

УДК 547.786+544.25

В. С. БЕЗБОРОДОВ, Н. Н. КОВГАНКО, В. И. ЛАПАНИК

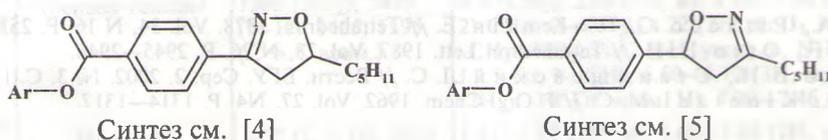
СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
4-(5-АЛКИЛ-2-ИЗОКСАЗОЛИН-3-ИЛ)ФЕНОЛА, ОБЛАДАЮЩИХ
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

НИИ прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко Белгосуниверситета

(Поступила в редакцию 04.02.2003)

Установлено, что гетероциклические соединения, являются эффективными компонентами жидкокристаллических композиций с низким пороговым напряжением и напряжением насыщения [1]. Такие вещества, как правило, образуют смектическую или нематическую фазу при низкой температуре, в широком температурном интервале и характеризуются высокими значениями положительной диэлектрической анизотропии или спонтанной поляризации [2,3].

Ранее нами были описаны синтезы и мезоморфные свойства 3-арил-5-алкил-2-изоксазолинов [4] и 3-алкил-5-арил-2-изоксазолинов [5]. Ключевой стадией в синтезе данных соединений являлась реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения нитрилоксидов, получаемых из соответствующих хлорангидридов гидроксамовых кислот, к гептену-1 или к 4-(метокси-карбонил)стиролу соответственно.

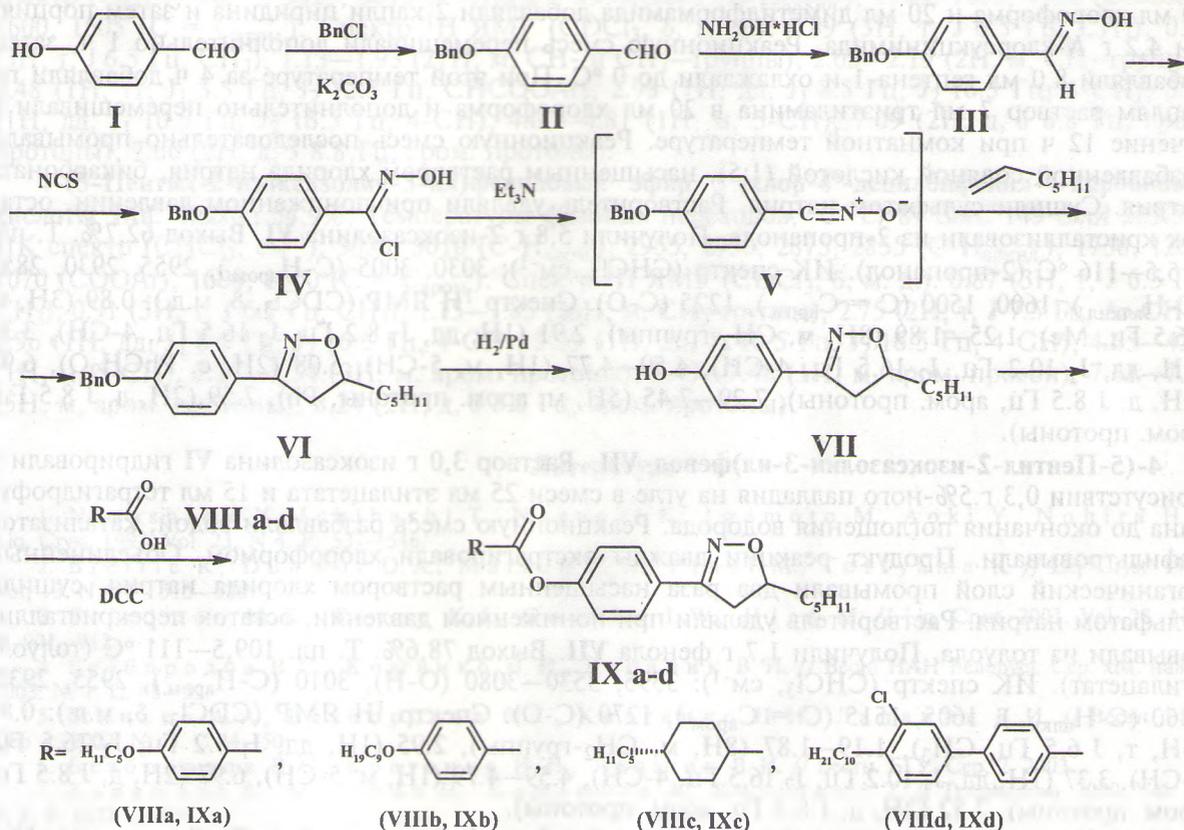


Цель исследования — изучить мезоморфные свойства новых производных 2-изоксазолина: 4-(5-пентил-2-изоксазолин-3-ил)фениловых эфиров 4-алкоксибензойных, *транс*-4-пентилциклогексанкарбоновой, 4'-децил-3'-хлордифенил-4-карбоновой кислот и проанализировать закономерности изменения температур фазовых переходов этих соединений в зависимости от строения алкильных и циклических фрагментов в молекуле.

Эфиры **IXa-d** получали по разработанной схеме (см. ниже), в соответствии с которой вначале обработкой оксима **III** *N*-хлорсукцинимидом до хлорангидрида гидроксамовой кислоты **IV**, последующим дегидрохлорированием триэтиламино до нитрилоксида **V** и затем циклоприсоединением последнего к гептену-1 синтезировали с выходом 63% 3-(4-бензилоксифенил)-5-пентил-2-изоксазолин **VI**. Далее, используя каталитическое гидрирование на 5%-ном палладии на угле, проводили дебензилирование соединения **VI** до соответствующего фенола **VII**. Следует отметить, что в данном случае в отличие от метилового эфира 3-(4-бензилоксифенил)-2-изоксазолин-5-карбоновой кислоты [6] процесс гидрирования не сопровождается дополнительным расщеплением 2-изоксазолинового цикла и приводит к высокому выходу (79%) целевого фенола **VII**. Последующей этерификацией 3-(4-оксифенил)-5-пентил-2-изоксазолина **VII** с кислотами **VIIIa-d** в присутствии *N,N*-дициклогексилкарбодиимида получили сложные эфиры **IXa-d**.

Строение всех синтезированных соединений подтверждено данными ИК и ЯМР спектров. Так, в спектрах ¹H ЯМР 2-изоксазолинов **VI** и **VII** сигналы протонов гетероциклического фрагмента наблюдаются в виде двух дублетов дублета 4-CH₂-группы в области 2.91—2.95 и 3.35—3.37 м. д. и однопротонного мультиплета 5-CH в области 4.59—4.77 м. д. В ИК спектрах соединений **IXa-d** присутствуют характерные полосы колебаний сложноэфирной группировки в областях 1720—1740, 1225—1260 и 1010—1070 см⁻¹. В спектрах ¹H ЯМР дан-

ных веществ, кроме сигналов протонов исходного фенола VII, проявляются сигналы, отвечающие протонам кислотной части сложных эфиров. В спектре ^{13}C ЯМР соединения IXb наряду с сигналами атомов углерода, принадлежащих сложноэфирной группировке, алкильным и арильным заместителям, присутствуют сигналы с δ 40.4, 82.1, 156.1 м. д., характерные для атомов углерода С-4, С-5 и С-3 изоксазолинового цикла соответственно [7].



Изучение температур фазовых переходов синтезированных соединений показало, что сложные эфиры IXa-d обладают жидкокристаллическими свойствами. Так, 4-(5-пентил-2-изоксазолин-3-ил)фениловый эфир *транс*-4-пентилциклогексанкарбоновой кислоты IXc образует смектическую фазу A в температурном интервале 124–155 °С, а эфир 4-пентилоксибензойной кислоты IXa — кроме смектической фазы A еще и нематическую фазу. Удлинение алкильного радикала и введение дополнительного циклического фрагмента приводят к исчезновению нематической фазы и появлению у эфиров 4-нонилоксибензойной IXb и 4'-децил-3'-хлордифенил-4-карбоновой IXd кислот смектической фазы C в температурном интервале 89–154 °С. Эти эфиры, как и другие мезоморфные соединения, образующие смектическую фазу C в широком температурном интервале, перспективны для использования в электрооптических устройствах отображения информации на ферроэлектрических ЖК материалах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Температуры плавления и фазовых переходов определены на нагревательном столике, соединенном с поляризационным микроскопом. ИК спектры получены в растворе на приборе Specord 75 IR. Спектры ^1H ЯМР растворов записаны на ЯМР-спектрометрах Tesla BS-567A (80 МГц), Tesla BS-567 (100 МГц) и Bruker Avance 400 (400 МГц), внутренний стандарт ГМДСО.

4-Бензилоксибензальдегид II синтезировали по методике [8]. Выход 58.7%. Т. пл. 71–72 °С (2-пропанол), лит. т. пл. 72 °С [8]. ИК спектр (CHCl_3 , cm^{-1}): 3005 ($\text{C}-\text{H}_{\text{аром.}}$), 1680 ($\text{C}=\text{O}$), 1600, 1500 ($\text{C}=\text{C}_{\text{аром.}}$), 1160 ($\text{C}-\text{O}$).

Оксим 4-бензилоксибензальдегида III. К кипящему раствору 3,7 г альдегида II в 60 мл 2-пропанола добавляли по каплям при перемешивании раствор 1,35 г гидроксида гидрокси-

лампа и 1,6 г ацетата натрия в смеси 20 мл воды и 10 мл 2-пропанола. Реакционную смесь кипятили еще 0,5 ч, затем разбавляли водой и охлаждали до -20°C . Выпавший оксим отфильтровывали, промывали 2 раза водой. Получили 3,9 г продукта. Выход 98,4%. Т. пл. $109-110^{\circ}\text{C}$ (толуол). ИК спектр (CHCl_3 , cm^{-1}): 3570, 3465–3120 (O–H), 3000 ($\text{C-H}_{\text{аром}}$), 1600, 1500 ($\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$), 1170 (C–O).

3-(4-Бензилоксифенил)-5-пентил-2-изоксазолин VI. К раствору 6,5 г оксима III в смеси 60 мл хлороформа и 20 мл диметилформамида добавляли 2 капли пиридина и затем порциями 4,2 г *N*-хлорсукцинимид. Реакционную смесь перемешивали дополнительно 1 ч, затем добавляли 8,0 мл гептена-1 и охлаждали до 0°C . При этой температуре за 4 ч добавляли по каплям раствор 7 мл триэтиламина в 20 мл хлороформа и дополнительно перемешивали в течение 12 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь последовательно промывали разбавленной соляной кислотой (1:5), насыщенным раствором хлорида натрия, бикарбоната натрия. Сушили сульфатом натрия. Растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток кристаллизовали из 2-пропанола. Получили 5,8 г 2-изоксазолина VI. Выход 62,7%. Т. пл. $115,5-116^{\circ}\text{C}$ (2-пропанол). ИК спектр (CHCl_3 , cm^{-1}): 3030, 3005 ($\text{C-H}_{\text{аром}}$), 2955, 2930, 2855 ($\text{C-H}_{\text{алкил}}$), 1600, 1500 ($\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$), 1225 (C–O). Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 0.89 (3H, т, J 6.5 Гц, Me), 1.25–1.89 (8H, м, CH_2 -группы), 2.91 (1H, дд, J_1 8.2 Гц, J_2 16.5 Гц, 4-CH), 3.35 (1H, дд, J_1 10.2 Гц, J_2 16.5 Гц, 4-CH), 4.59–4.77 (1H, м, 5-CH), 5.08 (2H, с, PhCH_2O), 6.97 (2H, д, J 8.5 Гц, аром. протоны), 7.29–7.45 (5H, м, аром. протоны, Ph), 7.59 (2H, д, J 8.5 Гц, аром. протоны).

4-(5-Пентил-2-изоксазолин-3-ил)фенол VII. Раствор 3,0 г изоксазолина VI гидрировали в присутствии 0,3 г 5%-ного палладия на угле в смеси 25 мл этилацетата и 15 мл тетрагидрофурана до окончания поглощения водорода. Реакционную смесь разбавляли водой, катализатор отфильтровывали. Продукт реакции дважды экстрагировали хлороформом. Объединенный органический слой промывали два раза насыщенным раствором хлорида натрия, сушили сульфатом натрия. Растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток перекристаллизовывали из толуола. Получили 1,7 г фенола VII. Выход 78,6%. Т. пл. $109,5-111^{\circ}\text{C}$ (толуол-этилацетат). ИК спектр (CHCl_3 , cm^{-1}): 3595, 3530–3080 (O–H), 3010 ($\text{C-H}_{\text{аром}}$), 2955, 2930, 2860 ($\text{C-H}_{\text{алкил}}$), 1605, 1515 ($\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$), 1270 (C–O). Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 0.89 (3H, т, J 6.5 Гц, CH_3), 1.19–1.87 (8H, м, CH_2 -группы), 2.95 (1H, дд, J_1 8.2 Гц, J_2 16.5 Гц, 4-CH), 3.37 (1H, дд, J_1 10.2 Гц, J_2 16.5 Гц, 4-CH), 4.59–4.79 (1H, м, 5-CH), 6.97 (2H, д, J 8.5 Гц, аром. протоны), 7.52 (2H, д, J 8.5 Гц, аром. протоны).

4-(5-Пентил-2-изоксазолин-3-ил)фениловый эфир 4-пентилоксибензойной кислоты IXa. К смеси 0.30 г 4-пентилоксибензойной кислоты VIIIa, 0.36 г фенола VII и 0.318 г дициклогексилкарбодиимида в 15 мл метиленхлорида добавляли каталитические количества *N*, *N*-диметиламинопиридина. Реакционную смесь перемешивали в течение 18 ч. Осадок отфильтровывали через слой оксида алюминия. Растворитель удаляли при пониженном давлении. Остаток хроматографировали на колонке с оксидом алюминия, элюируя смесью метиленхлорида с петролейным эфиром (3:2). Растворитель отогнали при пониженном давлении, остаток перекристаллизовывали из смеси метиленхлорид-петролейный эфир. Получили 0,427 г сложного эфира IXa. Выход 69,9%. Температуры фазовых переходов, $^{\circ}\text{C}$: *Cr* 137.5 *SmA* 146.5 *N* 160 *I*. ИК спектр (CHCl_3 , cm^{-1}): 3030, 3015 ($\text{C-H}_{\text{аром}}$), 2955, 2940, 2875, 2865 ($\text{C-H}_{\text{алкил}}$), 1730, 1225, 1010 (COOAr), 1605, 1515 ($\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$), 1170, 1075 (C–O). Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 0.91 (3H, т, J 7.0 Гц, CH_3), 0.95 (3H, т, J 7.0 Гц, CH_3), 1.27–1.93 (16H, м, CH_2 -группы), 2.97 (1H, дд, J_1 8.5 Гц, J_2 16.5 Гц, 4-CH), 3.39 (1H, дд, J_1 10.5 Гц, J_2 16.5 Гц, 4-CH), 4.03 (2H, т, J 6.5 Гц, OCH_2), 4.65–4.83 (1H, м, 5-CH), 6.97 (2H, д, J 8.5 Гц, аром. протоны), 7.23 (2H, д, J 8.5 Гц, аром. протоны), 7.71 (2H, д, J 8.5 Гц, аром. протоны), 8.13 (2H, д, J 8.5 Гц, аром. протоны).

Аналогичным образом получены сложные эфиры IXb–IXd.

4-(5-Пентил-2-изоксазолин-3-ил)фениловый эфир 4-нонилоксибензойной кислоты IXb. Выход 61,9%. Температуры фазовых переходов, $^{\circ}\text{C}$: *Cr* 118 *SmC* 154 *SmA* 162 *I*. ИК спектр (CHCl_3 , cm^{-1}): 3010 ($\text{C-H}_{\text{аром}}$), 2955, 2920, 2850 ($\text{C-H}_{\text{алкил}}$), 1720, 1245, 1065 (COOAr), 1600, 1505 ($\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$). Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 0.89 (3H, т, J 6.5 Гц, CH_3), 0.91 (3H, т, J 6.5 Гц, CH_3), 1.17–1.69 (20H, м, CH_2 -группы), 1.73–1.89 (2H, м, CH_2 -группа), 2.96 (1H, дд, J_1 8.5 Гц, J_2 16.5 Гц, 4-CH), 3.39 (1H, дд, J_1 10.5 Гц, J_2 16.5 Гц, 4-CH), 4.03 (2H, т, J 6.5 Гц, OCH_2), 4.66–4.81 (1H, м, 5-CH), 6.97 (2H, д, J 8.8 Гц, аром. протоны), 7.24 (2H, д, J 8.8 Гц, аром. протоны), 7.72 (2H, д, J 8.8 Гц, аром. протоны), 8.13 (2H, д, J 8.8 Гц, аром. протоны).

Спектр ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д., 100 МГц): 14.4(CH_3), 14.5(CH_3), 22.9, 23.1, 24.3, 25.6, 26.4, 29.5, 29.6, 29.8, 29.9, 32.0, 32.3, 35.4, 35.7(CH_2), 40.4(C-4), 68.8(OCH_2), 82.1 (C-5), 114.8, 122.5, 127.9, 128.1, 132.7, 152.7, 164.1($\text{C}_{\text{аром}}$), 156.1(C-3), 165.0 (COO).

4-(5-Пентил-2-изоксазолин-3-ил)фениловый эфир транс-4-пентилциклогексанкарбоновой кислоты IXc. Выход 75,5%. Температуры фазовых переходов, °C: *Cr* 124 *SmA* 155 *I*. ИК спектр (CHCl_3 , cm^{-1}): 3025, 3010 (C- $\text{H}_{\text{аром}}$), 2955, 2855 (C- $\text{H}_{\text{алкил}}$), 1740, 1165, 1120 (COOAr), 1600, 1505 (C = $\text{C}_{\text{аром}}$). Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 0.89 (3H, т, J 6.5 Гц, CH_3), 0.90 (3H, т, J 6.5 Гц, CH_3), 1.13–1.93 (21H, м, CH - и CH_2 -группы), 2.05–2.19 (2H, м, CH_2 -группа), 2.48 (1H, тт, J_1 3.5 Гц, J_2 12.5 Гц, CHCOOAr), 2.93 (1H, дд, J_1 8.5 Гц, J_2 16.5 Гц, 4-CH), 3.37 (1H, дд, J_1 10.5 Гц, J_2 16.5 Гц, 4-CH), 4.65–4.81 (1H, м, 5-CH), 7.09 (2H, д, J 8.8 Гц, аром. протоны), 7.66 (2H, д, J 8.8 Гц, аром. протоны).

4-(5-Пентил-2-изоксазолин-3-ил)фениловый эфир 3'-хлор-4'-децилбифенил-4-карбоновой кислоты IXd. Выход 54,9%. Температуры фазовых переходов, °C: *Cr* 89 *SmC* 149 *SmA* 222.5 *I*. ИК спектр (CHCl_3 , cm^{-1}): 3030, 3010 (C- $\text{H}_{\text{аром}}$), 2955, 2930, 2875, 2855 (C- $\text{H}_{\text{алкил}}$), 1730, 1260, 1070 (COOAr), 1600, 1500 (C = $\text{C}_{\text{аром}}$). Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 0.87 (3H, т, J 6.5 Гц, CH_3), 0.91 (3H, т, J 6.5 Гц, CH_3), 1.15–1.85 (26H, м, CH_2 -группы), 2.75 (2H, т, J 7.5 Гц, Ar- CH_2), 2.96 (1H, дд, J_1 8.5 Гц, J_2 16.5 Гц, 4-CH), 3.39 (1H, дд, J_1 10.5 Гц, J_2 16.5 Гц, 4-CH), 4.65–4.83 (1H, м, 5-CH), 7.23–7.34 (3H, м, аром. протоны), 7.43–7.48 (1H, м, аром. протон), 7.61–7.77 (5H, м, аром. протоны), 8.24 (2H, д, J 8.0 Гц, аром. протоны).

Литература

1. Nagashima Y., Ichihashi T., Noguchi K., Iwamoto M., Aoki Y., Nohira H. // *Liq. Cryst.* 1997. Vol. 23, N 4. P. 537–546.
2. Brettle R., Dunmur D. A., Marsón C. M., Pinol M., Toriyama K. // *Liq. Cryst.* 1993. Vol. 13. N 4. P. 515–529.
3. Friedman M. R., Toyne K. J., Goodby J. W., Hird M. // *Liq. Cryst.* 2001. Vol. 28, N 6. P. 901–912.
4. Безбородов В. С., Ковганко Н. Н., Лапаник В. И. // *Вестн. НАН Беларуси. Сер. хім. навук.* 2003. № 1. С. 48–52.
5. Минько А. А., Безбородов В. С., Ковганко Н. Н., Лапаник В. И. // *Вестн. БГУ. Сер. 1.* 2002. № 3. С. 44–50.
6. Безбородов В. С., Ковганко Н. Н., Лапаник В. И. // *Вестн. БГУ. Сер. 2.* 2003.
7. Kanemasa S., Matsuda H., Kamimura A., Kakinami T. // *Tetrahedron.* 2000. Vol. 56, N 8. P. 1057–1064.
8. Bergmann E. D., Sulzbacher M. // *J. Org. Chem.* 1951. Vol. 16. N 1. P. 84–89.

BEZBORODOV V. S., KAUHANKA M. M., LAPANIK V. I.

SYNTHESIS OF NEW DERIVATIVES OF 4-(5-ALKYL-2-ISOXAZOLIN-3-YL)PHENOL THAT POSSESS LIQUID CRYSTAL PROPERTIES

Summary

The synthetic approach to a new derivatives of 4-(5-alkyl-2-isoxazolin-3-yl)phenol that possess liquid crystalline properties is described. This method involved 1,3-dipolar cycloaddition of nitrile oxide V to heptene-1-ene following by debenzoylation to corresponding phenol VII. Further esterification with various acids gives desired compounds IXa-d with three or four cycles, one of which is 2-isoxazoline ring. The mesomorphic properties of these compounds are given.