



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012122238/04, 30.05.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
30.05.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 30.05.2012

(45) Опубликовано: 27.01.2014 Бюл. № 3

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 2010/99909 A1, 22.04.2010. US 6086964
B1, 11.07.2000. SU 906387 A3, 15.02.1982. SU
513969 A1, 15.05.1976.

Адрес для переписки:

119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, 1,
Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова, Центр трансфера
технологий, О.Г. Дьяченко

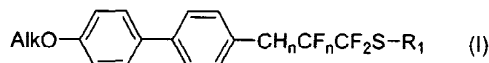
(72) Автор(ы):

Гольдберг Алексей Андреевич (RU),
Шастин Алексей Владимирович (RU),
Музалевский Василий Михайлович (RU),
Баленкова Елизавета Сергеевна (RU),
Ненайденко Валентин Георгиевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
"Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова" (МГУ) (RU)(54) СИНТЕЗ НОВОГО КЛАССА ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХЛАДОНА 114В2 В КАЧЕСТВЕ ИСХОДНОГО
СОЕДИНЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к соединениям
общей формулы

, в которой Alk представляет собой алкильный заместитель: C_4H_9 , C_6H_{13} , $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{C}_{15}\text{H}_{31}$, $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$; R_1 представляет собой группу 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; $n = 0, 1$ или 2 , CH_2CF_n представляет из себя фрагмент: при $n=2$ $\text{CH}_2\text{-CF}_2$, при $n=1$ CH=CF , при $n=0$ $\text{C}\equiv\text{C}$. Изобретение также относится к способу получения соединений формулы (I), при этом гидразон пара-бромбензальдегида вводят во взаимодействие с 2-бром-1,1,2,2-тетрафторэтил 4-метилфенил сульфидом в присутствии основания этилендиамина и катализатора хлорида меди (I) в этаноле при $30-45^\circ\text{C}$ в течение 5 ч с образованием смеси 3-(4-бромфенил)-1,1,2,2-

тетрафторпропил 4-метилфенил сульфида и 3-(4-бромфенил)-1,1,2-трифторпроп-2-ен-1-ил 4-метилфенил сульфида, затем каждое полученное вещество по отдельности вводится в реакцию кросс-сочетания с 4-алкилоксиборными кислотами в течение 6 ч, с использованием 1,2-диметоксиэтана в качестве растворителя, водного раствора неорганического основания, и палладиевый катализатор ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{PdCl}_2(\text{dppb})$, $\text{Pd}(\text{dba})_2$, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$), затем для каждого соединения осуществляют реакцию элиминирования фтороводорода 1.0 М раствором в ТГФ гексаметилдисилазида натрия при -80°C в течение 1-3 ч. Технический результат: получены новые соединения, которые проявляют жидкокристаллические свойства и могут быть в дальнейшем использованы в жидкокристаллических материалах. 2 н. и 2 з.п. ф-лы, 2 табл., 14 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C07C 323/09 (2006.01)*C07C 323/18* (2006.01)*C07C 319/20* (2006.01)*G02F 1/13* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2012122238/04, 30.05.2012**(24) Effective date for property rights:
30.05.2012

Priority:

(22) Date of filing: **30.05.2012**(45) Date of publication: **27.01.2014 Bull. 3**

Mail address:

119991, Moskva, GSP-1, Leninskie gory, 1,
Moskovskij gosudarstvennyj universitet imeni
M.V. Lomonosova, Tsentr transfera tekhnologij,
O.G. D'jachenko

(72) Inventor(s):

**Gol'dberg Aleksej Andreevich (RU),
Shastin Aleksej Vladimirovich (RU),
Muzalevskij Vasilij Mikhajlovich (RU),
Balenkova Elizaveta Sergeevna (RU),
Nenajdenko Valentin Georgievich (RU)**

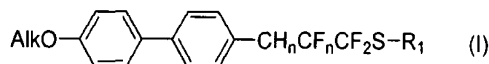
(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovaniya "Moskovskij
gosudarstvennyj universitet imeni M.V.
Lomonosova" (MGU) (RU)**

(54) SYNTHESIS OF NOVEL CLASS OF FLUORINE-CONTAINING LIQUID-CRYSTALLINE COMPOUNDS WITH APPLICATION OF CHLADONE 114B2 AS INITIAL COMPOUND

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to compounds of
general formula

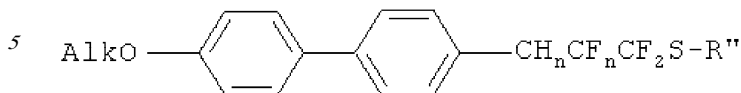
(I), in which Alk represents alkyl substituent: C_4H_9 , C_6H_{13} , $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{C}_{15}\text{H}_{31}$, $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$; R_1 represents group $4-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; $n = 0, 1$ or 2 , CH_nCF_n represents fragment: if $n=2$ CH_2-CF_2 , if $n=1$ $\text{CH}=\text{CF}$, if $n=0$ $\text{C}\equiv\text{C}$. Invention also relates to method of obtaining compounds of formula (I). Para-bromobenzaldehyde hydrazone is brought into interaction with 2-bromo-1,1,2,2-tetrafluoroethyl 4-methylphenyl sulfide in presence of ethylenediamine base and copper (I) chloride catalyst in ethanol at $30-45^\circ\text{C}$ for 5 hours

with formation of mixture of 3-(4-bromophenyl)-1,1,2,2-tetrafluoropropyl 4-methylphenyl sulfide and 3-(4-bromophenyl)-1,1,2-trifluoroprop-2-en-1-yl 4-methylphenyl sulfide, after which each obtained substance is separately introduced into reaction of cross-combination with 4-alkyloxyboric acids for 6 hours, with application of 1,2-dimethoxyethane as solvent, water solution of inorganic base, and palladium catalyst ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{PdCl}_2(\text{dppb})$, $\text{Pd}(\text{dba})_2$, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$), after that, reaction of fluorohydrogen elimination is performed for each compound with 1.0 M solution of sodium hexamethyldisilaside in THF at -80°C for 1-3 hours.

EFFECT: obtained are novel compounds, demonstrating liquid-crystalline properties and can be further used in liquid-crystalline materials.

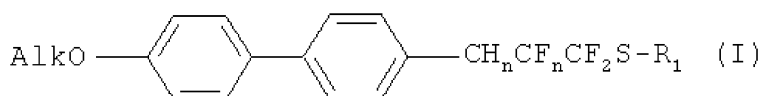
4 cl, 2 tbl, 14 ex

В изобретении предлагаются новые вещества и способ их синтеза. Объекты являются термотропными жидкими кристаллами, содержащими четырехатомные «мостиковые» фрагменты $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{S}-$, $-\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{S}-$, $-\text{C}\equiv\text{CCF}_2\text{S}-$



Изобретение относится к области органической химии, в частности к неизвестному ранее типу жидкокристаллических соединений, и включает в себя как новые химические соединения, так и способы их получения. Полученный класс жидкокристаллических веществ содержит в своей химической структуре ранее не описанный (не использованный для получения жидкокристаллических соединений) в литературе четырехатомный «мостиковый» фрагмент $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{S}-$, $-\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{S}-$, $-\text{C}\equiv\text{CCF}_2\text{S}-$.

Изобретение включает соединения с общей формулой



в которой

Alk представляет собой алкильный заместитель: C_4H_9 , C_6H_{13} , $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{C}_{15}\text{H}_{31}$, $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$;

R_1 представляет собой арильный заместитель 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; $n=0,1$ или 2;

CH_nCF_n представляет из себя фрагмент: при $n=2$ CH_2-CF_2 , при $n=1$ $\text{CH}=\text{CF}$, при $n=0$ $\text{C}\equiv\text{C}$.

Соединения, описанные формулой I, представляют собой:

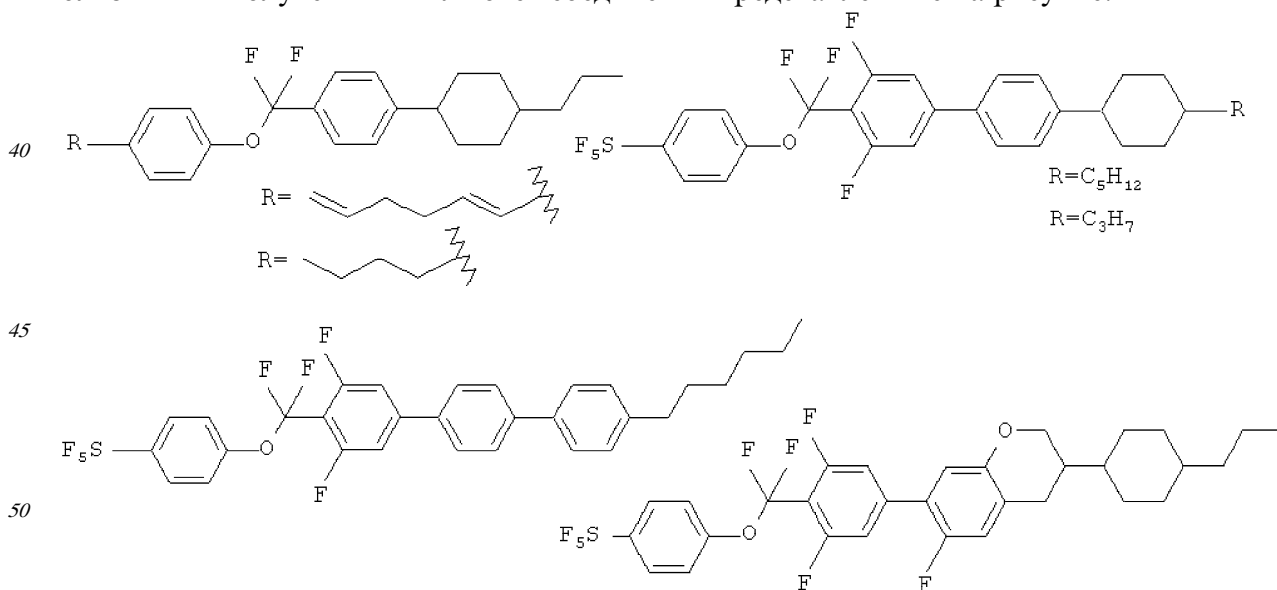
- 4-Бутоксид-4'-{2,2,3,3-тетрафтор-3-[(4-метилфенил)тио]пропил}бифенил;
- 4-Гексокси-4'-{2,2,3,3-тетрафтор-3-[(4-метилфенил)тио]пропил}бифенил;
- 4-Децокси-4'-{2,2,3,3-тетрафтор-3-[(4-метилфенил)тио]пропил}бифенил;
- 4-Пентадецокси-4'-{2,2,3,3-тетрафтор-3-[(4-метилфенил)тио]пропил}бифенил;
- 4-Октадецокси-4'-{2,2,3,3-тетрафтор-3-[(4-метилфенил)тио]пропил}бифенил;
- 4-Бутоксид-4'-{2,3,3-трифтор-3-[(4-метилфенил)тио]проп-1-ен-1-ил}бифенил;
- 4-Гексокси-4'-{2,3,3-трифтор-3-[(4-метилфенил)тио]проп-1-ен-1-ил}бифенил;
- 4-Децокси-4'-{2,3,3-трифтор-3-[(4-метилфенил)тио]проп-1-ен-1-ил}бифенил;
- 4-Пентадецокси-4'-{2,3,3-трифтор-3-[(4-метилфенил)тио]проп-1-ен-1-ил}бифенил;
- 4-Октадецокси-4'-{2,3,3-трифтор-3-[(4-метилфенил)тио]проп-1-ен-1-ил}бифенил;
- 4-Бутоксид-4'-{3,3-дифтор-3-[(4-метилфенил)тио]проп-1-ин-1-ил}бифенил;
- 4-Гексокси-4'-{3,3-дифтор-3-[(4-метилфенил)тио]проп-1-ин-1-ил}бифенил;
- 4-Децокси-4'-{3,3-дифтор-3-[(4-метилфенил)тио]проп-1-ин-1-ил}бифенил;
- 4-Октадецокси-4'-{3,3-дифтор-3-[(4-метилфенил)тио]проп-1-ин-1-ил}бифенил.

Способ получения соединений общей формулы (I) могут быть получены способом, где Alk представляет собой C_4H_9 , C_6H_{13} , $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{C}_{15}\text{H}_{31}$, $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$, R_1 представляет собой 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, при этом гидразон пара-бромбензальдегида вводят во взаимодействие с 2-бром-1,1,2,2-тетрафторэтил 4-метилфенил сульфидом в присутствии основания этилендиамина и катализатора хлорида меди (I) в этаноле при 30-45°C в течение 5 ч с образованием смеси 3-(4-Бромфенил)-1,1,2,2-тетрафторпропил 4-метилфенил сульфида и 3-(4-Бромфенил)-1,1,2-трифторпроп-2-ен-1-ил 4-метилфенил сульфида, затем каждое полученное вещество по отдельности вводится в реакцию кросс-сочетания с 4-алкилоксиборными кислотами в течение 6 ч, с использованием 1,2-диметоксиэтана в качестве растворителя, водного раствора

неорганического основания, и палладиевый катализатор ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{PdCl}_2(\text{dppb})$, $\text{Pd}(\text{dba})_2$, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$).

Способ получения соединений общей формулы (I), где $n=0$, Alk представляет собой C_4H_9 , C_6H_{13} , $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$, R_1 представляет собой 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ при этом гидразон иорд-бромбензальдегида вводят во взаимодействие с 2-бром-1,1,2,2-тетрафторэтил 4-метилфенил сульфидом в присутствии основания этилендиамина и катализатора хлорида меди (I) в этаноле при 30-45°C в течение 5 ч с образованием смеси 3-(4-Бромфенил)-1,1,2,2-тетрафторпропил 4-метилфенил сульфида и 3-(4-Бромфенил)-1,1,2-трифторпроп-2-ен-1-ил 4-метилфенил сульфида, после чего первое из двух полученных веществ ($n=2$) вводится в реакцию кросс-сочетания с 4-алкилоксиборными кислотами, в течение 6 ч, с использованием 1,2-диметоксиэтана в качестве растворителя, водного раствора неорганического основания, и палладиевый катализатор ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{PdCl}_2(\text{dppb})$, $\text{Pd}(\text{dba})_2$, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$), затем для каждого соединения осуществляют реакцию элиминирования фтороводорода 1.0 М раствором в ТГФ гексаметилдисилазида натрия при -80°C в течение 1-3 ч.

Все соединения данного типа ранее не были описаны в литературе. Их ближайшими аналогами являются молекулы линейного строения (каламитного типа), содержащие в своей структуре мостиковые фрагменты $\text{CF}_2\text{-CF}_2$ или O-CF_2 и имеющие как минимум три циклических мезогенных фрагмента (циклогексильное или бензольное кольцо). Получение таких соединений подробно описано в следующих литературных источниках [Патент, Chisso Corporation, US 6319570, 2001; патент, Chisso Corporation, US 6001275, 1999; патент UBE INDUSTRIES, LTD., US 2010/99909, 2010; патент, MERCK PATENT GMBH, WO 2007/147516, 2007; P.Kirsch, M.Lenges, A.Ruhl, D.V.Sevenard, G.-V.Roeschenthaler, Journal of Fluorine Chemistry; 125, 6, 2004, 1025-1030]. Известно, что введение в молекулу «фторных мостиков» типа $\text{CF}_2\text{-CF}_2$ или O-CF_2 сильно изменяет свойства веществ. Хотя температура перехода в ЖК фазу у таких соединений немного выше, чем у нефторированных аналогов, однако диапазон существования мезофаз становится значительно шире [P.Kirsch, M.Bremer, F.Huber, H.Lannert, A.Ruhl, M.Lieb, T.Wallmichrath, J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 5414-5417; E.Bartmann, Adv. Mater., 1996, 8, 570-573; P.Kirsch, M.Bremer, A.Taugerbeck, T.Wallmichrath, Angew. Chem. Int. Ed., 2001, 40, 1480-1484], кроме того повышается диэлектрическая анизотропия $\Delta\epsilon$. Самыми близкими к полученным являются соединения представленные на рисунке.



Соединения данного типа обладают широкими диапазонами существования ЖК-фазы, но основными недостатками являются: низкие выходы при получении таких веществ (не превышают 25-30%), применение фторирующих агентов, из-за сложных субстратов на стадии реакции кросс-сочетания выходы часто падают ниже 50%. С точки зрения жидкокристаллических свойств некоторые вещества имеют достаточно широкие диапазоны существования мезофаз, но температуры перехода в ЖК-фазу достаточно высокие (60-80°C). Тем не менее их применение в смесях (10-20 компонентов) целесообразно, так как образуются ЖК-материалы с нужной температурой просветления (попадают в желательный диапазон 70-120°C).

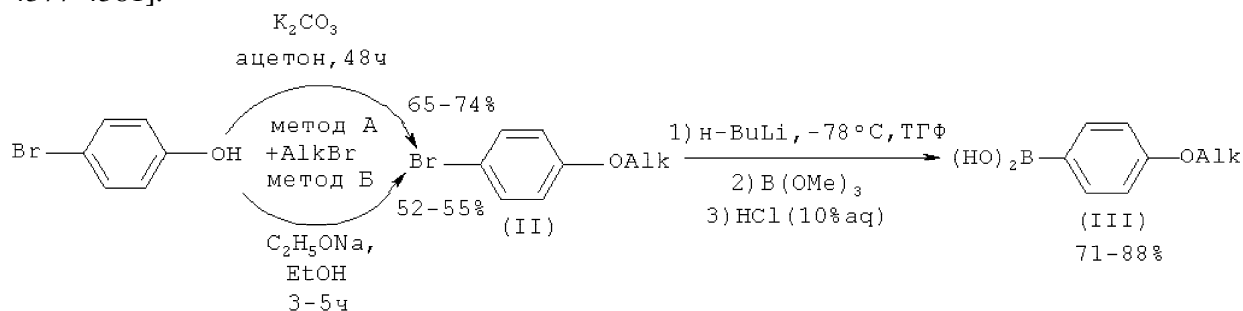
Хладон 114B2 (1,2-дибромтетрафторэтан) является дешевым соединением и благодаря наличию в своей химической структуре двух атомов брома достаточно реакционно-способен. Таким образом, за счет этого становится возможно внедрять фрагмент CF₂-CF₂ в структуру органических соединений.

Номера целевых соединений для ссылки на них и идентификации ниже в тексте будут обозначаться арабскими цифрами, при этом общая формула целевых соединений обозначается римской цифрой (I).

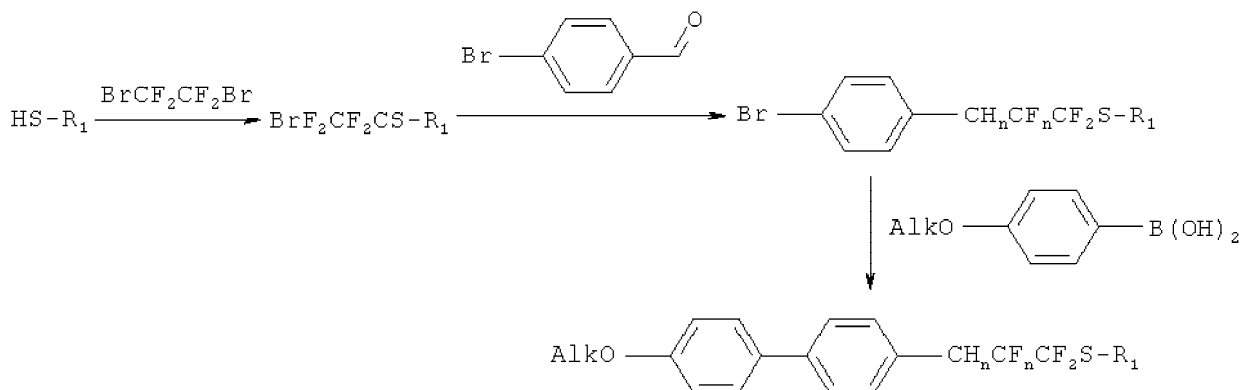
Соединения общей формулы (I) могут быть получены как применением или приспособлением известных способов (т.е. способов, используемых для этой цели или описанных в литературе), так и новыми методами, описанными в данном изобретении.

Согласно данному изобретению получение соединений происходит в несколько стадий и включает получение промежуточных продуктов. Нумерация промежуточных продуктов будет осуществляться римскими цифрами (от (II) и далее).

В качестве исходных соединений используются хладон 114B2 (1,2-дибромтетрафторэтан), различные алкилбромиды, пара-бромфенол, пара-бромбензальдегид. Рассматриваемый способ получения соединений включает в себя получение соответствующих борных кислот (II), описанных в литературе. На первой стадии проводится взаимодействие пара-бромфенола с алкилбромидом согласно [G.W.Gray, M.Hird, D.Lacey, K.J.Toyne, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1989, 2041-2053; Kwiatkowski, J. Chattopadhyaya, Acta Chem. Scand., 1984, B38, 657-671]. Получающиеся замещенный бром-бензол литируется и обрабатывается триметилборатом с дальнейшим добавлением разбавленного раствора соляной кислоты согласно [C.M.Marson, L.D.Farrand, R.Brettle, D.A.Dunmur, Tetrahedron, 2003, 59, 4377-4381].

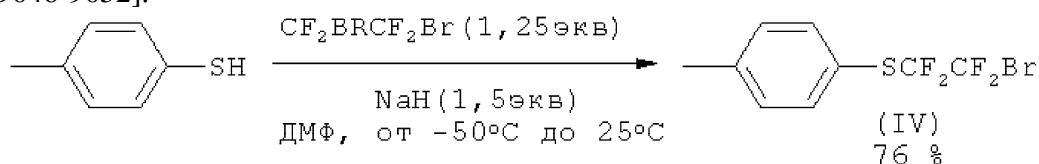


Получение целевых соединений можно осуществить следующим способом.

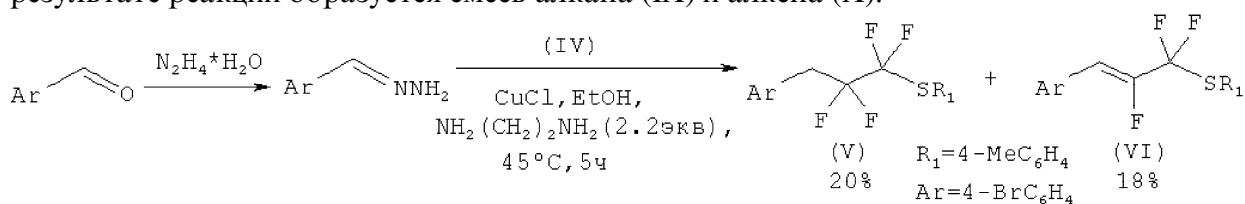


В данном изобретении также рассматривается способ элиминирования одной или двух молекул HF в соединениях типа (I), у которых $n=1,2$ (т.е. имеют фрагменты $\text{CH}_2\text{-CF}_2$ и CH=CF).

Исходным соединением для синтеза является (IV), которое может быть получено по методике [F.Toulgoat, B.R.Langlois, M.Medebielle, J.-Y. Sanchez, J. Org. Chem., 2007, 72, 9046-9052].

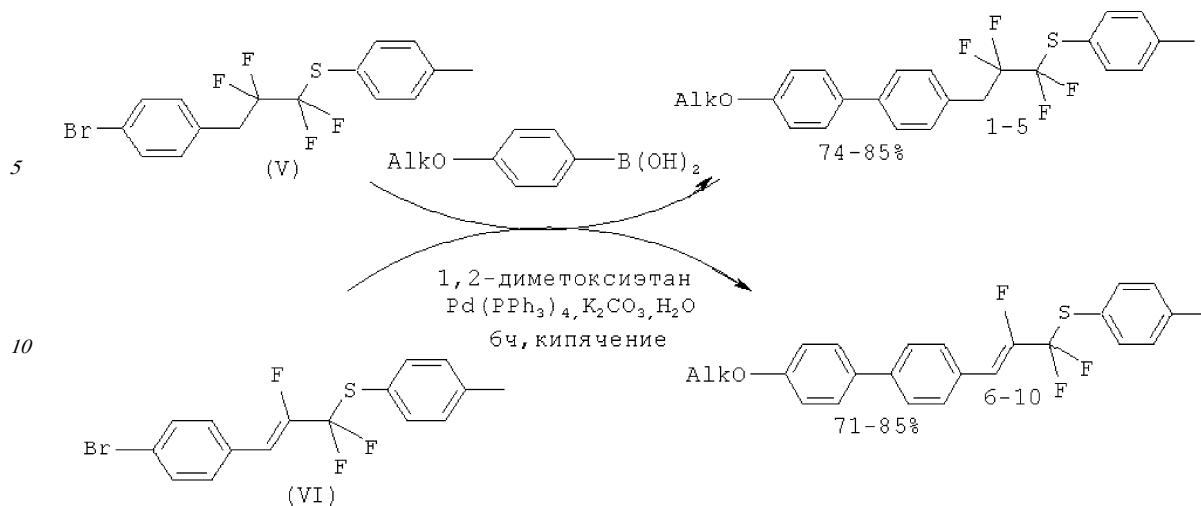


Далее соединение (IV) вводили в реакцию с *in situ* приготовленным гидразоном пара-бромбензальдегида (ТСХ контроль, элюент - CH_2Cl_2). Катализатором процесса выступает хлорид меди (I), основанием - этилендиамин. Растворитель - этанол. В результате реакции образуется смесь алкана (V) и алкена (X).



Полученный алкан (V) сравнительно легко отделяются от соответствующего алкена (VI) колоночной хроматографией (R_f последнего немного больше). Несмотря на невысокие выходы следует учесть, что данный подход является очень простым в экспериментальном исполнении, не требует использования инертной атмосферы, не вносит ограничения на функциональные группы, а исходные реагенты являются очень дешевыми.

Алкан (V) и алкен (VI) вводят в реакцию кросс-сочетания с арилборными кислотами (II) и тетраakis-(трифенилфосфино)палладием $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (5 мол %) в 1,2-диметоксиэтаноле с водным раствором карбоната калия. Реакционную смесь кипятили в атмосфере аргона в течение 6 ч и оставляли на ночь при комнатной температуре. В результате образуются целевые соединения 1-10.

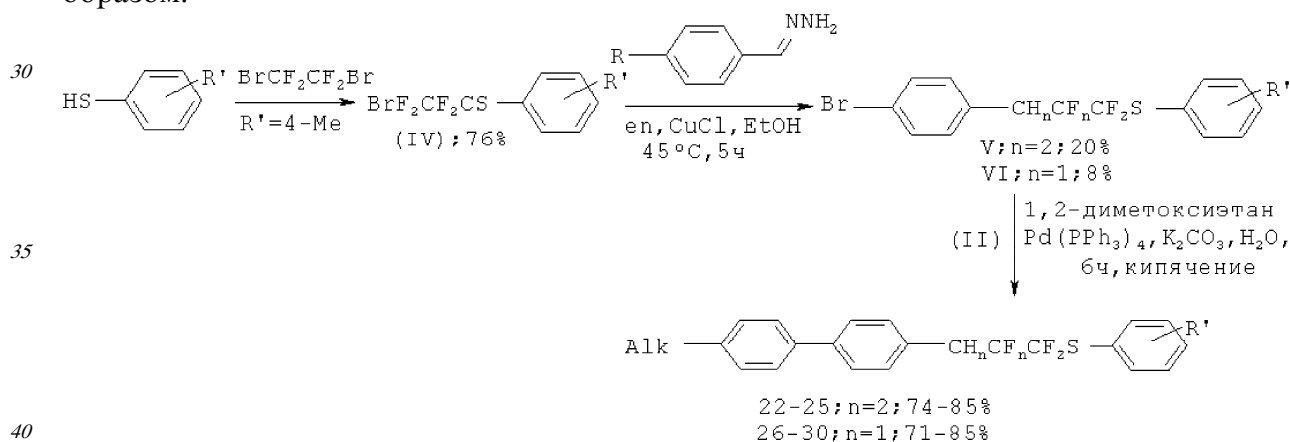


Выходы в реакции кросс-сочетания пара-алкоксиарилборных кислот с алканом (V) и алкеном (VI)

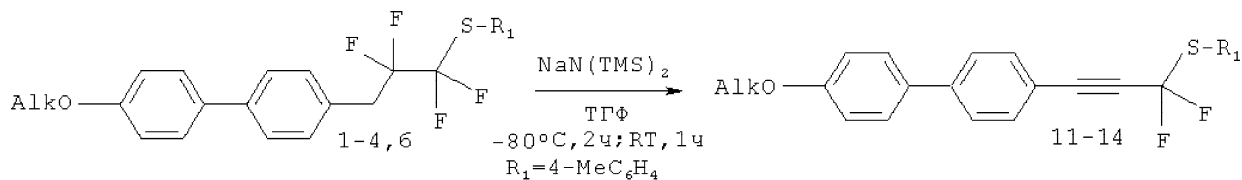
Таблица 1

Alk		Выход, %		Выход, % (Z/E)
n-C ₄ H ₉	1	81	6	84 (96:4)
n-C ₆ H ₁₃	2	85	7	82 (91:9)
n-C ₁₀ H ₂₁	3	80	8	85 (99:1)
n-C ₁₅ H ₃₁	4	80	9	76 (97:3)
n-C ₁₈ H ₃₇	5	74	10	71 (94:6)

Общую схему получения целевых продуктов можно представить следующим образом.



Соединения с тройной связью 11-14 получают действием гексаметилдисилазидов натрия на соответствующие алканы. Гексаметилдисилазид натрия является универсальным реагентом и приводит к высоким выходам всегда, в отличие от гексаметилдисилазида лития. Под действием 3 эквивалентов NaNTMS₂ при -80 °C целевые алкины образуются с высокими выходами, при этом в реакционной смеси не остается промежуточного алкена и очистку продукта можно проводить флеш-хроматографией. Другие методы, такие как использование щелочей, трет-бутилата калия и литийдиизопропиламида не позволяют получить искомые соединения.



Выходы в реакции элиминирования гексаметилдисилазидом натрия соединений 1-4,6

Таблица 2

	Alk	Выход, %
11	n-C ₄ H ₉	85
12	n-C ₆ H ₁₃	83
13	n-C ₁₀ H ₂₁	85
14	n-C ₁₈ H ₃₇	91

Смесь 3-(4-Бромфенил)-1,1,2,2-тетрафторпропил 4-метилфенил сульфида и 3-(4-Бромфенил)-1,1,2-трифторпроп-2-ен-1-ил 4-метилфенил сульфида.

К раствору пара-бромбензальдегида (20 ммоль) в EtOH (40 мл) добавляли по каплям при перемешивании раствор гидразин-гидрата (1,2 мл, 20 ммоль) в EtOH (20 мл) и оставляли при перемешивании до исчезновения исходного альдегида (контроль ТСХ). Далее в реакцию добавляли свежеприготовленный CuCl (200 мг, 2 ммоль) и 1,2-этилендиамин (3,0 мл, 44 ммоль) и через 10 мин прибавляли по каплям 2-бром-1,1,2,2-тетрафторэтил 4-метилфенил сульфид (IV) (22 ммоль) при комнатной температуре. Реакционную смесь перемешивали 3 ч при комнатной температуре, 3 ч при 45°C, разлагали водным раствором соляной кислоты (5%) (300 мл) и экстрагировали CH₂Cl₂ (100 мл×3). Экстракт сушили над сульфатом натрия, упаривали хлористый метилен в вакууме роторного испарителя и остаток очищали методом колоночной хроматографии (элюент гексан или гексан:CH₂Cl₂ - 2:1).

3-(4-Бромфенил)-1,1,2,2-тетрафторпропил 4-метилфенил сульфид (V)

Очистка колоночной хроматографией (элюент гексан). Белое кристаллическое вещество, выход 19%, т.пл. 89.2-91.2°C. R_f (гексан) 0.6. Спектр ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 2.41 (с, 3H, CH₃), 3.34 (т, 2H, CH₂-CF₂, J=18.32 Гц), 7.19 (д, 2H, Ar, J=8.34 Гц), 7.24 (д, 2H, Ar, J=8.08 Гц), 7.50 (д, 2H, Ar, J=8.34 Гц), 7.56 (д, 2H, Ar, J=8.08 Гц). Спектр ¹⁹F ЯМР (377 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): -88.03 (т, J=3.4 Гц, CF₂-S), -110.65 (тт, J_{H-F}=18.3 Гц, J=3.4 Гц, CF₂-CH₂). Спектр ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 21.28, 36.74 (т, CH₂CF₂, ²J_{CF}=22.7 Гц), 117.34 (тт, CF₂, ¹J_{CF}=253.2 Гц, ²J_{CF}=32.9 Гц), 120.16, 122.03, 124.36 (тт, CF₂, ¹J_{CF}=287.6 Гц, ²J_{CF}=35.9 Гц), 129.27, 130.03, 131.56, 132.42, 137.09, 141.01. Найдено (%): C, 48.81; H, 3.24. C₁₆H₁₃BrF₄S. Вычислено (%): C, 48.87; H, 3.33.

3-(4-Бромфенил)-1,1,2-трифторпроп-2-ен-1-ил 4-метилфенил сульфид (VI)

Получен в виде смеси Z/E изомеров 97:3. Очистка колоночной хроматографией (элюент гексан). Белое кристаллическое вещество, выход 18%, т.пл. 73.6-74.8°C. R_f (гексан) 0.7. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 1380, 1470, 1600, 1700 (C=C) см⁻¹.

Z-изомер: спектр ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 2.38 (с, 3H, CH₃), 5.97 (д, 1H, CH=CF, J=35.4 Гц), 7.19 (д, 2H, Ar, J=7.83 Гц), 7.34 (д, 2H, Ar, J=8.34 Гц), 7.48-7.55 (м, 4H, Ar). Спектр ¹⁹F ЯМР (377 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): -80.28 (д, J=19.4 Гц, CF₂-S), -123.13 (дт, J_{H-F}=35.5 Гц, J=19.4 Гц, CF=CH). Спектр ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 21.22, 109.30, 122.25, 122.76 (тд, CF₂-CF, ¹J_{CF}=278.2 Гц, ²J_{CF}=38.8 Гц), 123.07, 129.97, 130.75 (д,

$J_{CF}=6.8$ Гц), 131.82, 132.39, 136.70, 140.85, 149.36 (дт, $\underline{CF-CF_2}$, $^1J_{CF}=267.3$ Гц, $^2J_{CF}=30.4$ Гц).

Е-изомер: спектр 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 6.53 (д, 1H, $\underline{CH=CF}$, $J=21.5$ Гц), 7.24 (д, 2H, Ar, $J=7.83$ Гц). Спектр ^{19}F ЯМР (377 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): -76.00 (д, $J=18.1$ Гц, $\underline{CF_2-S}$), -114.81 (т, $J=18.3$ Гц, $\underline{CF=CH}$). Остальные спектральные данные совпадают с основным изомером.

Найдено (%): С, 52.09; Н, 3.54. $C_{16}H_{12}BrF_3S$. Вычислено (%): С, 51.49; Н, 3.24.

Пример 1: 4-Бутоксид-4'-{2,2,3,3-тетрафтор-3-[(4-метилфенил)тио]пропил}бифенил

В колбу на 100 мл, заполненную аргоном, снабженную кран-пробкой и обратным холодильником помещали раствор пара-бутоксидборной кислоты (II) (1.5 ммоль) и 1 ммоль соединения VIII в 25 мл 1,2-диметоксиэтана, дегазировали и в дальнейшем проводили реакцию в атмосфере аргона. К раствору прибавляли каталитическое количество палладиевого катализатора ($Pd(PPh_3)_4$, $PdCl_2(dppb)$, $Pd(dba)_2$, $PdCl_2(PPh_3)_2$, $Pd(OAc)_2$) (0.05 ммоль) и раствор неорганического основания (NaOH, KOH, K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $CsCO_3$) (6 ммоль) в воде (2.5 мл), полученную смесь кипятили с обратным холодильником 6 ч и оставляли на ночь при перемешивании (комнатная температура). Растворитель упаривали в вакууме роторного испарителя, остаток очищали методом колоночной хроматографии (элюент гексан: CH_2Cl_2 - 8:1). Белое кристаллическое вещество, выход 81%, т.пл. 110.7-112.2°C. R_f (гексан: CH_2Cl_2 - 8:1) 0.3. Спектр 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 1.03 (т, 3H, $\underline{CH_3}$, $J=6.95$ Гц), 1.55 (м, 2H, $\underline{CH_2CH_2CH_2}$, $J=7.07$ Гц), 1.82 (м, 2H, $\underline{CH_3CH_2CH_2}$, $J=6.06$ Гц), 2.42 (с, 3H, $\underline{CH_3}$), 3.41 (т, 2H, $\underline{CH_2-CF_2}$, $J_{HF}=18.44$ Гц), 4.04 (т, 2H, $\underline{CH_2O}$, $J=6.08$ Гц), 7.00 (д, 2H, Ar, $J=7.83$ Гц), 7.25 (д, 2H, Ar, $J=7.07$ Гц), 7.37 (д, 2H, Ar, $J=7.07$ Гц), 7.47-7.63 (м, 6H, Ar). Спектр ^{19}F ЯМР (377 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): -88.04 (т, $J=3.4$ Гц, $\underline{CF_2-S}$), -110.64 (тт, $J_{H-F}=18.6$ Гц, $J=3.4$ Гц, $\underline{CF_2-CH_2}$). Спектр ^{13}C ЯМР (100 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 13.82, 19.24, 21.22, 31.33, 36.91 (т, $\underline{CH_2CF_2}$, $^2J_{CF}=22.7$ Гц), 67.68 (с, $\underline{CH_2-O}$), 114.76, 117.69 (тт, $\underline{CF_2}$, $^1J_{CF}=253.2$ Гц, $^2J_{CF}=32.9$ Гц), 120.40, 124.54 (тт, $\underline{CF_2}$, $^1J_{CF}=252.5$ Гц, $^2J_{CF}=36.6$ Гц), 126.60, 127.98, 128.52, 129.99, 131.14, 132.82, 137.09, 140.32, 140.90, 158.84. ESI-MS (m/z): вычислено $C_{26}H_{26}F_4NaOS^+$ [M+Na⁺] 485.1533, найдено 485.1533.

Пример 2: 4-Гексокси-4'-{2,2,3,3-тетрафтор-3-[(4-метилфенил)тио]пропил}бифенил

Методика получения аналогична примеру 1, исходное вещество - ди-(пара-толил)дисульфид. Белое кристаллическое вещество, выход 68%. R_f (гексан: CH_2Cl_2 - 8:1) 0.3. Спектр 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$): 0.95 (т, 3H, $\underline{CH_3}$, $J=6.6$ Гц), 1.35-1.43 (м, 4H, $\underline{CH_2}$), 1.51 (м, 2H, $\underline{CH_2CH_2CH_2}$, $J=7.3$ Гц), 1.84 (м, 2H, $\underline{CH_3CH_2CH_2}$, $J=7.2$ Гц), 2.42 (с, 3H, $\underline{CH_3}$), 3.41 (т, 2H, $\underline{CH_2-CF_2}$, $J_{HF}=18.6$ Гц), 4.03 (т, 2H, $\underline{CH_2O}$, $J=6.6$ Гц), 6.99 (д, 2H, Ar, $J=8.6$ Гц), 7.24 (д, 2H, Ar, $J=8.1$ Гц), 7.36 (д, 2H, Ar, $J=7.8$ Гц), 7.52-7.60 (м, 6H, Ar). Спектр ^{19}F ЯМР (377 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): -88.11 (т, $J=3.6$ Гц, $\underline{CF_2-S}$), -110.75 (тт, $J_{H-F}=18.6$ Гц, $J=3.6$ Гц, $\underline{CF_2-CH_2}$). Спектр ^{13}C ЯМР (100 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 14.16, 21.39, 22.73, 25.86, 29.38, 31.72, 37.02 (т, $\underline{CH_2CF_2}$, $^2J_{CF}=23.4$ Гц), 68.14 (с, $\underline{CH_2-O}$), 114.88, 117.80 (тт, $\underline{CF_2}$, $^1J_{CF}=253.2$ Гц, $^2J_{CF}=32.2$ Гц), 120.51, 124.64 (тт, $\underline{CF_2}$, $^1J_{CF}=286.9$ Гц, $^2J_{CF}=35.1$ Гц), 126.74, 128.12, 128.65, 130.12, 131.27, 132.95, 137.23, 140.45, 141.04, 158.94. ESI-MS (m/z): вычислено для $C_{28}H_{30}F_4NaOS^+$ [M+Na⁺] 513.1846, найдено 513.1853.

Пример 3: 4-Децокси-4'-{2,2,3,3-тетрафтор-3-[(4-метилфенил)тио]пропил}бифенил

Методика получения аналогична примеру 1, исходное вещество - пара-децоксиборная кислота. Белое кристаллическое вещество, выход 82%. R_f (гексан:

CH₂Cl₂ - 8:1) 0.4. Спектр ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 0.93 (т, 3H, CH₃, J=6.57 Гц), 1.27-1.43 (м, 12H, CH₂), 1.51 (м, 2H, CH₂CH₂CH₂, J=7.83 Гц), 1.83 (м, 2H, CH₃CH₂CH₂, J=6.57 Гц), 2.42 (с, 3H, CH₃), 3.41 (т, 2H, CH₂-CF₂, J_{HF}=18.70 Гц), 4.03 (т, 2H, CH₂O, J=6.57 Гц), 7.00 (д, 2H, Ar, J=8.84 Гц), 7.25 (д, 2H, Ar, J=7.83 Гц), 7.37 (д, 2H, Ar, J=8.08 Гц), 7.52-7.62 (м, 6H, Ar). Спектр ¹⁹F ЯМР (377 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): -88.11 (т, J=3.7 Гц, CF₂-S), -110.75 (тт, J_{H-F}=18.7 Гц, J=3.6 Гц, CF₂-CH₂). Спектр ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 13.98, 21.11, 22.56, 25.95, 29.20, 25.30, 29.40-29.57 (м), 31.79, 36.79 (т, CH₂CF₂, ²J_{CF}=22.8 Гц), 67.89 (с, CH₂-O), 114.63, 117.56 (тт, CF₂, ¹J_{CF}=252.9 Гц, ²J_{CF}=32.9 Гц), 120.29, 124.41 (тт, CF₂, ¹J_{CF}=287.5 Гц, ²J_{CF}=37.1 Гц), 126.48, 127.85, 128.40, 129.86, 131.01, 132.70, 136.98, 140.20, 140.77, 158.94. ESI-MS (m/z): вычислено C₃₂H₃₈F₄NaOS⁺ [M+Na⁺] 569.2472, найдено 569.2474.

Пример 4: 4-Пентадекокси-4'-{2,2,3,3-тетрафтор-3-[(4-метилфенил)тио]пропил} бифенил

Методика получения аналогична примеру 1, исходное вещество - пара-пентадекоксиборная кислота. Белое кристаллическое вещество, выход 80%. R_f (гексан: CH₂Cl₂ - 8:1) 0.2. Спектр ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 0.91 (т, 3H, CH₃, J=6.69 Гц), 1.26-1.43 (м, 22H, CH₂), 1.51 (м, 2H, CH₂CH₂CH₂, J=7.3 Гц), 1.83 (м, 2H, CH₃CH₂CH₂, J=7.2 Гц), 2.42 (с, 3H, CH₃), 3.41 (т, 2H, CH₂-CF₂, J_{HF}=18.7 Гц), 4.02 (т, 2H, CH₂O, J=6.57 Гц), 6.99 (д, 2H, Ar, J=8.8 Гц), 7.24 (д, 2H, Ar, J=7.83 Гц), 7.36 (д, 2H, Ar, J=8.08 Гц), 7.52-7.59 (м, 6H, Ar). Спектр ¹⁹F ЯМР (188 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): -88.60 (т, J=3.8 Гц, CF₂-S), -111.22 (тт, J_{H-F}=18.8 Гц, J=4.3 Гц, CF₂-CH₂). Спектр ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 14.11, 21.24, 22.70, 26.07, 29.31, 25.38, 29.43, 29.63-29.73 (м), 31.94, 36.93 (т, CH₂CF₂, ²J_{CF}=23.4 Гц), 68.02 (с, CH₂-O), 114.76, 117.67 (тт, CF₂, ¹J_{CF}=252.5 Гц, ²J_{CF}=32.2 Гц), 120.45, 124.52 (тт, CF₂, ¹J_{CF}=288.6 Гц, ²J_{CF}=36.6 Гц), 126.61, 127.98, 128.53, 129.98, 131.13, 132.84, 137.10, 140.34, 140.87, 158.84. ESI-MS (m/z): вычислено C₃₇H₄₈F₄NaOS⁺ [M+Na⁺] 639.3260, найдено 639.3256.

Пример 5: 4-Октадекокси-4'-{2,2,3,3-тетрафтор-3-[(4-метилфенил)тио]пропил} бифенил

Методика получения аналогична примеру 1, исходное вещество - пара-октадекоксиборная кислота. Белое кристаллическое вещество, выход 74%, т.пл. 89.5-90.3°C. R_f (гексан: CH₂Cl₂ - 8:1) 0.2. Спектр ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 0.91 (т, 3H, CH₃, J=6.7 Гц), 1.26-1.43 (м, 28H, CH₂), 1.50 (м, 2H, CH₂CH₂CH₂, J=7.3 Гц), 1.83 (м, 2H, CH₃CH₂CH₂, J=7.2 Гц), 2.41 (с, 3H, CH₃), 3.40 (т, 2H, CH₂-CF₂, J_{HF}=18.6 Гц), 4.02 (т, 2H, CH₂O, J=6.4 Гц), 6.99 (д, 2H, Ar, J=8.8 Гц), 7.24 (д, 2H, Ar, J=7.8 Гц), 7.36 (д, 2H, Ar, J=8.1 Гц), 7.51-7.60 (м, 6H, Ar). Спектр ¹⁹F ЯМР (188 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): -88.61 (т, J=3.7 Гц, CF₂-S), -111.22 (тт, J_{H-F}=18.8 Гц, J=4.3 Гц, CF₂-CH₂). Спектр ¹³C ЯМР 100 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 14.24, 21.34, 22.83, 26.20, 29.45, 25.56, 29.71-29.99 (м), 32.08, 37.05 (т, CH₂CF₂, ²J_{CF}=22.7 Гц), 68.13 (с, CH₂-O), 114.87, 117.79 (тт, CF₂, ¹J_{CF}=254.6 Гц, ²J_{CF}=31.2 Гц), 120.56, 124.65 (тт, CF₂, ¹J_{CF}=287.5 Гц, ²J_{CF}=35.4 Гц), 126.71, 128.09, 128.65, 130.10, 131.25, 132.94, 137.22, 140.45, 140.98, 158.96. ESI-MS (m/z): вычислено C₄₀H₅₄F₄NaOS⁺ [M+Na⁺] 681.3724, найдено 681.3721.

Пример 6: 4-Бутокси-4'-{2,3,3-трифтор-3-[(4-метилфенил)тио]проп-1-ен-1-ил} бифенил

В колбу на 100 мл, заполненную аргоном, снабженную кран-пробкой и обратным

холодильником помещали раствор пара-бутоксисборной кислоты (II) (1.5 ммоль) и 1 ммоль соединения (IX) в 25 мл 1,2-диметоксиэтана, дегазировали и в дальнейшем проводили реакцию в атмосфере аргона. К раствору прибавляли каталитическое количество палладиевого катализатора ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{PdCl}_2(\text{dppb})$, $\text{Pd}(\text{dba})_2$, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$) (0.05 ммоль) и раствор неорганического основания (NaOH , KOH , K_2CO_3 , Na_2CO_3 , CsCO_3) (6 ммоль) в воде (2.5 мл), полученную смесь кипятили с обратным холодильником 6 ч и оставляли на ночь при перемешивании (комнатная температура). Растворитель упаривали в вакууме роторного испарителя, остаток очищали методом колоночной хроматографии (элюент гексан: CH_2Cl_2 - 8:1). Получен в виде смеси Z/E изомеров 96:4. Белое кристаллическое вещество, выход 84%, т.пл. 137.3-138.8°C. R_f (гексан: CH_2Cl_2 - 8:1) 0.4. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1470, 1600 (Ar), 1680 ($\text{C}=\text{C}$) см^{-1} .

Z-изомер: спектр ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 1.03 (т, 3H, CH_3 , $J=7.33$ Гц), 1.55 (м, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$, $J=7.58$ Гц), 1.83 (м, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $J=6.57$ Гц), 2.39 (с, 3H, CH_3), 4.04 (т, 2H, CH_2O , $J=6.57$ Гц), 6.07 (д, 1H, $\text{CH}=\text{CF}$, $J_{\text{HF}}=36.13$ Гц), 7.01 (д, 2H, Ar, $J=8.59$ Гц), 7.20 (д, 2H, Ar, $J=7.83$ Гц), 7.51-7.60 (м, 8H, Ar). Спектр ^{19}F ЯМР (377 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): -79.81 (д, $J=19.8$ Гц, $\text{CF}_2\text{-S}$), -123.54 (дт, $J_{\text{H-F}}=36.2$ Гц, $J=19.8$ Гц, $\text{CF}=\text{CH}$). Спектр ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 13.82, 19.23, 21.24, 31.29, 67.72 (с, $\text{CH}_2\text{-O}$), 110.11 (с), 114.84, 122.47, 122.80 (тд, $\text{CF}_2\text{-CF}$, $^1J_{\text{CF}}=276.5$ Гц, $^2J_{\text{CF}}=38.8$ Гц), 126.85, 127.93, 128.91, 129.82 (д, $^4J_{\text{CF}}=6.8$ Гц), 129.95, 132.35, 136.70, 140.75, 141.18, 148.81 (дт, CF-CF_2 , $^1J_{\text{CF}}=266.4$ Гц, $^2J_{\text{CF}}=31.2$ Гц), 159.07.

E-изомер: спектр ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 6.65 (д, 1H, $\text{CH}=\text{CF}$, $J=23.0$ Гц). Остальные спектральные данные совпадают с основным изомером.

ESI-MS (m/z): вычислено $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{F}_3\text{NaOS}^+ [\text{M}+\text{Na}^+]$ 465.1470, найдено 465.1470.

Пример 7: 4-Гексокси-4'-{2,3,3-трифтор-3-[(4-метилфенил)тио]проп-1-ен-1-ил} бифенил

Методика получения аналогична примеру 6, исходное вещество - пара-гексоксиборная кислота. Получен в виде смеси Z/E изомеров 91:9. Белое кристаллическое вещество, выход 82%. R_f (гексан: CH_2Cl_2 - 8:1) 0.5. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1470, 1610 (Ar), 1680 ($\text{C}=\text{C}$) см^{-1} .

Z-изомер: спектр ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.96 (т, 3H, CH_3 , $J=6.19$ Гц), 1.35-1.42 (м, 4H, CH_2), 1.52 (м, 2H, CH_2 , $J=6.32$ Гц, J), 1.85 (м, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $J=6.57$ Гц), 2.39 (с, 3H, CH_3), 4.03 (т, 2H, CH_2O , $J=6.57$ Гц), 6.08 (д, 1H, $\text{CH}=\text{CF}$, $J_{\text{HF}}=36.38$ Гц), 7.01 (д, 2H, Ar, $J=8.59$ Гц), 7.21 (д, 2H, Ar, $J=7.58$ Гц), 7.51-7.60 (м, 8H, Ar). Спектр ^{19}F ЯМР (377 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): -79.91 (д, $J=19.8$ Гц, $\text{CF}_2\text{-S}$), -123.58 (дт, $J_{\text{H-F}}=36.2$ Гц, $J=19.8$ Гц, $\text{CF}=\text{CH}$). Спектр ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 14.02, 21.23, 22.59, 25.71, 29.22, 31.58, 68.01 (с, $\text{CH}_2\text{-O}$), 110.11 (с), 114.81, 122.45, 122.91 (тд, $\text{CF}_2\text{-CF}$, $^1J_{\text{CF}}=277.4$ Гц, $^2J_{\text{CF}}=38.8$ Гц), 126.63, 127.92, 128.87, 129.84 (д, $^4J_{\text{CF}}=7.3$ Гц), 129.95, 132.29, 136.70, 140.74, 141.16, 148.80 (дт, CF-CF_2 , $^1J_{\text{CF}}=267.1$ Гц, $^2J_{\text{CF}}=31.5$ Гц), 159.07.

E-изомер: спектр ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 6.65 (д, 1H, $\text{CH}=\text{CF}$, $J=22.5$ Гц). Остальные спектральные данные совпадают с основным изомером. ESI-MS (m/z): вычислено $\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{F}_3\text{NaOS}^+ [\text{M}+\text{Na}^+]$ 493.1783, найдено 493.1783.

Пример 8: 4-Децокси-4'-{2,3,3-трифтор-3-[(4-метилфенил)тио]проп-1-ен-1-ил} бифенил

Методика получения аналогична примеру 6, исходное вещество - пара-децоксиборная кислота. Получен в виде смеси Z/E изомеров 99:1. Белое

кристаллическое вещество, выход 85%. R_f (гексан: CH_2Cl_2 - 8:1) 0.5. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1470, 1600 (Ar), 1680 ($\text{C}=\text{C}$) см^{-1} .

Z-изомер: спектр ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.93 (т, 3H, CH_3 , $J=5.81$ Гц), 1.25-1.56 (м, 14H, CH_2), 1.85 (м, 2H, CH_2 , $J=6.82$ Гц), 2.39 (с, 3H, CH_3), 4.03 (т, 2H, CH_2O , $J=6.44$ Гц), 6.08 (д, 1H, $\text{CH}=\text{CF}$, $J_{\text{HF}}=36.38$ Гц), 7.01 (д, 2H, Ar, $J=8.59$ Гц), 7.21 (д, 2H, Ar, $J=7.83$ Гц), 7.51-7.60 (м, 8H, Ar). Спектр ^{19}F ЯМР (377 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): -79.91 (д, $J=19.9$ Гц, $\text{CF}_2\text{-S}$), -123.58 (дт, $J_{\text{H-F}}=36.2$ Гц, $J=19.9$ Гц, $\text{CF}=\text{CH}$). Спектр ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 14.07, 21.22, 22.69, 26.07, 29.31, 29.36, 29.43, 29.61, 29.74, 31.91, 68.06 (с, $\text{CH}_2\text{-O}$), 110.10 (с), 114.84, 122.57, 122.93 (тд, $\text{CF}_2\text{-CF}$, $^1J_{\text{CF}}=279.1$ Гц, $^2J_{\text{CF}}=37.9$ Гц), 126.66, 127.93, 128.94, 129.82 (д, $^4J_{\text{CF}}=7.6$ Гц), 129.93, 132.38, 136.73, 140.71, 141.22, 148.87 (дт, CF-CF_2 , $^1J_{\text{CF}}=267.3$ Гц, $^2J_{\text{CF}}=32.0$ Гц), 159.11.

E-изомер: спектр ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 6.65 (д, 1H, $\text{CH}=\text{CF}$, $J=22.2$ Гц). Остальные спектральные данные совпадают с основным изомером.

ESI-MS (т/г): вычислено $\text{C}_{32}\text{H}_{37}\text{F}_3\text{NaOS}^+ [\text{M}+\text{Na}^+]$ 549.2409, найдено 549.2415.

Пример 9: 4-Пентадекокси-4'-{2,3,3-трифтор-3-[(4-метилфенил)тио]проп-1-ен-1-ил} бифенил

Методика получения аналогична примеру 26, исходное вещество - пара-пентадекоксиборная кислота. Получено в виде смеси Z/E изомеров 97:3. Белое кристаллическое вещество, выход 76%, т.пл. 97.4-98.7°C. R_f (гексан: CH_2Cl_2 - 8:1) 0.2. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1460, 1600 (Ar), 1680 ($\text{C}=\text{C}$) см^{-1} ;

Z-изомер: спектр ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.91 (т, 3H, CH_3 , $J=6.4$ Гц), 1.24-1.43 (м, 22H, CH_2), 1.50 (м, 2H, CH_2 , $J=7.3$ Гц), 1.83 (м, 2H, CH_2 , $J=6.8$ Гц), 2.38 (с, 3H, CH_3), 4.03 (т, 2H, CH_2O , $J=6.4$ Гц), 6.07 (д, 1H, $\text{CH}=\text{CF}$, $J_{\text{HF}}=36.1$ Гц), 7.00 (д, 2H, Ar, $J=8.6$ Гц), 7.20 (д, 2H, Ar, $J=7.8$ Гц), 7.51-7.60 (м, 8H, Ar). Спектр ^{19}F ЯМР (188 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): -80.38 (д, $J=18.8$ Гц, $\text{CF}_2\text{-S}$), -124.11 (дт, $J_{\text{H-F}}=36.1$ Гц, $J=20.2$ Гц, $\text{CF}=\text{CH}$). Спектр ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 14.11, 21.24, 22.69, 26.05, 29.28, 29.41, 29.64-29.85 (м), 31.93, 68.04 (с, $\text{CH}_2\text{-O}$), 110.11, 119.84, 122.52, 122.91 (тд, $\text{CF}_2\text{-CF}$, $^1J_{\text{CF}}=277.4$ Гц, $^2J_{\text{CF}}=38.8$ Гц), 126.64, 127.92, 128.92, 129.80 (д, $^4J_{\text{CF}}=6.8$ Гц), 129.94, 132.34, 136.71, 140.71, 141.18, 148.84 (дт, CF-CF_2 , $^1J_{\text{CF}}=266.4$ Гц, $^2J_{\text{CF}}=29.5$ Гц), 159.09.

E-изомер: спектр ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 6.64 (д, 1H, $\text{CH}=\text{CF}$, $J=22.0$ Гц). Остальные спектральные данные совпадают с основным изомером.

ESI-MS (m/z): вычислено $\text{C}_{37}\text{H}_{47}\text{F}_3\text{NaOS}^+ [\text{M}+\text{Na}^+]$ 619.3192, найдено 619.3193.

Пример 10: 4-Октадекокси-4'-{2,3,3-трифтор-3-[(4-метилфенил)тио]проп-1-ен-1-ил} бифенил

Методика получения аналогична примеру 6, исходное вещество - пара-октадекоксиборная кислота. Получено в виде смеси Z/E изомеров 94:6. Белое кристаллическое вещество, выход 71%. R_f (гексан: CH_2Cl_2 - 8:1) 0.2. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1460, 1600 (Ar), 1680 ($\text{C}=\text{C}$) см^{-1} .

Z-изомер: спектр ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.91 (т, 3H, CH_3 , $J=6.7$ Гц), 1.24-1.43 (м, 28H, CH_2), 1.50 (м, 2H, CH_2 , $J=7.5$ Гц), 1.83 (м, 2H, CH_2 , $J=6.8$ Гц), 2.38 (с, 3H, CH_3), 4.03 (т, 2H, CH_2O , $J=6.6$ Гц), 6.07 (д, 1H, $\text{CH}=\text{CF}$, $J_{\text{HF}}=36.1$ Гц), 7.00 (д, 2H, Ar, $J=8.6$ Гц), 7.20 (д, 2H, Ar, $J=7.8$ Гц), 7.52-7.59 (м, 8H, Ar). Спектр ^{19}F ЯМР (188 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): -80.38 (д, $J=20.2$ Гц, $\text{CF}_2\text{-S}$), -124.11 (дт, $J_{\text{H-F}}=36.1$ Гц, $J=20.2$ Гц, $\text{CF}=\text{CH}$). Спектр ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 14.11, 21.29, 22.70, 26.07, 29.30, 29.38,

29.42, 29.62, 29.66-29.83 (м), 31.95, 68.09 (с, $\text{CH}_2\text{-O}$), 110.12, 114.87, 122.55, 122.92 (тд, $\text{CF}_2\text{-CF}$, $^1J_{\text{CF}}=277.4$ Гц, $^2J_{\text{CF}}=37.9$ Гц), 126.69, 127.97, 128.98, 129.84 (д, $^4J_{\text{CF}}=7.6$ Гц), 129.97, 132.41, 136.74, 140.75, 141.23, 148.86 (дт, CF-CF_2 , $^1J_{\text{CF}}=265.6$ Гц, $^2J_{\text{CF}}=30.4$ Гц), 159.11.

Е-изомер: спектр ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 6.64 (д, 1H, CH=CF , $J=22.5$ Гц).

Остальные спектральные данные совпадают с основным изомером.

ESI-MS (m/z): вычислено $\text{C}_{40}\text{H}_{53}\text{F}_3\text{NaOS}^+ [\text{M}+\text{Na}^+]$ 661.3661, найдено 661.3683.

Пример 11: 4-Бутокси-4'-{2,2,3,3-тетрафтор-3-[(4-метилфенил)тио]пропил}бифенил

В колбу, заполненную аргоном, снабженную кран-пробкой и низкотемпературным термометром помещали раствор соответствующего бифенила (1 ммоль) в 10 мл абсолютного ТГФ, охлаждали до -80°C и медленно добавляли 3 мл (3 ммоль, 3 экв.) раствора гексаметилдисилазида натрия (1.0 М в ТГФ) и выдерживали смесь при данной температуре 2 ч. Далее раствор нагревали до комнатной температуры в течение 1 ч, убирали ТГФ в вакууме роторного испарителя, смесь разлагали 1 М раствора соляной кислоты в воде. Водную фазу экстрагировали CH_2Cl_2 (3×40 мл), объединенные органические фракции промывали водой (3×40 мл) и сушили над сульфатом натрия. Далее хлористый метилен упаривали и твердый остаток очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент гексан: CH_2Cl_2 - 8:1).

Белое кристаллическое вещество, выход 85%, т.пл. $117.1\text{-}118.6^\circ\text{C}$. R_f (гексан: CH_2Cl_2 - 8:1) 0.2. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1120, 1470, 1610 (Ar), 2250 ($\text{C}\equiv\text{C}$) cm^{-1} . Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 1.03 (т, 3H, CH_3 , $J=7.2$ Гц), 1.55 (м, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $J=7.3$ Гц), 1.82 (м, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$, $J=6.8$ Гц), 2.42 (с, 3H, CH_3), 4.04 (т, 2H, CH_2O , $J=6.4$ Гц), 7.00 (д, 2H, Ar, $J=8.6$ Гц), 7.25 (д, 2H, Ar, $J=7.8$ Гц), 7.48 (д, 2H, Ar, $J=8.1$ Гц), 7.52-7.58 (м, 4H, Ar), 7.61 (д, 2H, Ar, $J=7.8$ Гц). Спектр ^{19}F ЯМР (188 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): -59.12 (с, $\text{CF}_2\text{-S}$). Спектр ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 13.81, 19.20, 21.24, 31.25, 67.67 (с, $\text{CH}_2\text{-O}$), 80.62 (т, $\text{C}\equiv\text{C-CF}_2$, $^2J_{\text{CF}}=40.5$ Гц), 90.49, 114.84, 117.43, 117.97 (т, CF_2 , $^1J_{\text{CF}}=264.7$ Гц), 123.33, 126.39, 128.00, 129.89, 131.78, 132.45, 136.65, 140.76, 142.52, 159.31.

Найдено (%): C, 73.50; H, 5.85. $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{P}_2\text{OS}$. Вычислено (%): C, 73.91; H, 5.73.

Пример 12: 4-Гексокси-4'-{3,3-дифтор-3-[(4-метилфенил)тио]проп-1-ин-1-ил}бифенил

Методика получения аналогична примеру 10. Белое кристаллическое вещество, выход 83%, т.пл. $96.6\text{-}97.9^\circ\text{C}$. R_f (гексан: CH_2Cl_2 - 8:1) 0.2. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1470, 1600 (Ar), 2250 ($\text{C}\equiv\text{C}$) cm^{-1} . Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.94 (т, 3H, CH_3 , $J=7.0$ Гц), 1.35-1.42 (м, 4H, CH_2), 1.50 (м, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $J=7.4$ Гц), 1.83 (м, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$, $J=7.2$ Гц), 2.42 (с, 3H, CH_3), 4.02 (т, 2H, CH_2O , $J=6.6$ Гц), 7.00 (д, 2H, Ar, $J=8.8$ Гц), 7.25 (д, 2H, Ar, $J=8.1$ Гц), 7.48 (д, 2H, Ar, $J=7.8$ Гц), 7.52-7.58 (м, 4H, Ar), 7.61 (д, 2H, Ar, $J=8.1$ Гц). Спектр ^{19}F ЯМР (188 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): -59.19 (с, $\text{CF}_2\text{-S}$). Спектр ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 14.00, 21.24, 22.57, 25.68, 29.18, 31.55, 68.01 (с, $\text{CH}_2\text{-O}$), 80.63 (т, $\text{C}\equiv\text{C-CF}_2$, $^2J_{\text{CF}}=40.0$ Гц), 90.49, 114.85, 117.43, 117.97 (т, CF_2 , $^1J_{\text{CF}}=265.6$ Гц), 123.35, 126.39, 128.01, 129.89, 131.80, 132.45, 136.65, 140.76, 142.53, 159.32. ESI-MS (m/z): вычислено $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{F}_2\text{NaOS}^+ [\text{M}+\text{Na}^+]$ 473.1721, найдено 473.1735.

Пример 13: 4-Децоокси-4'-{3,3-дифтор-3-[(4-метилфенил)тио]проп-1-ин-1-ил}бифенил

Методика получения аналогична примеру 11. Белое кристаллическое вещество, выход 85%. R_f (гексан: CH_2Cl_2 - 8:1) 0.2. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1470, 1600 (Ar), 2250 ($\text{C}\equiv\text{C}$) cm^{-1} . Спектр ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 0.92 (т, 3H, CH_3 , $J=6.7$ Гц), 1.30-1.42 (м, 8H, CH_2), 1.50 (м, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $J=7.5$ Гц), 1.83 (м, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$, $J=7.2$ Гц), 2.42

(с, 3Н, CH₃), 4.02 (т, 2Н, CH₂O, J=6.6 Гц), 7.00 (д, 2Н, Ar, J=8.8 Гц), 7.25 (д, 2Н, Ar, J=7.8 Гц), 7.48 (д, 2Н, Ar, J=8.3 Гц), 7.52-7.58 (м, 4Н, Ar), 7.61 (д, 2Н, Ar, J=7.8 Гц). Спектр ¹⁹F ЯМР (188 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): -59.20 (с, CF₂-S). Спектр ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 14.09, 21.28, 22.67, 26.03, 29.23, 29.31, 29.39, 29.56-29.64 (м), 31.88, 68.06 (с, CH₂-O), 80.65 (т, C≡C-CF₂, ²J_{CF}=40.0 Гц), 90.48 (т, C≡C-CF₂, ³J_{CF}=5.9 Гц), 114.88, 117.49, 117.97 (т, CF₂, ¹J_{CF}=265.6 Гц), 123.39, 126.42, 128.04, 129.89, 131.86, 132.47, 136.66, 140.78, 142.56, 159.34. Найдено (%): С, 75.58; Н, 7.18. С₃₂Н₃₆Ф₂ОS. Вычислено (%): С, 75.85; Н, 7.16.

Пример 14: 4-Октадецокси-4'-{3,3-дифтор-3-[(4-метилфенил)тио]проп-1-ин-1-ил} бифенил

Методика получения аналогична примеру 10. Белое кристаллическое вещество, выход 91%. R_f (гексан:CH₂Cl₂ - 8:1) 0.2. ИК-спектр (ν, см⁻¹): 1470, 1600 (Ar), 2250 (C≡C) см⁻¹. Спектр ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 0.94 (т, 3Н, CH₃, J=6.6 Гц), 1.28-1.42 (м, 16Н, CH₂), 1.52 (м, 2Н, CH₂CH₂CH₂, J=7.6 Гц), 1.85 (м, 2Н, CH₃CH₂CH₂, J=6.6 Гц), 2.43 (с, 3Н, CH₃), 4.04 (т, 2Н, CH₂O, J=5.8 Гц), 7.01 (д, 2Н, Ar, J=8.1 Гц), 7.27 (д, 2Н, Ar, J=7.6 Гц), 7.49 (д, 2Н, Ar, J=7.8 Гц), 7.52-7.59 (м, 4Н, Ar), 7.64 (д, 2Н, Ar, J=7.3 Гц). Спектр ¹⁹F ЯМР (188 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): -59.21 (с, CF₂-S). Спектр ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 14.09, 21.25, 22.67, 26.02, 29.23, 29.35, 29.49, 29.63-29.81 (м), 31.90, 68.02 (с, CH₂-O), 80.65 (т, C≡C-CF₂, ²J_{CF}=40.3 Гц), 90.44 (т, C≡C-CF₂, ³J_{CF}=5.9 Гц), 114.86, 117.48, 117.96 (т, ²J_{CF}=265.7 Гц), 123.43, 126.39, 127.99, 129.86, 131.83, 132.45, 136.64, 140.69, 142.53, 159.33.

Для установления наличия ЖК-свойств полученных соединений использовались: метод поляризационной оптической микроскопии и метод дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) - для определения теплот (энтальпий) фазовых переходов. Обнаружилось, что часть из полученных целевых продуктов обладает нужными свойствами. Таким образом в рамках данного изобретения получен новый класс термотропных жидкокристаллических соединений каламитного типа.

Конкретные соединения имеющие жидкокристаллические свойства, приведены ниже:

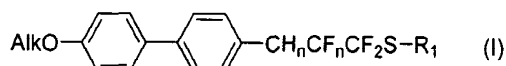
2. 4-Гексокси-4'-{2,2,3,3-тетрафтор-3-[(4-метилфенил)тио]пропил} бифенил;
3. 4-Децоокси-4'-{2,2,3,3-тетрафтор-3-[(4-метилфенил)тио]пропил} бифенил;
4. 4-Пентадецоокси-4'-{2,2,3,3-тетрафтор-3-[(4-метилфенил)тио]пропил} бифенил;
7. 4-Гексокси-4'-{2,3,3-трифтор-3-[(4-метилфенил)тио]проп-1-ен-1-ил} бифенил;
8. 4-Децоокси-4'-{2,3,3-трифтор-3-[(4-метилфенил)тио]проп-1-ен-1-ил} бифенил;
10. 4-Октадецоокси-4'-{2,3,3-трифтор-3-[(4-метилфенил)тио]проп-1-ен-1-ил} бифенил;
13. 4-Децоокси-4'-{3,3-дифтор-3-[(4-метилфенил)тио]проп-1-ин-1-ил} бифенил;
14. 4-Октадецоокси-4'-{3,3-дифтор-3-[(4-метилфенил)тио]проп-1-ин-1-ил} бифенил;

Из вышеприведенных соединений особенно предпочтительны соединения 3, 10, 13, 14, так как они обладают достаточно широкими интервалами существования ЖК-фазы или/и низкими температурами плавления. Разработанные методы синтеза фторсодержащих ЖК соединений не уступают методикам, описанным в литературе по простоте проведения эксперимента, доступности исходных реагентов и суммарному выходу. Кроме того, данное изобретение предлагает использование полученных ЖК-соединений для дальнейшего применения в жидкокристаллических материалах.

Соединение	Alk	Кратность связи	Фазовое поведение (°C) (КДж/моль)
1	nC_4H_9	алкан	Мезофазы отсутствуют
2	nC_6H_{13}	алкан	Cr 95 (21.79) N 104 (1.37) I
3	$\text{nC}_{10}\text{H}_{21}$	алкан	Cr 83 (16.81) N 104 (3.32) I
4	$\text{nC}_{15}\text{H}_{31}$	алкан	Cr 85 (30.84) N 94 (3.33) I*
5	$\text{nC}_{18}\text{H}_{37}$	алкан	Мезофазы отсутствуют
6	nC_4H_9	алкен	Мезофазы отсутствуют
7	nC_6H_{13}	алкен	Cr 105 (24.31) N 112 (1.64) I
8	$\text{nC}_{10}\text{H}_{21}$	алкен	Cr 95 (28.18) S_B 102 S_A 110 (4.42) I**
9	$\text{nC}_{15}\text{H}_{31}$	алкен	Мезофазы отсутствуют
10	$\text{nC}_{18}\text{H}_{37}$	алкен	Cr 85 (41.77) S_A 104 (6.54) I
11	nC_4H_9	алкин	Мезофазы отсутствуют
12	nC_6H_{13}	алкин	Мезофазы отсутствуют
13	$\text{nC}_{10}\text{H}_{21}$	алкин	Cr 67 (33.31) S_A 91 (12.03) I
14	$\text{nC}_{18}\text{H}_{37}$	алкин	Cr 76 (52.22) S_A 95 (7.73) I
* - при охлаждении найдена мезотропная фаза (S_A) при 76°C (теплота 4.42 кДж/моль)			
** соответствующие теплоты смектиков S_A и S_B не определены (пики не разрешились)			

Формула изобретения

1. Соединения общей формулы



в которой

Alk представляет собой алкильный заместитель: C_4H_9 , C_6H_{13} , $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{C}_{15}\text{H}_{31}$, $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$;

R_1 представляет собой группу 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; n = 0, 1 или 2;

CH_nCF_n представляет из себя фрагмент: при n=2 $\text{CH}_2\text{-CF}_2$, при n=1 CH=CF , при n=0 $\text{C}\equiv\text{C}$.

2. Соединения по п.1 представляющие собой

4-бутоксифенил-4'-{2,2,3,3-тетрафтор-3-[(4-метилфенил)тио]пропил}бифенил;
 4-гексоксифенил-4'-{2,2,3,3-тетрафтор-3-[(4-метилфенил)тио]пропил}бифенил;
 4-децоксифенил-4'-{2,2,3,3-тетрафтор-3-[(4-метилфенил)тио]пропил}бифенил;
 4-пентадецоксифенил-4'-{2,2,3,3-тетрафтор-3-[(4-метилфенил)тио]пропил}бифенил;
 4-октадецоксифенил-4'-{2,2,3,3-тетрафтор-3-[(4-метилфенил)тио]пропил}бифенил;
 4-бутоксифенил-4'-{2,3,3-трифтор-3-[(4-метилфенил)тио]проп-1-ен-1-ил}бифенил;
 4-гексоксифенил-4'-{2,3,3-трифтор-3-[(4-метилфенил)тио]проп-1-ен-1-ил}бифенил;
 4-децоксифенил-4'-{2,3,3-трифтор-3-[(4-метилфенил)тио]проп-1-ен-1-ил}бифенил;
 4-пентадецоксифенил-4'-{2,3,3-трифтор-3-[(4-метилфенил)тио]проп-1-ен-1-ил}бифенил;
 4-октадецоксифенил-4'-{2,3,3-трифтор-3-[(4-метилфенил)тио]проп-1-ен-1-ил}бифенил;
 4-бутоксифенил-4'-{3,3-дифтор-3-[(4-метилфенил)тио]проп-1-ин-1-ил}бифенил;
 4-гексоксифенил-4'-{3,3-дифтор-3-[(4-метилфенил)тио]проп-1-ин-1-ил}бифенил;
 4-децоксифенил-4'-{3,3-дифтор-3-[(4-метилфенил)тио]проп-1-ин-1-ил}бифенил;
 4-октадецоксифенил-4'-{3,3-дифтор-3-[(4-метилфенил)тио]проп-1-ин-1-ил}бифенил.

3. Способ получения соединений общей формулы (I), где Alk представляет собой C_4H_9 , C_6H_{13} , $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{C}_{15}\text{H}_{31}$, $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$, R_1 представляет собой 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, при этом гидразон *пара*-бромбензальдегида вводят во взаимодействие с 2-бром-1,1,2,2-тетрафторэтил 4-метилфенил сульфидом в присутствии основания этилендиамина и

катализатора хлорида меди (I) в этаноле при 30-45°C в течение 5 ч с образованием смеси 3-(4-бромфенил)-1,1,2,2-тетрафторпропил 4-метилфенил сульфида и 3-(4-бромфенил)-1,1,2-трифторпроп-2-ен-1-ил 4-метилфенил сульфида, затем каждое полученное вещество по отдельности вводится в реакцию кросс-сочетания с 4-алкилоксиборными кислотами в течение 6 ч, с использованием 1,2-диметоксиэтана в качестве растворителя, водного раствора неорганического основания, и палладиевый катализатор ($\text{Pd(PPh}_3)_4$, $\text{PdCl}_2(\text{dppb})$, $\text{Pd}(\text{dba})_2$, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$).

4. Способ по п.3, характеризующийся тем, что для каждого соединения дополнительно осуществляют реакцию элиминирования фтороводорода 1.0 М раствором в ТГФ гексаметилдисилазида натрия при - 80°C в течение 1-3 ч.