,18-динор-13-изопропил-15,16-дикарбоксиангидридоатиз-13-ен-4-карбоксамид бв. Выход 0,30 г (82,7 %), т. пл. 168–170 °С, [α]_D –104,7° (c = 0,31). ИК спектр, см⁻¹: 2867, 1841, 1778 [(C=O)O], 1676 [(C=O)N], 1595 (C=C_{аром}), 1503 (N–H), 1311 (C–N). ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0,66 с (3H, C²⁰H₃), 1,01 м (6H, (CH₃)₂CH), 1,04 м (1H), 1,28 м (1H), 1,35 с (3H, C¹⁸H₃), 1,40–1,48 м (3H), 1,51–1,63 м (4H), 1,71 м (2H), 1,88–1,99 м (2H), 2,27 септет (1H, (CH₃)₂CH, *J* 7 Гц), 2,60 м (1H, C⁷H_{eq}), 2,72 д (1H, C¹⁵H, *J* 9 Гц), 3,10 дд (1H, C¹⁶H, *J* 9 Гц, 2 Гц), 3,14 уш. с (1H, C¹²H), 3,90 с (3H, OCH₃), 5,54 с (1H, C¹⁴H), 7,01 м (2H, H_{аром}), 7,30 м (2H, H_{аром}), 7,48–7,68 м (7H, H_{аром}, NH), 7,90 д (2H, H_{аром}, *J* 8,5 Гц), 8,46 с (1H, =CH). Найдено, %: С 77,35; H 7,40; N 3,85. С₄₄H₄₈N₂O₅. Вычислено, %: С 77,16; H 7,06; N 4,09.

N-(4'-((*E*)-(4-хлорбензилиден)амино)-[1,1'-бифенил]-4-ил)-(*15аН*, *16аН*)-17,18-динор-13-изопропил-15,16-дикарбоксиангидридоатиз-13-ен-4-карбоксамид 6г. Выход 0,22 г (58,9 %), т. пл. 220–222 °С, [α]_D –74,8° (*c* = 0,33). ИК спектр, см⁻¹: 2869, 1841, 1777 [(C=O)O], 1673 [(C=O)N], 1590 (C=C_{аром}), 1495 (N–H), 1312 (C–N). ЯМР ¹Н, δ, м.д.: 0,66 с (3H, C²⁰H₃), 1,01 д (3H, (CH₃)₂CH, *J* 7 Гц), 1,02 д (3H, (CH₃)₂CH, *J* 7 Гц), 1,05 м (1H), 1,28 м (1H), 1,35 с (3H, C¹⁸H₃), 1,39–1,48 м (3H), 1,51–1,62 м (4H), 1,71 м (2H), 1,90–1,99 м (2H), 2,28 септет (1H, $(CH_3)_2$ CH, *J* 7 Гц), 2,52 м (1H, C^7H_{eq}), 2,72 д (1H, C^{15} H, *J* 9 Гц), 3,10 дд (1H, C^{16} H, *J* 9 Гц, 2 Гц), 3,14 уш. с (1H, C^{12} H), 5,54 с (1H, C^{14} H), 7,30 д (2H, H_{apom} , *J* 8,5 Гц), 7,47 д (2H, H_{apom} , *J* 8,5 Гц), 7,51–7,66 м (7H, H_{apom} , NH), 7,88 д (2H, H_{apom} , *J* 8,5 Гц), 8,50 с (1H, =CH). Найдено, %: С 74,67; Н 6,25; N 3,97. $C_{43}H_{45}CIN_2O_4$. Вычислено, %: С 74,93; Н 6,58; N 4,06.

Список использованных источников

1. Chirality in Liquid Crystals / Ed. H.-S. Kitzerow, C. Bahr. - New York: Springer-Verlag, 2001. - 501 p.

2. Reversible Photoswitchable Axially Chiral Dopants with High Helical Twisting Power / Q. Li [et al.] // J. Amer. Chem. Soc. 2007. – Vol. 129, N 43. – P. 12908–12909. https://doi.org/10.1021/ja0747573

3. New Amides and Imidoamides of Maleopimaric Acid as a Chiral Dopants for Nematic Liquid Crystal Compositions / M. P. Bei [et al.] // Russ. J. Gen. Chem. – 2018. – Vol. 88, N 2. – P. 251–256. https://doi.org/10.1134/S107036321802010X

Хиральная жидкокристаллическая смесь: пат. 21021 Респ. Беларусь, МПК С 09 К 19/52 / Ал. Ан. Муравский,
М. П. Бей, Ан. Ал. Муравский, А. П. Ювченко, С. В. Данилович, Г. В. Козак, В. Е. Агабеков. – Опубл. 30.04.2017.

5. Panda, H. Handbook on Oleoresin and Pine Chemicals / H. Panda. - Asia Pacific Business Press, 2008. - 608 p.

6. Reaction products of diamines and the monoacid chloride of maleopimaric acid: pat US 3503998 / W. H. Schuller, R. V. Lawrence. – Publ. date 31.05.1970.

7. Coates, J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach / J. Coates // Encyclopedia of Analytical Chemistry / ed. R. A. Myers. – John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000. – P. 10815–10837. https://doi.org/10.1002/9780470027318.a5606

8. Томилин, М. Г. Дисплеи на жидких кристаллах / М. Г. Томилин, Г. Е. Невская. – СПб.: СПбГУ ИТМО, 2010. – 108 с.

9. Schuller, W. H. Somenewderivativesofmaleopimaricacid / W. H. Schuller, R. V. Lawrence // J. of theChemical and Engineering data. – 1967. – Vol. 12, N 2. – P. 267–269. https://doi.org/10.1021/je60033a030

10. Synthesis of maleopimaric and citraconopimaric acids N-[3-(pyrimidin-2-yl)aryl]amides / E. V. Koroleva [et al.] // Russ. J Org. Chem. – 2012. – Vol. 48, N 8. – P. 1121–1125. https://doi.org/10.1134/S1070428012080143

References

1. Kitzerow H.-S., Bahr C. (eds.) Chirality in Liquid Crystals. New York, Springer-Verlag, 2001. 501 p.

2. Li Q., Green L., Venkataraman N., Shiyanovskaya I., Khan A., Urbas A., Doane J.W. Reversible Photoswitchable Axially Chiral Dopants with High Helical Twisting Power. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, vol. 129, no. 43, pp. 12908–12909. https://doi.org/10.1021/ja0747573

3. Bei M. P., Yuvchenko A. P., Muravskii Al. An., Muravskii An. Al. New Amides and Imidoamides of Maleopimaric Acid as a Chiral Dopants for Nematic Liquid Crystal Compositions. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2018, vol. 88, no. 2, pp. 251–256. https://doi.org/10.1134/S107036321802010X

4. Muravskii Al. An., Bei M. P., Muravskii An. Al., Yuvchenko A. P., Danilovich S. V., Kozak G. V., Agabekov V. E. *Chiral liquid crystal mixture*. Patent Republic of Belarus no. 21021. Publ. date 30 April 2017 (in Russian).

5. Panda H. Handbook on Oleoresin and Pine Chemicals. Asia Pacific Business Press, 2008. 608 p.

6. Schuller W. H., Lawrence R. V. Reaction products of diamines and the monoacid chloride of maleopimaric acid. Patent USA, no. 3503998. Publ. date 31 May 1970.

7. Coates J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. Myers R. A. (ed.) *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000, pp. 10815–10837. https://doi.org/10.1002/9780470027318.a5606_

8. Tomilin M. G., Nevskaya G. E. *Liquid Crystal Displays*. Saint-Petersburg, St.-Petersburg State University ITMO, 2010. 108 p. (in Russian).

9. Schuller W. H., Lawrence R. V. Some new derivatives of maleopimaric acid. *Journal of Chemical and Engineering data*, 1967, vol. 12, no. 2, pp. 267–269. https://doi.org/10.1021/je60033a030

10. Koroleva E. V., Gusak K. N., Ignatovich Zh. V., Ermolinskaya A. L., Bei M. P., Yuvchenko A. P. Synthesis of maleopimaric and citraconopimaric acids N-[3-(pyrimidin-2-yl)aryl]amides. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2012, vol. 48, no. 8, pp. 1121–1125. https://doi.org/10.1134/S1070428012080143

Инфрмация об авторах

Бей Максим Петрович – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник. Институт химии новых материалов, Национальная академия наук Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: beymaksim@gmail.com, bey@ichnm.basnet.by

Муравский Александр Анатольевич – канд. физ.-мат. наук, зав. лаб. Институт химии новых материалов, Национальная академия наук Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36,

Information about the authors

Maksim P. Bei – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher. Institute of Chemistry of New Materials, National Academy of Science of Belarus (36, F. Skoryna Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: beymaksim@gmail.com, bey@ichnm.basnet.by

Alexander An. Muravskii – Ph. D. (Physics and Mathematics), Head of the Laboratory. Institute of Chemistry of New Materials, National Academy of Science of Belarus

220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: alexander. muravsky@ichnm.basnet.by

Муравский Анатолий Александрович – канд. физ.мат. наук, вед. науч. сотрудник. Институт химии новых материалов, Национальная академии наук Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: alexander.muravsky@ichnm.basnet.by

Чепелева Доминика Сергеевна – мл. науч. сотрудник. Институт химии новых материалов, Национальная академия наук Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: dominika.chepeleva@mail.ru

Пучкова Наталья Валерьевна – науч. сотрудник. Институт химии новых материалов, Национальная академия наук Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: Puchkova@ichnm.basnet.by

Ювченко Анатолий Петрович – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, зам. директора. Институт химии новых материалов, Национальная академия наук Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: mixa@ichnm.basnet.by (36, F. Skoryna Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lexander.muravsky@ichnm.basnet.by

Anatoli Al.Murauskii – Ph. D. (Physics and Mathematics), Leading Researcher. Institute of Chemistry of New Materials, National Academy of Science of Belarus, (36, F. Skoryna Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alexander. muravsky@ichnm.basnet.by

Dominika S. Chepeleva – Junior Researcher. Institute of Chemistry of New Materials, National Academy of Science of Belarus (36, F. Skoryna Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dominika.chepeleva@mail.ru

Natallia V. Puchkova – Researcher. Institute of Chemistry of New Materials, National Academy of Science of Belarus (36, F. Skoryna Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Puchkova@ichnm.basnet.by

Anatolij P. Yuvchenko – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher, Deputy Director. Institute of Chemistry of New Materials, National Academy of Science of Belarus (36, F. Skoryna Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mixa@ichnm.basnet.by