



ХІМІЯ

УДК 547.922.5 + 532.783

DOI 10.35433/naturaljournal.2.2023.144-154

СИНТЕЗ ПОТЕНЦІЙНИХ РІДКИХ КРИСТАЛІВ З ХОЛЕСТЕРИЛОВИМ ФРАГМЕНТОМ ЗА РЕАКЦІЄЮ ВІТТІГА

В. В. Листван¹, А. В. Жмурчук², В. М. Листван³

Рідкі кристали – речовини, що завдяки особливостям їх будови і фізичних властивостей не лише цікаві як об'єкти для теоретичного дослідження, але і надзвичайно важливі практично з огляду на можливість їх ефективного застосування у різних галузях виробничої діяльності, медицині, побуті тощо. Серед відомих класів рідких кристалів важливу групу становлять речовини, відомі як холестерерики.

Холестеричним рідким кристалам притаманна дуже висока оптична активність, що значно перевищує оптичну активність більшості інших відомих класів органічних сполук.

Практично важливою є також їхня здатність до значної зміни забарвлення при зміні температури і складу середовища.

Серед усіх сполук, що належать до класу холестериків, важливе місце посідають похідні, і зокрема естери холестеролу. Тому пошуки нових методів їх синтезу і введення у молекулу нових функціональних груп є безумовно актуальним завданням.

Дана робота присвячена вивченню можливості синтезу нових похідних холестеролу, а саме холестерилових естерів ненасичених кислот за реакцією Віттіга – взаємодією різних класів альдегідів із фосфонієвими солями, з проміжним утворенням ілідів фосфору – алкіліденфосфоранів. Ми з'ясували, що реакція Віттіга є зручним методом синтезу холестерилових естерів ненасичених карбонових кислот. Нами розроблено методи синтезу потенційних рідких кристалів з холестериловим фрагментом за реакцією Віттіга, в яких використовується фосфонієва сіль, що містить залишок холестеролу, а також відповідні альдегіди. Процес відбувається без виділення проміжної сполуки – алкіліденфосфорану, що знижує працємісткість методу.

Використання різних альдегідів дає змогу легко отримувати холестерилові естери ненасичених кислот, що містять у кислотному залишку різні аліфатичні, ароматичні та гетероциклічні фрагменти. Реакція протікає у м'яких умовах, без застосування високих температур чи агресивних середовищ. Отримані естери виявляють ознаки утворення мезофази, що є підтвердженням їх рідкокристалічних властивостей.

¹ кандидат хімічних наук,
доцент кафедри хімії
(Житомирський державний університет імені Івана Франка)
e-mail: listvan@ukr.net
ORCID: 0000-0002-8366-2813

² студентка природничого факультету
(магістратура)
(Житомирський державний університет імені Івана Франка)

³ кандидат хімічних наук,
доцент кафедри хімії
(Житомирський державний університет імені Івана Франка)
e-mail: lystvan.vl@gmail.com
ORCID: 0000-0002-5833-2871

Ключові слова: рідкий кристал, холестерол, мезофаза, реакція Віттіга, фосфонієва сіль, алкіліденфосфоран.

SYNTHESIS OF POTENTIAL LIQUID CRYSTALS WITH CHOLESTEROL FRAGMENT BY WITTIG REACTION

V. V. Lystvan, A. V. Zhmurchuk, V. M. Lystvan

Liquid crystals are substances that owing to the features of their structure and physical properties are of interest not only as objects for theoretical research, but also significantly important practically due to the possibilities of their effective application in various branches of industry, medicine, in household etc. Among the known classes of liquid crystals, substances known as cholesterics are an important group.

Cholesteric liquid crystals demonstrate very high optical activity, that significantly exceeds the optical activity of most other known classes of organic compounds. Their ability for appreciable change of color at change of the temperature and environment composition is also practically important.

Among all compounds belonging to the class of cholesterics an important place possess cholesterol derivatives, especially cholesterol esters. Therefore, the elaboration of new methods of their synthesis and the introduction of new functional groups into their molecules are an urgent tasks indeed.

This work is devoted to the investigation of the possibility of synthesis of new cholesterol derivatives, namely cholesteryl esters of unsaturated acids by the Wittig reaction - the interaction of various classes of aldehydes with phosphonium salts, with the intermediate formation of phosphorus ylides - alkylidene phosphoranes. We found that the Wittig reaction is a convenient method for the synthesis of cholesteryl esters of unsaturated carboxylic acids. We have developed methods for the synthesis of potential cholesteric liquid crystals by the Wittig reaction, which use a phosphonium salt containing a cholesterol fragment and corresponding aldehydes. The process proceed without the release of an intermediate compound – alkylidene phosphorane, which reduces the labor intensity of the method.

The application of various aldehydes enables the easily obtaining of cholesteryl esters of unsaturated acids containing various aliphatic, aromatic and heterocyclic fragments in the acid radical. The reaction takes place in mild conditions, without using of high temperatures or aggressive environments. The resulting esters show signs of mesophase formation, which is a confirmation of their liquid crystalline properties.

Key words: liquid crystal, cholesterol, mesophase, Wittig reaction, phosphonium salt, alkylidene phosphorane.

Вступ

Рідкокристалічний стан речовини з фізичної точки зору – самостійний фазовий стан, не лише цікавий у теоретично-пізнавальному аспекті, але і надзвичайно важливий практично з огляду на можливості їх ефективного застосування і в низці галузей виробничої діяльності, і в інших сферах – медицині, побуті тощо (Takashi, et al., 2018; Khoo, 2022).

Пристрої, у яких застосовуються рідкі кристали, стрімко впроваджуються в техніку відображення інформації. Почалось масове впровадження пристроїв, що містять рідкі кристали, в побут (Белиловский, 1987).

Серед нематичних рідких кристалів слід виділити підклас

речовин, названих холестерично-нематичними рідкими кристалами і який в літературі часто називають просто холестериками. Перші відкриті речовини цього типу належали до естерів холестеролу. Пізніше аналогічні властивості було виявлено у деяких інших оптично активних органічних речовин чи їх сумішей, а також сумішей оптично активних речовин з нематичними рідкими кристалами. В холестериках молекули упаковані в шари товщиною близько 200 Å. Холестеричні рідкі кристали відзначаються своєрідністю будови (Abell et al., 1982). Якщо в рідкокристалічній пробі холестерика вибрати мономолекулярний шар, то молекули в ньому будуть розміщуватися майже паралельно.

Наступний сусідній мономолекулярний шар "побудований" аналогічно. Різниця одна: при переході від шару до шару директор повертається на невеликий кут і тим самим описує спіраль. Така спіраль називається періодичною решіткою холестероду (Stoddart, 1979). Холестеричні рідкі кристали складаються з хіральних молекул. Віддаль вздовж осі між двома шарами з однаковою орієнтацією директора називається кроком спіралі холестерика. Крок спіралі холестерика чутливий до зміни температури. Завдяки своїй періодичній структурі холестеричні рідкі кристали є природними дифракційними ґратками. Розсіяння світла на цих ґратках призводить до того, що плівки холестеричних рідких кристалів яскраво забарвлені, причому їхній колір залежить від температури (Barton & Ollis, 1979).

Холестеричним рідким кристалам притаманна дуже висока оптична активність, що на два-три порядки перевищує оптичну активність органічних рідин і твердих кристалів. Холестерині рідкі кристали здатні до обертання площини поляризації плоскополяризованого світла до 18000° на 1мм шляху (Zhang et al., 2021).

Широке застосування холестериків зумовлене також їх здатністю вибірково відбивати та поглинати світлове випромінювання з різною довжиною хвилі залежно від тих чи інших фізичних факторів. Холестеричні рідкі кристали різко змінюють забарвлення при зміні температури середовища на десятки частки градуса, а також при зміні складу середовища на частки відсотка.

Освітленні пучком поляризованого білого світла, холестеричні рідкі кристали мають райдужне забарвлення, що залежить від природи речовини, температури та кута падіння світла. Досягнувши поверхні рідкого кристала, світ диспергує на дві складові з круговою поляризацією в напрямках, зворотних повороту електричних векторів. Одна з

складових проникає в глибину кристала, в той час як інша відображається від його поверхні, що викликає появлення характерного забарвлення рідкокристалічного зразка (Фіалков та ін., 1983).

Наявність в рідких кристалах дальнього порядку в орієнтації молекул викликає анізотропію електричних і магнітних властивостей, притаманну твердим кристалам. Однак, на відміну від твердих тіл, сили міжмолекулярної взаємодії тут значно слабкіші. Енергія деформації рідких кристалів мала, тому їх молекулярну структуру легко змінити під дією електричного та магнітного полів невеликої потужності. Для зміни структури достатні також незначні температурні коливання або механічний вплив на рідкі кристали. Структурні зміни рідких кристалів супроводжує зміна їх оптичних властивостей, оскільки вторинними ефектами зміни орієнтації молекул є зміни ступеня пропускання та відображення світла, кругового дихроїзму, оптичної активності та забарвлення.

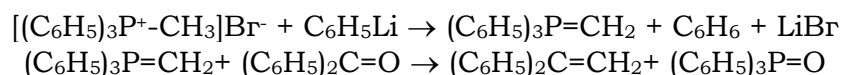
Здатність холестеричних рідких кристалів змінювати колір при зміні температури використовують у медицині для визначення ділянок тіла з підвищеною температурою, що дозволяє виявляти запальні процеси, і в техніці (для перетворення невидимого й інфрачервоного проміння від нагрітих тіл у видиме зображення) (Guo et al., 2023).

Дослідження рідких кристалів становить також великий інтерес для біології (Huang et al., 2021). По-перше, саме рідкі кристали поєднують впорядкованість, характерну для твердого тіла, з рухливістю, що є властивістю рідин. Ці дві протилежні властивості характерні і для живої матерії в усіх її проявах. Саме це дає змогу застосувати теорію, добре розроблену для рідких кристалів, до таких складних біологічних явищ, як скорочення м'язів, передача нервових імпульсів, фотосинтез, функціонування клітинних мембран і т. д. (Scarangella

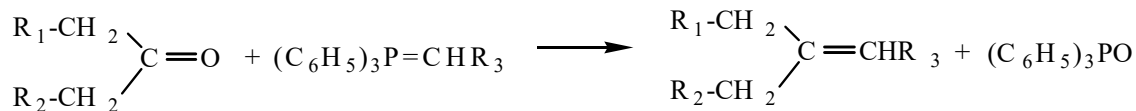
et al., 2020). Окрім того, іншою особливістю рідких кристалів є схильність їх молекул до самоорганізації, тобто утворення упорядкованих структур (Khadem & Rey, 2019). Ця особливість також не пройшла поза увагою біологів, що роблять спроби застосувати відповідні уявлення для пояснення процесів саморепродукції молекул в клітині, проблем еволюції тощо.

Усі перелічені особливості даного класу сполук роблять одержання і вивчення нових похідних холестеролу, що можуть мати цінні рідкокристалічні властивості, безумовно перспективним напрямом досліджень.

Матеріал і методи



В наступні роки це відкриття призвело до розвитку нового методу синтезу алкенів, який під назвою реакції Віттіга незабаром набув важливого значення в препаративній органічній хімії (Луценко, 1967).



Інша перевага реакції Віттіга полягає в тому, що вона відбувається в лужному середовищі і зазвичай у дуже м'яких умовах. Тому ця реакція є єдиним методом, що підходить для отримання реакційноздатних алкенів типу каротиноїдів, метиленових стероїдів та інших природних продуктів (Freidzon et al., 1982).

За роки, що минули з того часу коли була відкрита реакція Віттіга, за цим методом було синтезовано велику кількість алкенів. Реакція ця не обмежена одержанням лише простих алкіл- або ариламинованих похідних етилену, але застосована також для синтезу α,β -ненасичених карбонових кислот та естерів карбонових кислот, а також вінілгалогенідів і простих

Дана робота присвячена вивченню можливості синтезу нових похідних холестеролу, а саме холестериллових естерів ненасичених кислот за реакцією Віттіга – взаємодією різних класів альдегідів із фосфонієвими солями, з проміжним утворенням ілідів фосфору – алкіліденфосфоранів.

Віттіг і Гайсслер у 1953 р. встановили, що при взаємодії бензофенону з етилентрифенілфосфораном утворюються майже з кількісним виходом 1,1-дифенілетилен і оксид трифенілфосфіну: фосфоран одержали із бромиду трифенілметилфосфонію і фелілітію.

Однією з переваг цього нового методу полягає в тому, що заміна карбонільної групи подвійним зв'язком $C=C$ відбувається специфічно без утворення ізомерних алкенів.

вінілових етерів. Велике число природних сполук, одержаних за реакцією Віттіга, говорить про те, якого важливого значення за короткий час набув цей метод синтезу органічних сполук. Також реакція Віттіга має особливу цінність для введення екзоциклічних подвійних зв'язків.

Цікавим прикладом застосування реакції Віттіга є її використання для синтезу гетероциклічних похідних холестеролу. Для цього використана холестерилловмісна фосфонієва сіль, яка при дії основ відщеплює HCl і перетворюється на відповідний фосфоран. Останній легко реагує з альдегідами, утворюючи холестерилловий естер заміщеної

коричної кислоти (I), що містить в молекулі одночасно фрагмент ніотинової кислоти і холестеролу (Пикин і Блинов, 1982).

Деякі естери ненасичених кислот (навіть простішої будови) вже дістали практичне застосування. Видовження молекули, що відбулось при синтезі речовини (I), повинно позитивно вплинути на властивості рідкого кристалу. При кімнатній температурі сполука (I) перебуває в кристалічному стані, характер її плавлення до певної міри підтверджує рідкокристалічні властивості (речовина розм'якшується при 155°C, що може бути ознакою переходу в мезофазу) (Sykes, 1996; Титов та ін., 1998).

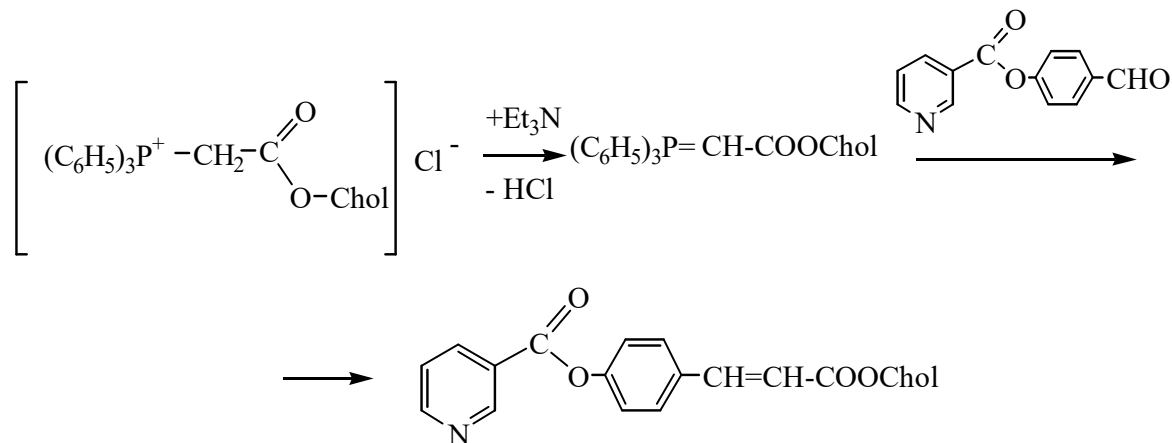
Результати та обговорення

Головним напрямом нашої роботи було застосування реакції Віттіга для синтезу нових похідних холестеролу, які можуть мати цінні рідкокристалічні властивості. Деякі з отриманих нами холестериллових естерів ненасичених кислот уже відомі (холестерилловий

естер коричної кислоти та паранітрокоричної кислоти) та містяться в каталогах хімічних реактивів; у цьому випадку новизну становить метод їх синтезу. Інші отримані речовини є повністю новими, не описаними раніше у фаховій літературі.

В ході досліджень нами була синтезована, зокрема, фосфонієва сіль, що містить залишок холестеролу, і було показано, що ця сіль може бути використана для одержання холестериллових естерів ненасичених кислот. Нами розроблено методи синтезу потенційних рідких кристалів з холестерилловим фрагментом за реакцією Віттіга, в яких використовується фосфонієва сіль, що містить залишок холестеролу, а також відповідні альдегіди.

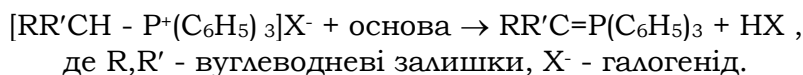
Холестерилловмісна фосфонієва сіль (вихідна сполука) утворюється в результаті взаємодії трифенілфосфіну з холестерилловим естером хлороцтової кислоти.



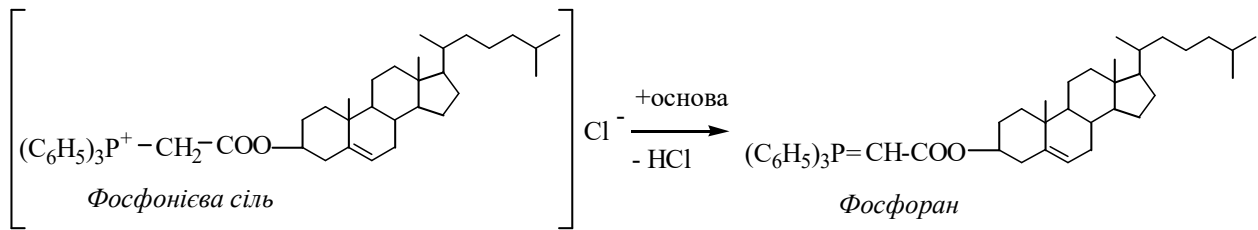
де Chol – залишок холестеролу

Дану реакцію проводять при нагріванні в бензені протягом 10 годин. При дії основ на фосфонієві солі відбувається відщеплення гідрогенгалогеніду від фосфонієвої

солі, в результаті чого вони перетворюються в іліди фосфору (алкіліденфосфорани) – сполуки з подвійним зв'язком P=C (Hudson, 1965).

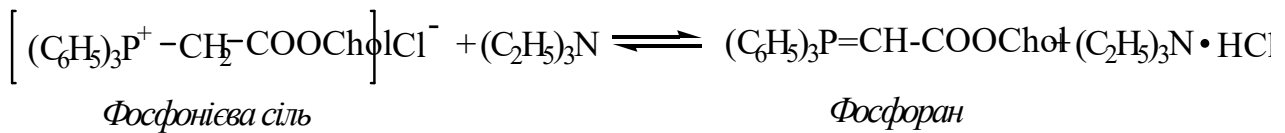


В нашому випадку з фосфонієвої фосфоран з холестерилловим солі таким методом одержується фрагментом:



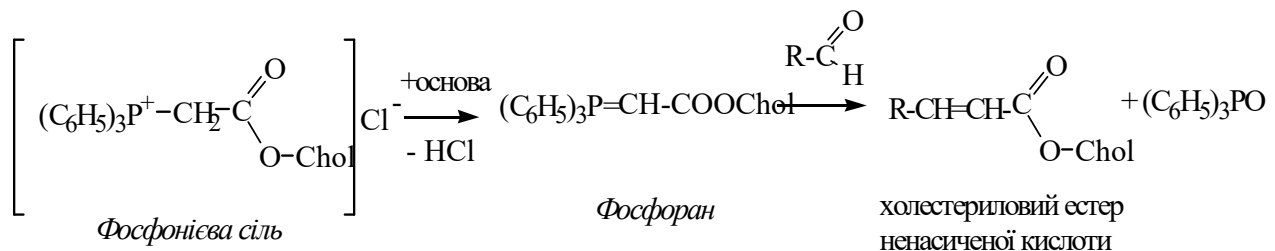
Виділення алкіденфосфоранів в індивідуальному стані для їх подальшої реакції з альдегідами не завжди можливе і бажане, оскільки деякі представники цього класу сполук у

звичайних умовах є недостатньо стійкими. Нами було використано той факт, що фосфоран утворюється з фосфонієвої солі при дії триетиламіну за оборотною реакцією:



Це дало змогу використовувати для реакції фосфонієву сіль з додаванням до неї альдегіду і триетиламіну. Фосфоран, що

утворюється з фосфонієвої солі при дії триетиламіну вступає в реакцію з альдегідом, утворюючи ненасичений естер та трифенілфосфін оксид.



де R - вуглеводневий залишок відповідного альдегіду.

Реакція Віттіга проходить в м'яких умовах при кімнатній температурі, нагрівання необхідне лише в умовах малорозчинних альдегідів. Зручними розчинниками для проведення реакції є нижчі спирти (етанол, 2-пропанол), в яких легко розчиняється вихідна фосфонієва сіль, а продукти випадають в осад.

Нами проведено реакції фосфонієвої солі із аліфатичними альдегідами (арабіноза, ізомасляний альдегід, пентаналь, пропаналь, хлоральгідрат, цитраль), ароматичними альдегідами (α-бромкоричний альдегід, ванілін, 3,4-диметоксибензальдегід, p-хлорбензальдегід) та гетероциклічними

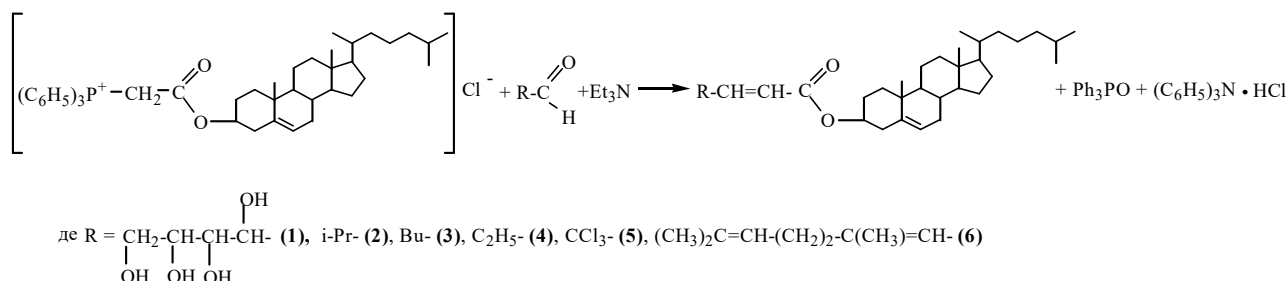
альдегідами (фурфураль, бромфурфураль, 2-тіофенальдегід).

Одержані естери - кристалічні речовини різного забарвлення, деякі з них при плавленні поводять себе як рідкі кристали утворюючи мезофазу (напіврозплавлена речовина змінює колір). Дані речовини під час плавлення у відповідному інтервалі температур забарвлюються мінливими кольорами, переважно червоним відтінком, а перед повним плавленням - синьо-зеленим. Це вважається ознакою рідкокристалічних властивостей, причому притаманну саме рідким кристалам холестеричного типу. Будову отриманих сполук

встановлювали методом ПМР-спектроскопії.

Аліфатичні альдегіди. Для синтезу потенційних рідких кристалів нами було використано такі аліфатичні

альдегіди: арабіноза (естер **1**), ізомасляний альдегід (**2**), пентаналь (**3**), пропаналь (**4**), хлоральгідрат (**5**), цитраль (**6**).



Для синтезу холестерил-4,5,6,7-тетрагідроксо-2-гептеноату (**1**) ми використали фосфонієву сіль із залишком холестерину та арабінозу, а також триетиламін у ролі основи.

Низький вихід сполуки (**1**) може бути зумовлений низьким вмістом лінійної (альдегідної) таутомерної форми.

Взаємодією цієї ж холестерилвмісної фосфонієвої солі та ізомасляного альдегіду було отримано холестерил-4-метил-2-пентеноат (**2**).

Аналогічним чином на основі пропаналу, пентаналу та хлоральгідрату було отримано відповідно отримали холестерил-2-пентеноат (**4**) та холестерил-2-гептеноат (**3**).

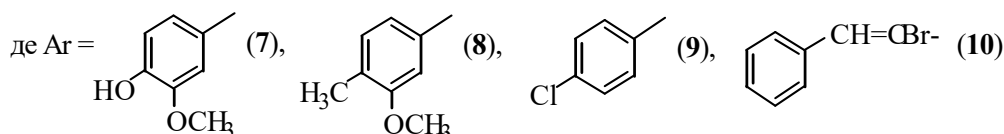
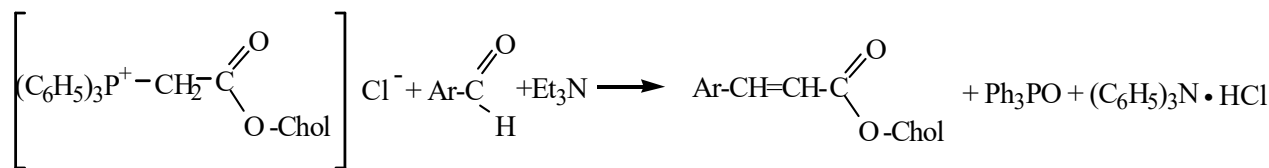
Отримати холестерил-4,4,4-трихлор-2-бутеноат (**5**) на основі хлоральгідрату не вдалось, імовірно, через малий відсотковий вміст альдегідної групи в останньому. В результаті реакція Віттіга йде надто повільно і тим часом може відбутись побічна реакція - гідроліз фосфорна.

Застосування природного альдегіду - цитралю дало змогу

отримати холестерилівий естер 5,9-диметил-2,4,8-декатрисенової кислоти у вигляді оліїстої рідини, що не кристалізувався.

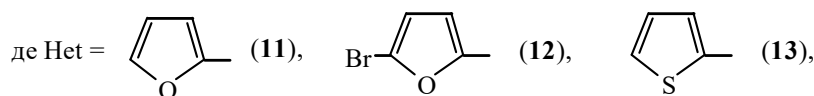
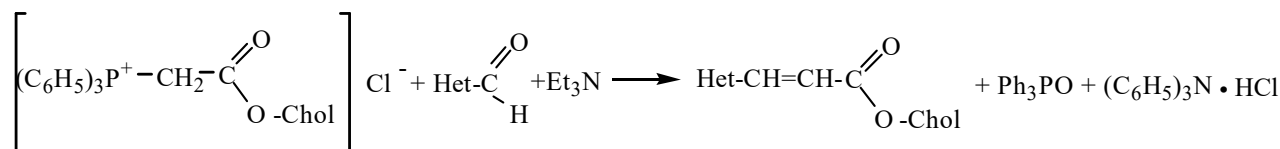
Сполука (**6**) містить у своєму складі фрагмент природного альдегіду цитралю, три подвійні зв'язки у фрагменті кислоти і залишок холестеролу. Таке поєднання становить інтерес з огляду на можливу фізіологічну активність даної структури.

Ароматичні альдегіди. Для синтезу потенційних рідких кристалів з холестерилівим фрагментом за реакцією Віттіга нами було використано також ароматичні альдегіди, зокрема ванілін (**7**), 3,4-диметоксибензальдегід (**8**), п-хлоробензальдегід (**9**) та аліфатично-ароматичний α-бромокоричний альдегід (**10**). Взаємодія ароматичних альдегідів з алкіліденфосфоранами призводить до утворення холестерилівих естерів заміщених коричних кислот. Реакцію проводили в етанолі, як основу використовували триетиламін:



Гетероциклічні альдегиди.
Взаємодія з холестерилвмісною фосфонієвою сіллю гетероциклічних альдегідів, таких як фурфураль (естер **11**), 5-бромфурфураль (**12**), 2-

тіофенкарбальдегід (**13**), призводить до утворення холестерилових естерів гетероциклічних аналогів коричної кислоти. Схема реакції наведена нижче:



Усі одержані естери – кристалічні речовини різного забарвлення. Характер їх плавлення вказує на утворення мезофази. Дані речовини під час плавлення у відповідному інтервалі температур забарвлюються мінливими кольорами, переважно з червоним відтінком, а перед повним плавленням – синьо-зеленим. Це вважається ознакою рідкокристалічних властивостей, причому саме рідких кристалів холестеричного типу. Будова отриманих сполук підтверджена даними ПМР-спектроскопії.

Експериментальна частина

Синтез холестерилових естерів ненасичених кислот вимагав попереднього одержання відповідної холестерилвмісної фосфонієвої солі.

(Холестерилноксикарбонілметил)трифенілфосфоній хлорид. У 250 мл колбі розчинили 23,2 г (0,05 моль) холестерилового естеру хлороцтової кислоти та 13,1 г трифенілфосфіну в 1-пропанолі об'ємом 150 мл. Розчин

кип'ятили протягом 10 годин. Між першою та другою годинами нагрівання спостерігали утворення жовтого осаду та помаранчевої рідини, яка з часом змінила своє забарвлення, а осад розчинився.

Після кип'ятіння розчин охолодили, осад відфільтрували і висушили. Отримали 7,35 г продукту.

Холестерил - (4 - метил - 2-пентеноат) (**2**). 1,9 г (0,0025 моль) холестерилвмісної фосфонієвої солі розчинили в етанолі (12 мл) та додали 0,5 мл ізомасляного альдегіду. Після повного розчинення вихідних речовин додали триетиламін об'ємом 0,7-0,8 мл. Через 5 хвилин спостерігали випадання осаду. Реакційну суміш відстоювали протягом доби.

Одержаний осад відфільтрували, промили етанолом і висушили. Вихід 35,15%, температура плавлення 108-110 °С. При плавленні речовина змінює колір, що може свідчити про утворення мезофази.

Холестерил-2-гептеноат (3). 1,5 г (0,002 моль) фосфонієвої солі, що містить залишок холестеролу, розчинили в етанолі (10 мл) та додали 0,3 мл пентаналу (валеріановий альдегід). Після повного розчинення вихідних речовин в якості основи додаємо триетиламін об'ємом 0,6 мл. Через 1-2 хвилини спостерігаємо випадання осаду. Залишили суміш на одну добу, для повного осадження.

Через добу одержаний осад відфільтрували, промили етиловим спиртом, висушили на фільтрі. Речовину одержали у вигляді білих кристалів, вихід 36,36%, температура плавлення 107-109 °С.

Холестерил-2-пентеноат (4). 1,5 г (0,002 моль) холестерилвмісної фосфонієвої солі розчинили в етанолі (10 мл), додали 0,3 мл пропаналу, після цього прилили триетиламін об'ємом 0,5 мл. Реакційну суміш залишили відстоюватись протягом 3-х діб, після чого випав осад, який відфільтрували, промили етиловим спиртом та висушили. Одержали речовину у вигляді білих кристалів, вихід 49,57%, температура плавлення 102-104 С.

Холестерил-5,9-диметил-2,4,8-декатриєноат (6). Розчинили 1,9 г (0,0025 моль) фосфонієвої солі в етанолі (12 мл) та додали 0,85 мл цитралю, після чого додали триетиламін об'ємом 0,6 мл. Протягом 15-20 хвилин почалось утворення осаду. Для закінчення реакції суміш залишили на декілька годин. Утворився оліїстий осад. Фільтрат відділили, в одержаний осад налили 1-2 мл етанолу і промили одержану речовину. Отримали 1,8 г в'язкої маси, яку не вдалось кристалізувати шляхом очищення.

Холестерил-(4-гідрокси-3-метоксифеніл)пропеноат (7). 2 г (0,0025 моль) холестерилвмісної фосфонієвої солі розчинили в етанолі (12 мл) та додали 0,5 г ваніліну. Після повного розчинення вихідних речовин додали 0,6 мл триетиламіну. Через 2-3 хвилини спостерігали утворення осаду. Через добу одержаний осад відфільтрували, промили етанолом, очищували

кристалізацією з гептану. Одержали жовту кристалічну речовину, вихід 28,57%, $T_{пл}$ 146-148 °С. Речовина у процесі плавлення виявляє ознаки утворення мезофази.

Холестерил-(3,4-диметоксифеніл)пропеноат (8). 1,45 г (0,002 моль) фосфонієвої солі, що містить залишок холестерину, розчинили в етанолі (10 мл) та додали 0,35 г 3,4-диметоксибензальдегіду. Після повного розчинення вихідних речовин додали триетиламін об'ємом 0,5 мл. Через 2 хвилини спостерігали випадання осаду. Через добу одержаний осад відфільтрували та, промивши відповідним розчинником, висушили. Речовину перекристалізували з 2-пропанолу: Одержали холестеринний естер 3,4-диметоксикоричної кислоти у вигляді білих кристалів, вихід 42,77%, температура плавлення 128-130 °С.

Холестерил-(4-хлорофеніл)пропеноат (9). Розчинили 1,5 г (0,0025 моль) холестерилвмісної фосфонієвої солі в 10 мл етанолу, додали 0,35 г п-хлорбензальдегіду, після чого додали триетиламін об'ємом 0,5 мл. Практично відразу утворився осад.

Одержаний осад відфільтрували, промили етанолом та перекристалізували з гептану. Вихід 30,5%, $T_{пл}$ = 150-152 °С.

Холестерил-5-феніл-4-бромо-2,4-пентадієноат (10). Фосфонієву сіль масою 0,7 г (0,002 моль) розчинили в 10 мл етанолу і додали 0,16 г α -бромокоричного альдегіду. Після повного розчинення вихідних речовин додали триетиламін об'ємом 0,2 мл. Відразу спостерігали утворення осаду. Після відстоювання реакційної суміші протягом доби одержаний осад відфільтрували, промили етанолом, висушили. Отриманий холестерилний естер α -бромкоричної кислоти перекристалізували з гептану. Отримали безбарвну кристалічну речовину, вихід 32%, температура плавлення 172-174 °С.

Холестерил-3-(2-фурил)пропеноат (11). 1,5 г (0,002 моль) фосфонієвої солі, що містить залишок холестеролу, розчинили в етанолі (10 мл) та додали

0,3 г фурфуралу. Після повного розчинення вихідних речовин в додали триетиламін об'ємом 0,5 мл. Одразу ж утворюється осад. Через добу одержаний осад відфільтрували, промили, висушили. Одержали холестерил-2-фурилпропеноат (VIII) у вигляді блідо-жовтих кристалів, вихід 55,34%, температура плавлення 118-120 °С. Характер плавлення вказує на утворення мезофази.

Холестерил-3-[2-(5-бромфурил)]пропеноат (12). Для синтезу холестерилового естеру (5-бромфурил)пропенової кислоти 1,5 г (0,002 моль) холестерилвмісної фосфонієвої солі розчинили в 10 мл етанолу та додали 0,3 г 5-бромфурфуралу, після повного

розчинення яких до реакційної суміші додавали 0,5 мл триетиламіну. Одразу ж спостерігали випадання осаду. Через добу одержаний осад відфільтрували, промили етанолом і висушили. Одержали речовину у вигляді білих кристалів, вихід 45,3%, температура плавлення 124-126 °С.

Холестерил-3-(2-тієніл)пропеноат (13). Розчинили 1,5 г (0,002 моль) фосфонієвої солі в етанолі (10 мл), додали 0,23 г 2-тіофенальдегіду, після чого долили триетиламін об'ємом 0,5 мл. Осад випав протягом 1 хвилини. Одержаний осад відфільтрували, промили етанолом, висушили. Речовину одержали у вигляді сріблясто - сірих кристалів, вихід 51,17 %, температура плавлення 132-134 °С (табл. 1).

Таблиця 1

Результати дослідження

№	Вихідний альдегід	Продукт реакції та його фізичний стан	Мг, г/моль	Вихід, %	Т.пл., °С
1	Арабіноза	---	---	---	---
2	Ізомасляний альдегід	Холестерил-(4-метил-2-пентеноат) (безбарвна кристалічна речовина)	480	35.15	108-110
3	Пентаналь	Холестерил-2-гептеноат (безбарвна кристалічна речовина)	495	36.36	107-109
4	Пропаналь	Холестерил-2-пентеноат (безбарвна кристалічна речовина)	470	49.57	102-104
5	Хлоральгідрат	---	---	---	---
6	Цитраль	Холестерил-5,9-диметил-2,4,8-декатрієноат (в'язка олійста маса)	560	38	---
7	Ванілін	Холестерил-(4-гідрокси-3-метоксифеніл)пропеноат (безбарвна кристалічна речовина)	562	28.57	100-102
8	3,4-диметоксибензальдегід	Холестерил-(3,4-диметоксифеніл)пропеноат (жовта кристалічна речовина)	526	42.77	112-114
9	4-хлоробензальдегід	Холестерил-(4-хлорофеніл)пропеноат (безбарвна кристалічна речовина)	550.5	30.5	126-128
10	α-бромокоричний альдегід	Холестерил-5-феніл-4-бromo-2,4-пентадієноат (безбарвна кристалічна речовина)	621	32	168-170
11	фурфураль	Холестерил-3-(2-фурил)пропеноат (жовтувата кристалічна речовина)	506	55.34	118-120
12	5-бромфурфураль	Холестерил-3-[2-(5-бромфурил)]пропеноат (безбарвна кристалічна речовина)	585	45.3	124-126
13	тіофенкарбальдегід	Холестерил-3-(2-тієніл)пропеноат (безбарвна кристалічна речовина)	522	51.17	132-134

Висновки

Таким чином, в результаті проведеної роботи доведено можливість отримання потенційних рідких кристалів з холестерилловим фрагментом взаємодією холестерилловмісної фосфонієвої солі з аліфатичними, ароматичними та гетероциклічними альдегідами за реакцією Віттіга.

Визначено умови проведення реакції, що є досить м'якими – реакція відбувається при кімнатній температурі

або при незначному нагріванні. Опрацьовано відповідні методики.

Отримано низку нових похідних холестеролу – холестериллових сатурів ненасичених кислот, які під час плавлення в певному температурному інтервалі виявляють ознаки утворення мезофази, що свідчить про перспективність отримання нових речовин цього класу як потенційних рідких кристалів.

Список використаних джерел:

Abell A.D., Doyle I.R., Massy-Weslropp R.A. The Wittig Reaction with Glutaric and Succinic Anhydrides. *Australian Journal of Chemistry*. 1982. V. 35. P.2277–2287. <https://doi.org/10.1071/CH9822277>.

Comprehensive organic chemistry. Edited by Sir D. Barton and W. D. Ollis. Pergamon, Oxford, England. 1979. 1227p. <https://doi.org/10.1002/jps.2600690651>.

Freidzon J.S., Kharitonov A.V., Shibaev V.P., Plate N.A. Liquid-Crystalline State of Cholesterol-Containing Monomers. *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* 1982. V. 88, № 1/4. P. 87–97. <https://doi.org/10.1080/00268948208072588>.

Guo M. et al. Cellulose-derived cholesteric liquid crystal: Towards smart and sustainable colorimetric sensors. *Industrial Crops and Products*. 2023. V. 192. P.116007. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.116007>.

Huang R. et al. Remotely Controlling Drug Release by Light-Responsive Cholesteric Liquid Crystal Microcapsules Triggered by Molecular Motors. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2021. V. 49, I.13. P.59221–59230. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c16367>.

Kato T., Uchida J., Ichikawa T. Functional liquid crystals towards the next generation of materials. *Angewandte Chemie International Edition*. 2018. V. 57, I.16. P.4355–4371. <https://doi.org/10.1002/anie.201711163>

Khadem S.A., Rey A.D. Theoretical platform for liquid-crystalline self-assembly of collagen-based biomaterials. *Frontiers in Physics*. 2019. V. 7. P.88–95. <https://doi.org/10.3389/fphy.2019.00088>

Khoo, I.-C. Liquid crystals. John Wiley & Sons, 2022. 416p.

Oxygen-Containing compounds. Edited by Stoddart J.F. Comprehensive organic chemistry. Pergamon, Oxford, England. 1979. <https://doi.org/10.1002/jps.2600690651>.

Scarangella A., Soldan V., Mitov M. Biomimetic design of iridescent insect cuticles with tailored, self-organized cholesteric patterns. *Nature communications*. 2020. V. 11. P.1–10. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17884-0>.

Sykes P. Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry. 6th edition. Pearson Education, 1996. 428p.

Zhang W. et al. Temperature Responsive Photonic Devices Based on Cholesteric Liquid Crystals. *Advanced Photonics Research*. 2021. V.2, I.7. <https://doi.org/10.1002/adpr.202100016>.

Белиловский В.Д. Эти удивительные жидкие кристаллы. М.: Просвещение, 1987. С. 137 – 142.

Органические реакции. Под. ред. доктора хим. наук проф. И.Ф.Луценко. В 14-ти т. М.: Мир, 1967. Т.14. С.333–432.

Пикин С.А., Блинов Л.М. Жидкие кристаллы, библиотечка «Квант». М.: Наука, 1982. - С. 103 – 105.

Фиалков Ю.А., Залеская И.М., Ягупольский Л.М. *Журнал органической химии*. 1983. Т.19, Вып.7. С.2055–2061.

References (translated & transliterated)

- Abell, A.D., Doyle, I.R., Massy-Weslropp, R.A. (1982). The Wittig Reaction with Glutaric and Succinic Anhydrides. *Australian Journal of Chemistry*. 35, 2277–2287. <https://doi.org/10.1071/CH9822277>. [in English].
- Comprehensive organic chemistry. Edited by Sir D. Barton and W. D. Ollis. Pergamon, Oxford, England. (1979). <https://doi.org/10.1002/jps.2600690651>. [in English].
- Freidzon, J.S., Kharitonov, A.V., Shibaev, V.P., Plate, N.A. (1982). Liquid-Crystalline State of Cholesterol-Containing Monomers. *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* 88 (1/4), 87–97. <https://doi.org/10.1080/00268948208072588>. [in English].
- Guo, M. et al. (2023). Cellulose-derived cholesteric liquid crystal: Towards smart and sustainable colorimetric sensors. *Industrial Crops and Products*. 192, 116007. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.116007>. [in English].
- Huang, R. et al. (2021). Remotely Controlling Drug Release by Light-Responsive Cholesteric Liquid Crystal Microcapsules Triggered by Molecular Motors. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 49 (13), 59221–59230. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c16367>. [in English].
- Kato, T., Uchida, J., Ichikawa, T. (2018). Functional liquid crystals towards the next generation of materials. *Angewandte Chemie International Edition*. 57 (16), 4355–4371. <https://doi.org/10.1002/anie.201711163>. [in English].
- Khadem, S.A., Rey, A.D. (2019). Theoretical platform for liquid-crystalline self-assembly of collagen-based biomaterials. *Frontiers in Physics*. 7, 88–95. <https://doi.org/10.3389/fphy.2019.00088>. [in English].
- Khoo, I.-C. Liquid crystals. John Wiley & Sons. (2022). 416p. [in English].
- Oxygen-Containing compounds. Edited by Stoddart J.F. (1979). Comprehensive organic chemistry. Pergamon, Oxford, England. <https://doi.org/10.1002/jps.2600690651>. [in English].
- Scarangella, A., Soldan, V., Mitov, M. (2022). Biomimetic design of iridescent insect cuticles with tailored, self-organized cholesteric patterns. *Nature communications*. 11, 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17884-0>. [in English].
- Sykes, P. (1996). Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry. 6th edition. Pearson Education, 428p. [in English].
- Zhang, W. et al. (2021). Temperature Responsive Photonic Devices Based on Cholesteric Liquid Crystals. *Advanced Photonics Research*. 2 (7). <https://doi.org/10.1002/adpr.202100016>. [in English].
- Bielilovskyi, V.D. (1987). Eti udivitelnyje zhydkije kristally. [This amazing liquid crystals.] M., 1987. P.137–142. [in Russian]
- Organichieskiye reakcii. [Organic reactions.] Edited by Dr.chem. Lutsenko I.F. (1967). M.: Mir, V.14. P.333 – 432. [in Russian]
- Pikin, S.A., Blinov, L.M. (1982). Zhydkije kristally. [Liquid crystals.] M.: Nauka. P.103–105. [in Russian]
- Fialkov, Ju.A., Zaleskaya, I.M., Yahupolskyi, L.M. (1983). Zhurnal organicheskoy khimii.[Journal of General Chemistry.] 19 (7). 2055–2061. [in Russian]

Отримано: 13 вересня 2022
Прийнято: 17 листопада 2022