

УДК 547.786 + 544.25

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

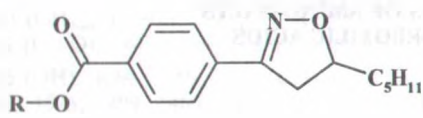
СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 4-(3-АЛКИЛ-2-ИЗОКСАЗОЛИН-5-ИЛ)ФЕНОЛА, ОБЛАДАЮЩИХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

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

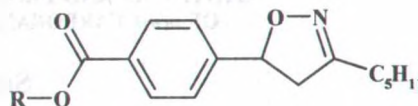
(Поступила в редакцию 29.10.2003)

Мезоморфные гетероциклические соединения образуют смектическую или нематическую фазы в широком температурном интервале, характеризуются высокими значениями диэлектрической анизотропии и являются эффективными компонентами жидкокристаллических композиций с низким пороговым напряжением и напряжением насыщения [1–3].

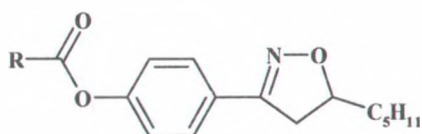
Ранее нами были получены некоторые 3,5-дизамещенные 2-изоксазолины I–III и изучены их жидкокристаллические свойства [4–6]. В развитие данных исследований представляло интерес синтезировать производные 4-(3-алкил-2-изоксазолин-5-ил)фенола IV, имеющие иное расположение арильного и алкильного заместителей в гетероциклическом фрагменте, и сравнить температуры фазовых переходов этих соединений и аналогичных производных 4-(5-алкил-2-изоксазолин-3-ил)фенола III [6].



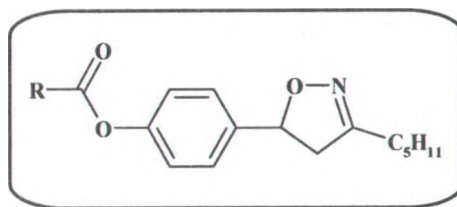
I Синтез см. [4]



II Синтез см. [5]



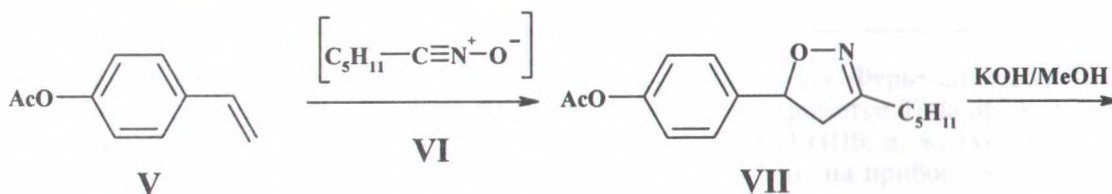
III Синтез см. [6]

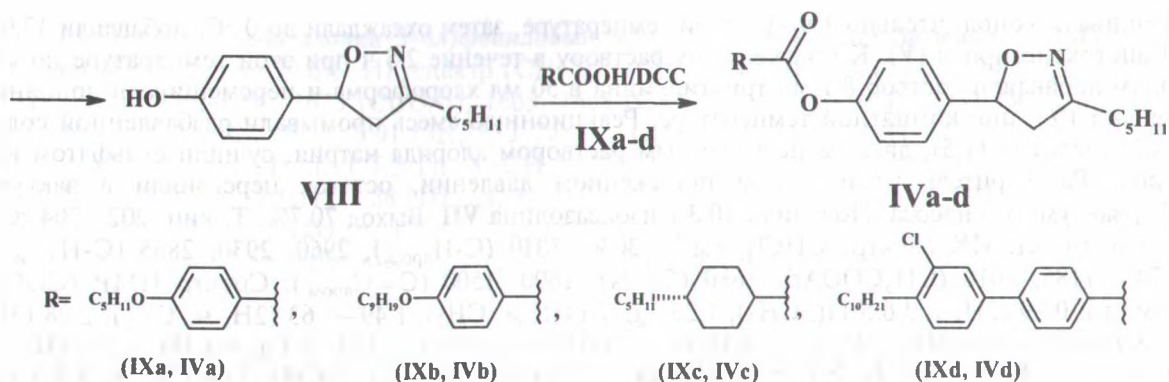


IV

Жидкокристаллические соединения IV получали согласно приведенной ниже схеме.

На первой стадии реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения нитрилоксида VI к 4-ацетоксистиrolу V синтезировали с выходом 71% 2-изоксазолин VII. Образование гетероцикла в данной реакции подтверждается наличием в спектре ПМР соединения VII трех дублетов дублета при 2.87, 3.35 и 5.53 м. д., принадлежащих протонам 4-CH₂- и 5-CH-групп соответственно.

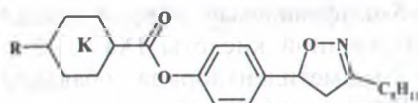




Последующим щелочным гидролизом ацетата **VII** в водном метаноле с выходом 93% получили фенол **VIII**. Присутствие характерных сигналов гетероцикла в спектре ПМР соединения свидетельствует о том, что в данных условиях 2-изоксазолиновый цикл не претерпевает никаких изменений. Соответствующие сложные эфиры **IVa-d** синтезировали этерификацией фенола **VIII** с карбоновыми кислотами **IXa-d** в присутствии *N, N'*-дициклогексилкарбодиимида. В ИК спектрах эфиров **IVa-d** присутствуют характерные полосы колебаний сложноэфирной группировки в областях 1720—1740, 1225—1260 и 1010—1070 см⁻¹. В спектрах ПМР данных веществ в дополнение к сигналам протонов исходного фенола **VIII** имеются сигналы, отвечающие протонам кислотной части сложного эфира.

Проведенные исследования жидкокристаллических свойств полученных соединений **IVa-d** показали, что все они, за исключением соединения **IVa**, мезоморфны.

Температуры фазовых переходов эфиров **IV a-d**



N	R	K	Температуры фазовых переходов, °С
IVa	C ₅ H ₁₁ O	B	<i>Kp</i> 79.5 <i>Иф</i>
IVb	C ₉ H ₁₉ O	B	<i>Kp</i> (60.7) <i>См А</i> 78.1 <i>Иф</i>
IVc	C ₅ H ₁₁	C	<i>Kp</i> (63.2) <i>См А</i> 85.4 <i>Иф</i>
IVd	C ₁₀ H ₂₁ C ₆ H ₅	B	<i>Kp</i> 67.3 <i>См В</i> 127.7 <i>Иф</i>

Примечание. *Kp* — кристаллическая фаза, *Иф* — изотропная фаза, *См А*, *В* — смектические фазы *А* и *В*. *В* — бензольное кольцо, *С* — циклогексановое кольцо.

При этом четырехкольчатое соединение **IVd** образует термотропную смектическую фазу *В*. Соединения **IVb** и **IVc** характеризуются наличием монотропной смектической фазы *А*. Следует отметить, что по сравнению с изомерами **IIIa-d** [6], отличающимися расположением заместителей в 2-изоксазолиновом цикле, соединения **IVa-d** имеют более низкие температуры образования жидкокристаллической фазы и температуры просветления. Данный факт можно объяснить наличием у эфиров **IIIa-d** сопряжения двойной С = N-связи и неподеленной пары атома кислорода 2-изоксазолинового цикла с ароматической системой. Узкий температурный интервал существования мезофазы соединений **IVa-d** обусловлен, по-видимому, отсутствием аналогичного сопряжения и сильным искажением стержнеобразной формы молекул.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Температуры плавления и фазовых переходов определены с помощью нагревательного столика, соединенного с поляризационным микроскопом. ИК спектры получены в растворе на приборе Specord 75 IR. Спектры ПМР растворов записаны на ЯМР-спектрометрах Tesla BS-567A (80 МГц) и Tesla BS-567 (100 МГц), внутренний стандарт ГМДСО.

5-(4-Ацетоксифенил)-3-пентил-2-изоксазолин (VII). К раствору 6.1 г оксима гексаналя в 50 мл хлороформа и 15 мл диметилформамида добавляли 2 капли пиридина и затем порциями в течение 1 ч 7.8 г *N*-хлорсукцинимид при температуре 15 °С. Реакционную смесь пере-

мешивали дополнительно 1 ч при этой температуре, затем охлаждали до 0 °С, добавляли 17.0 г 4-ацетоксистирила (V). К полученному раствору в течение 2.5 ч при этой температуре по каплям добавляли раствор 8.1 мл триэтиламина в 50 мл хлороформа и перемешивали дополнительно 10 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь промывали разбавленной соляной кислотой (1:5), дважды насыщенным раствором хлорида натрия, сушили сульфатом натрия. Растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток перегоняли в вакууме форвакуумного насоса. Получили 10.3 г изоксазолина VII. Выход 70.7%. Т. кип. 202–204 °С / 1 мм. рт. ст. ИК спектр (CHCl₃, см⁻¹): 3030, 3010 (C-H_{аром.}), 2960, 2930, 2865 (C-H_{алкил.}), 1745, 1185, 1010 (CH₃COOAr), 1680 (C=N), 1600, 1500 (C=C_{аром.}). Спектр ПМР (CDCl₃, δ м. д.): 0.89 (3H, т, J 6.5 Гц, CH₃), 1.23–1.37 (4H, м, CH₂), 1.49–1.63 (2H, м, CH₂), 2.28 (3H, с, CH₃CO), 2.35 (2H, т, J 7.5 Гц, CH₂), 2.87 (1H, дд, J₁ 8.0 Гц, J₂ 17.0 Гц, 4-CH), 3.35 (1H, дд, J₁ 10.5 Гц, J₂ 17.0 Гц, 4-CH), 5.53 (1H, дд, J₁ 8.0 Гц, J₂ 10.5 Гц, 5-CH), 7.06 (2H, д, J 8.8 Гц, аром. протоны), 7.33 (2H, д, J 8.8 Гц, аром. протоны).

4-(3-Пентил-2-изоксазолин-5-ил)фенол (VIII). Раствор 5.1 г ацетата VII и 1.6 г гидроксида калия нагревали с обратным холодильником в 30 мл 80%-го метанола в течение 1.5 ч. После охлаждения до комнатной температуры добавляли 15 мл разбавленной соляной кислоты (1:5). Выпавшее масло экстрагировали дважды хлороформом. Промывали насыщенным раствором хлорида натрия. Сушили сульфатом натрия. Растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток кристаллизовали из петролейного эфира. Получили 4.0 г фенола VIII. Выход 92.5%. Т. пл. 45–46 °С (петролейный эфир). ИК спектр (CHCl₃, см⁻¹): 3590, 3530–3065 (O-H), 3030, 3015 (C-H_{аром.}), 2960, 2935, 2865 (C-H_{алкил.}), 1680 (C=N), 1600, 1515 (C=C_{аром.}). Спектр ПМР (CDCl₃, δ м. д.): 0.87 (3H, т, J 6.5 Гц, CH₃), 1.23–1.35 (4H, м, CH₂), 1.47–1.63 (2H, м, CH₂), 2.37 (2H, т, J 7.5 Гц, CH₂), 2.90 (1H, дд, J₁ 8.5 Гц, J₂ 17.0 Гц, 4-CH), 3.31 (1H, дд, J₁ 10.5 Гц, J₂ 17.0 Гц, 4-CH), 5.47 (1H, дд, J₁ 8.5 Гц, J₂ 10.5 Гц, 5-CH), 6.83 (2H, д, J 8.8 Гц, аром. протоны), 7.15 (2H, д, J 8.8 Гц, аром. протоны).

4-(3-Пентил-2-изоксазолин-5-ил)фениловый эфир 4-пентилоксибензойной кислоты (IVa). К смеси 0.162 г 4-пентилоксибензойной кислоты IXa, 0.20 г фенола VIII и 0.195 г *N, N'*-дициклогексилкарбодиимида в 7 мл метиленхлорида добавляли каталитические количества 4-*N, N'*-диметиламинопиридина. Реакционную смесь перемешивали в течение 18 ч. Осадок отфильтровывали через слой оксида алюминия и промывали дополнительно метиленхлоридом. Растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток перекристаллизовывали из этанола. Получили 0.114 г сложного эфира IVa. Выход 34.6%. ИК спектр (CHCl₃, см⁻¹): 3030, 3015 (C-H_{аром.}), 2960, 2935, 2875, 2860 (C-H_{алкил.}), 1730, 1255, 1070 (COOAr), 1600, 1510 (C=C_{аром.}), 1165 (C-O). Спектр ПМР (CDCl₃, δ м. д.): 0.89 (3H, т, J 7.0 Гц, CH₃), 0.93 (3H, т, J 7.0 Гц, CH₃), 1.19–1.63 (12H, м, CH₂), 1.73–1.89 (2H, м, CH₂), 2.37 (2H, т, J 7.5 Гц, 3'-CH₂), 2.91 (1H, дд, J₁ 8.0 Гц, J₂ 17.0 Гц, 4-CH), 3.37 (1H, дд, J₁ 10.5 Гц, J₂ 17.0 Гц, 4-CH), 4.04 (2H, т, J 6.5 Гц, OCH₂), 5.57 (1H, дд, J₁ 8.0 Гц, J₂ 10.5 Гц, 5-CH), 6.97 (2H, д, J 9.0 Гц, аром. протоны), 7.19 (2H, д, J 9.0 Гц, аром. протоны), 7.38 (2H, д, J 9.0 Гц, аром. протоны), 8.13 (2H, д, J 9.0 Гц, аром. протоны).

Аналогичным образом получены сложные эфиры IVb-IVd.

4-(3-Пентил-2-изоксазолин-5-ил)фениловый эфир 4-нонилоксибензойной кислоты (IVb). Выход 67.4%. ИК спектр (CHCl₃, см⁻¹): 3030, 3010 (C-H_{аром.}), 2955, 2930, 2875, 2855 (C-H_{алкил.}), 1730, 1250, 1075 (COOAr), 1600, 1510 (C=C_{аром.}). Спектр ПМР (CDCl₃, δ м. д.): 0.89 (3H, т, J 7.0 Гц, CH₃), 0.90 (3H, т, J 7.0 Гц, CH₃), 1.21–1.64 (18H, м, CH₂), 1.73–1.89 (2H, м, CH₂), 2.37 (2H, т, J 7.5 Гц, 3'-CH₂), 2.89 (1H, дд, J₁ 8.0 Гц, J₂ 17.0 Гц, 4-CH), 3.37 (1H, дд, J₁ 10.5 Гц, J₂ 17.0 Гц, 4-CH), 4.04 (2H, т, J 6.5 Гц, OCH₂), 5.55 (1H, дд, J₁ 8.0 Гц, J₂ 10.5 Гц, 5-CH), 6.95 (2H, д, J 8.8 Гц, аром. протоны), 7.18 (2H, д, J 8.8 Гц, аром. протоны), 7.38 (2H, д, J 8.8 Гц, аром. протоны), 8.12 (2H, д, J 8.8 Гц, аром. протоны).

4-(3-Пентил-2-изоксазолин-5-ил)фениловый эфир *транс*-4-пентилциклогексанкарбоновой кислоты (IVc). Выход 61.2%. ИК спектр (CHCl₃, см⁻¹): 3030, 3015 (C-H_{аром.}), 2960, 2935, 2865 (C-H_{алкил.}), 1745 (COOAr), 1605, 1505 (C=C_{аром.}). Спектр ПМР (CDCl₃, δ м. д.): 0.89 (6H, т, J 6.5 Гц, CH₃), 1.14–1.37 (15H, м, CH- и CH₂), 1.43–1.65 (4H, м, CH₂), 1.79–1.93 (2H, м, CH₂), 2.05–2.17 (2H, м, CH₂), 2.36 (2H, д, J 7.5 Гц, 3'-CH₂), 2.47 (1H, тт, J₁ 3.5 Гц, J₂ 12.5 Гц, CHCOOAr), 2.87 (1H, дд, J₁ 8.0 Гц, J₂ 17.0 Гц, 4-CH), 3.34 (1H, дд, J₁ 10.5 Гц, J₂ 17.0 Гц, 4-CH), 5.53 (1H, дд, J₁ 8.0 Гц, J₂ 10.5 Гц, 5-CH), 7.03 (2H, д, J 8.8 Гц, аром. протоны), 7.32 (2H, д, J 8.8 Гц, аром. протоны).

4-(3-Пентил-2-изоксазолин-5-ил)фениловый эфир 3'-хлор-4'-децилбифенил-4-карбоновой кислоты (IVd). Выход 70.6%. ИК спектр (CHCl_3 , cm^{-1}): 3030, 3010 ($\text{C-H}_{\text{аром.}}$), 2955, 2925, 2855 ($\text{C-H}_{\text{алкил.}}$), 1730, 1260, 1075 (COOAr), 1605, 1505 ($\text{C=C}_{\text{аром.}}$). Спектр ПМР (CDCl_3 , δ м. д.): 0.88 (3H, т, J 7.0 Гц, CH_3), 0.91 (3H, т, J 7.0 Гц, CH_3), 1.20–1.43 (18H, м, CH_2), 1.53–1.71 (4H, м, CH_2), 2.38 (2H, т, J 7.5 Гц, 3'- CH_2), 2.75 (2H, т, J 7.5 Гц, Ar- CH_2), 2.91 (1H, дд, J_1 8.0 Гц, J_2 17.0 Гц, 4-CH), 3.38 (1H, дд, J_1 10.5 Гц, J_2 17.0 Гц, 4-CH), 5.58 (1H, дд, J_1 8.0 Гц, J_2 10.5 Гц, 5-CH), 7.22 (2H, д, J 8.5 Гц, аром. протоны), 7.28–7.51 (5H, м, аром. протоны), 7.61–7.75 (2H, м, аром. протоны), 8.23 (2H, д, J 8.5 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., Marson C. M., Pinol M., Toriyama K. // *Liq. Cryst.* 1993. Vol. 13, N 4. P. 515–529.
3. Friedman M. R., Тоуне 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. // *Весті НАН Беларусі. 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. // *Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук.* 2003. № 3. С. 76–79.

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

SYNTHESIS OF NEW DERIVATES OF 4-(3-ALKYL-2-ISOXAZOLIN-5-YL)PHENOL POSSESSED LIQUID-CRYSTALLINE PROPERTIES

Summary

Synthesis of new derivatives of 4-(3-alkyl-2-isoxazolin-5-yl)phenol possessed liquid-crystalline properties has been described. This method involve 1,3-dipolar connection of nitrile oxide VI to 4-acetoxystyrene with following alkaline hydrolysis to corresponding phenol VIII. Further esterification with various acids gives desired compounds IV a-d having three or four cycles, one of which being 2-isoxazoline ring. The mesomorphic properties of obtained compounds have been presented.