

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
«ИНСТИТУТ БИООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ»**

УДК 547.786

**КОВГАНКО Владимир Николаевич**

**СИНТЕЗ НОВЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ТРАНСФОРМАЦИИ 2-ИЗОКСАЗОЛИНОВ**

02.00.03 – Органическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Минск – 2006

Диссертация выполнена в лаборатории оптики конденсированных сред Научно-исследовательского учреждения "Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко" Белорусского государственного университета

**Научный руководитель:** \_\_\_\_\_

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук  
**Кисель Михаил Александрович,**  
ГНУ "Институт биоорганической химии" НАН Беларуси, лаборатория химии липидов;

кандидат химических наук  
**Жаврид Александр Степанович,**  
ГНУ "Институт химии новых материалов НАН Беларуси", лаборатория нефтехимии;

**Оппонирующая организация:** ГНУ "Институт физико-органической химии НАН Беларуси".

Защита диссертации состоится «15» июня 2006 г. в 10<sup>00</sup> часов на заседании Совета по защите диссертаций Д01.21.01 при ГНУ "Институт биоорганической химии" НАН Беларуси по адресу: 220141, г. Минск, ул. акад. Купревича, 5/2; тел. (017) 263-72-73.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГНУ "Институт биоорганической химии" НАН Беларуси.

Автореферат разослан «   » \_\_\_\_\_ 2006 г.

Ученый секретарь  
Совета по защите диссертаций  
доктор медицинских наук, профессор

Н.В. Пивень

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

*Актуальность темы диссертации.* Разработка эффективных методов получения новых органических соединений, обладающих заданными свойствами, является важной задачей современной органической химии. К числу таких веществ относятся жидкие кристаллы, научное и практическое значение которых трудно переоценить. В частности, большое практическое значение жидких кристаллов обусловлено наличием у них ряда уникальных физических свойств, позволяющих использовать эти вещества в различных отраслях техники, в том числе, для создания современных электронных устройств отображения информации. В качестве таких жидкокристаллических веществ интерес представляют различные соединения, которые можно получать в результате химических трансформаций 2-изоксазолинов. Это обусловлено, во первых, доступностью 2-изоксазолинов из простых предшественников в результате реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения нитрилоксидов к алкенам и, во-вторых, большими возможностями их целенаправленных химических превращений в разнообразные полифункциональные соединения. Реализация этой задачи позволяет сделать доступными для всестороннего изучения и возможного практического применения большую группу новых органических соединений ряда жидких кристаллов. Примечательно, что получение этих веществ какими-либо альтернативными методами либо затруднено, либо принципиально невозможно.

*Связь работы с крупными научными программами, темами.* Работа выполнена как плановая в рамках ОНТП "Получение, изучение физико-химических свойств и создание новых жидкокристаллических материалов для современных устройств отображения информации" (2003-2005 гг.) и научного гранта Белорусского республиканского Фонда фундаментальных исследований № Х04М-118 "Синтез новых жидкокристаллических соединений на основе продуктов трансформации 2-изоксазолинов" (2004-2006 гг., № госрегистрации 20044085).

*Цель и задачи исследования.* Основная цель настоящего исследования заключается в разработке эффективных методов получения новых жидкокристаллических соединений на основе 2-изоксазолинов, изоксазолов, пиразолов и продуктов их трансформаций. Ее достижение обеспечит доступность этих веществ для изучения мезоморфных свойств и принципиальных возможностей практического применения.

Для реализации поставленной цели в рамках диссертационной работы предполагалось решение следующих задач:

♦ разработать удобные методы получения на основе замещенных 2-изоксазолинов новых  $\beta$ -гидроксикетонов и  $\alpha,\beta$ -непредельных кетонов, пригод-

ных для дальнейшего синтеза жидких кристаллов с функционально модифицированной боковой цепью,

◆ получить на основе продуктов раскрытия 2-изоксазолинов новые жидкокристаллические соединения с функциональными группировками в боковой цепи,

◆ с использованием продуктов трансформаций 2-изоксазолинов синтезировать новые мезоморфные 3-арил-5-алкилизоксазолы и 3-арил-5-алкилпиразолы,

◆ получить новые металломезогены на основе енаминокетонов,

◆ изучить мезоморфные свойства синтезированных соединений с различными функциональными группами в боковой цепи, 3-арил-5-алкилизоксазолов, 3-арил-5-алкилпиразолов и металломезогенов на основе енаминокетонов.

*Объект и предмет исследования.* Объектами настоящего исследования являются: а) 3-(4-оксизамещенные фенил)-5-амил(или циано)-2-изоксазолины и полученные на их основе  $\beta$ -гидроксикетоны и  $\alpha,\beta$ -непредельные кетоны; б) мезогенные соединения, содержащие в боковой цепи  $\beta$ -гидроксикетонную,  $\alpha,\beta$ -еноновую,  $\beta$ -хлоркетонную, енаминокетонную, 1,3-диольную, гидроксильную группировки или атом хлора в боковой цепи; в) 3-арил-5-алкилизоксазолы и 3-арил-5-алкилпиразолы; г) металломезогены на основе замещенных 3-аминопроп-2-ен-1-онов. Основным предметом исследования являются методы получения указанных выше соединений.

*Методология и методы проведенного исследования.* При выполнении диссертационной работы использовались современные методы органической химии. Проведение реакций, разделение и очистка продуктов осуществлялись в соответствии с общими методами техники проведения эксперимента в современной органической химии. Строение полученных веществ устанавливалось по совокупности данных физико-химических методов исследования: ИК, УФ, ПМР спектроскопии. Мезоморфные свойства определялись методом поляризационной оптической микроскопии.

*Научная новизна и значимость полученных результатов:*

- Впервые установлено, что при действии никеля Ренея и муравьиной кислоты на 3-арил-5-алкил-2-изоксазолины, имеющие в *para*-положении арила кислородсодержащие заместители, в зависимости от условий реакции происходит раскрытие гетероцикла с образованием соответствующих  $\beta$ -гидроксикетонов и/или  $\alpha,\beta$ -непредельных кетонов.
- На основе синтезированных  $\beta$ -гидроксикетонов и  $\alpha,\beta$ -непредельных кетонов разработаны удобные методы получения ряда новых жидкокристаллических веществ, содержащих разнообразные функциональные группировки в боковой цепи.

- Разработаны удобные методы синтеза новых жидкокристаллических веществ ряда 3-арил-5-алкилизоксазолов и 3-арил-5-алкилпиразолов, включающие в качестве ключевой стадии трансформацию 2-изоксазолинов в соответствующие изоксазолы.
- Разработаны методы синтеза новых комплексных соединений меди и никеля, содержащих в качестве лигандов  $\beta$ -енаминокетоны, полученные из соответствующих 2-изоксазолинов и проявляющих свойства металломезогенов.

*Практическая значимость полученных результатов* состоит в получении на основе продуктов химических трансформаций доступных 2-изоксазолинов большого числа новых органических соединений, структурно близких типичным жидким кристаллам. В результате изучения мезоморфных свойств среди синтезированных соединений обнаружены вещества, образующие нематическую или смектическую фазу в достаточно широком интервале температур. Указанные соединения являются перспективными в качестве компонентов практически значимых жидкокристаллических композиций, предназначенных для электрооптических устройств отображения информации.

*Основные положения диссертации, выносимые на защиту:*

■ Экспериментальные результаты по изучению взаимодействия 3-арил-5-алкил-2-изоксазолинов, имеющих в *para*-положении арила кислородсодержащие заместители, с никелем Ренея и муравьиной кислотой, приводящего в зависимости от условий реакции к  $\beta$ -гидроксикетонам и/или  $\alpha,\beta$ -непредельным кетонам – удобным промежуточным веществам в синтезе новых жидкокристаллических соединений.

■ Методы синтеза новых жидкокристаллических соединений, содержащих различные функциональные группировки в боковой цепи с использованием в качестве ключевых промежуточных веществ  $\beta$ -гидроксикетонов и  $\alpha,\beta$ -непредельных кетонов, получаемых в результате реакций раскрытия гетероцикла в соответствующих 2-изоксазолинах.

■ Методы синтеза новых жидкокристаллических веществ ряда 3-арил-5-алкилизоксазолов и 3-арил-5-алкилпиразолов, использующие в качестве одной из ключевых стадий превращение 2-изоксазолинов в соответствующие изоксазолы.

■ Методы синтеза новых комплексных соединений меди и никеля, проявляющих свойства металломезогенов и содержащих в качестве хелатирующих лигандов  $\beta$ -енаминокетоны, полученные химической трансформацией соответствующих 2-изоксазолинов.

*Личный вклад соискателя* состоит в осуществлении экспериментальной работы по синтезу, выделению и доказательству строения полученных соедине-

ний. Выбор объекта исследования, планирование некоторых экспериментов, интерпретация полученных результатов и подготовка материалов к печати на начальном этапе исследования осуществлялись совместно с д.х.н. В.С.Безбородовым. Измерение и обсуждение мезоморфных свойств синтезированных соединений осуществлено автором совместно с сотрудником лаборатории оптики конденсированных сред НИИ ПФП к.х.н. Н.Н.Ковганко. Результаты опубликованы в совместных работах.

*Апробация результатов диссертации:* Часть результатов, представленных в работе, доложена на международной конференции молодых ученых "Молодежь в науке 2004" (Минск, 2004) и школе-семинаре молодых ученых и специалистов "Современные проблемы физики" (Минск, 2004). Диссертация доложена и обсуждена на научном семинаре лаборатории оптики конденсированных сред Института прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко БГУ.

*Опубликованность результатов.* Основные результаты диссертации представлены в 8 статьях и 4 тезисах докладов. Общий объем опубликованных материалов составляет 84 страницы.

*Структура и объем диссертации.* Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, обзора литературы (глава 1), посвященного применению 2-изоксазолинов, изоксазолов, пиразолов и продуктов их химических превращений в синтезе жидких кристаллов, обсуждения результатов собственных исследований (глава 2), экспериментальной части (глава 3), заключения, списка использованных источников и списка публикаций автора, содержащих основные научные результаты диссертации. Работа изложена на 128 страницах машинописного текста, содержит 74 схемы, 1 таблицу; список использованных источников включает 216 наименований, список публикаций автора, содержащих основные научные результаты диссертации, включает 12 наименований.

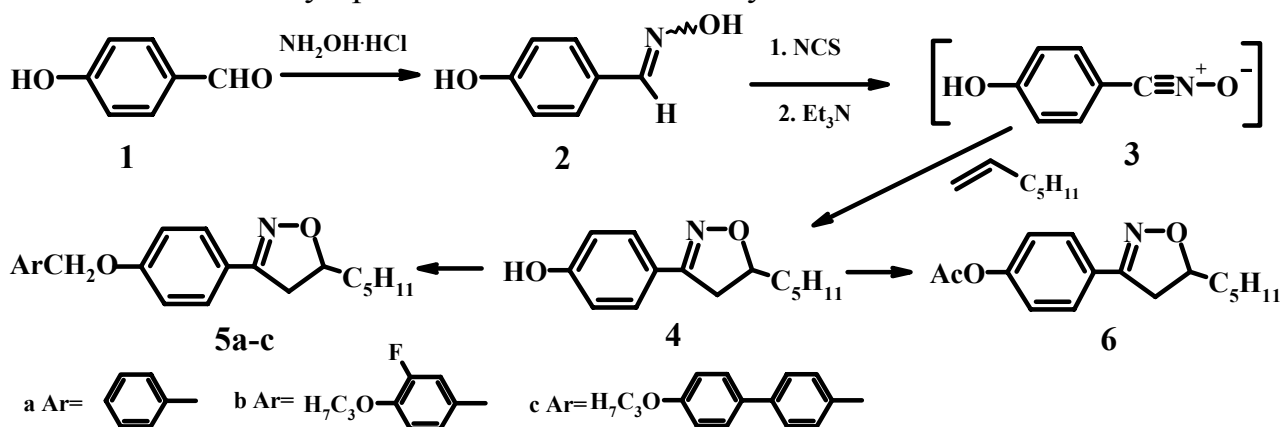
## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **Синтез новых жидкокристаллических веществ на основе продуктов раскрытия 2-изоксазолинов [1-4, 6, 10-12]**

Процессы химических трансформаций 2-изоксазолинов для получения новых жидких кристаллов целесообразнее всего использовать, в основном, двумя путями. Первый заключается в синтезе жидкокристаллических веществ, содержащих боковые цепи с разнообразными функциональными группировками. Второй путь связан с применением трансформаций 2-изоксазолинов для синтеза новых жидкокристаллических соединений с такими азотсодержащими пятичленными гетероциклами, как изоксазольный или пиразольный.

Реализация первого пути на начальном этапе предполагает получение подходящих 2-изоксазолинов и изучение их реакционной способности в реакциях раскрытия гетероцикла. В качестве объектов исследования выбраны синтезированные ранее 5-амил- и 5-циано-3-(4-гидроксифенил)-2-изоксазолины **4** и **7**, а также некоторые их производные по фенольной гидроксигруппе – бензиловые эфиры **5a-c**, **10a,b**, **12a,b**, и ацетат **6**.

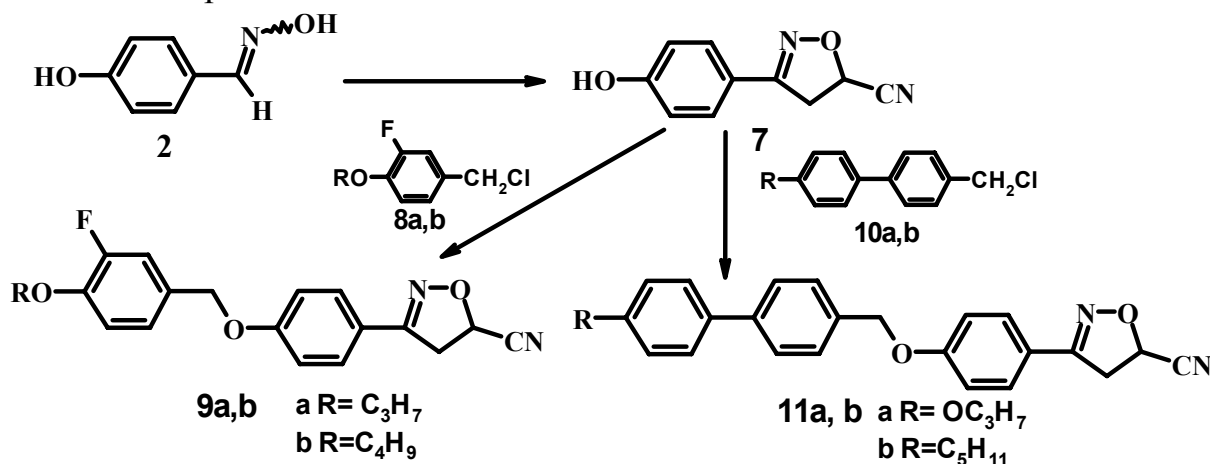
Синтез соединения **4** осуществлен превращением исходного 4-гидроксибензальдегида **1** в оксим **2**, из которого затем при последовательном действии *N*-хлорсукцинимидом (NCS) и триэтиламина получается соответствующий нитрилоксид **3**. Дальнейшее 1,3-диполярное циклоприсоединение данного нитрилоксида к 1-гептену приводит к 2-изоксазолину **4**.



Синтез бензилового эфира **5a** с выходом 79% осуществлен реакцией соединения **4** с бензилхлоридом в присутствии карбоната калия. Исходя из фенола **4**, с выходами 93% и 75% также синтезированы бензиловые эфиры **5b,c**. В данном случае при бензилировании фенола **4** кроме карбоната калия в реакционную смесь добавляли иодид натрия. Это позволило в целом сократить продолжительность реакции и уменьшить количества побочных продуктов по сравнению с получением эфира **5a**. В свою очередь, ацетат **6** получен с выходом 87% при взаимодействии фенола **4** с ацетилхлоридом в присутствии пиридина.

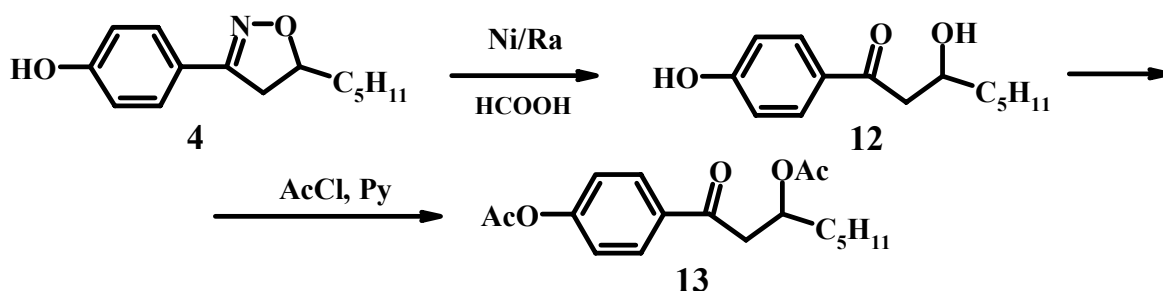
Для синтеза необходимых 5-циано-2-изоксазолинов из оксима **2** последовательным взаимодействием с *N*-хлорсукцинимидом и триэтиламином получен соответствующий нитрилоксид. Дальнейшая реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения данного нитрилоксида к акрилонитрилу привела к целевому 2-изоксазолину **7**. При взаимодействии фенола **7** с бензилхлоридами **8a,b** в присутствии карбоната калия и иодида натрия с выходами 87% и 75% синтезированы соответствующие трехкольчатые соединения **9a,b**. Аналогичным образом при реакции вещества **7** с бензилхлоридами **10a,b** с выходами 75% и 85% получены четырехкольчатые соединения **11a,b**. Использование для реакции бензилирования соединений **4** и **7** замещенных бензилхлоридов позволило получить

новые мезогенные соединения с мостиковой метиленоксидной группой, которые относятся к рядам 5-алкил- и 5-циано-2-изоксазолинов соответственно.



Наиболее удобные методы трансформации 2-изоксазолинов в карбонильные соединения связаны с использованием никеля Ренея либо в качестве катализатора гидрирования, либо непосредственно в качестве восстановителя. Именно эти методы нами и предполагалось использовать, в первую очередь, для изучения процессов раскрытия гетероцикла в соединениях **4-7**, **9**, **11**.

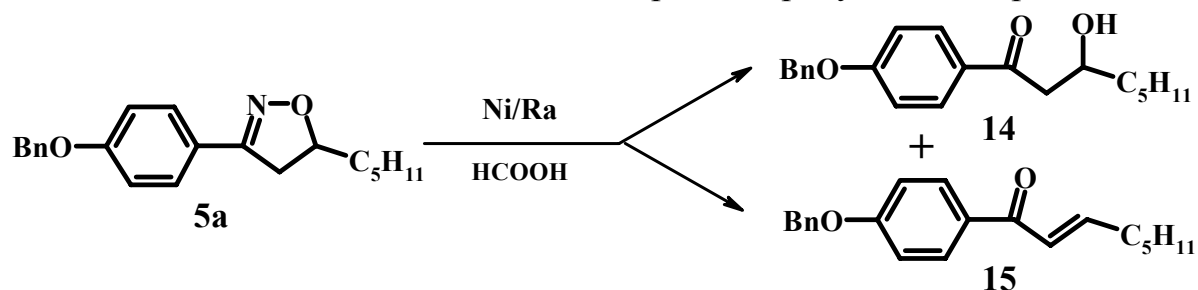
Установлено, что при действии на соединение **4** никеля Ренея и соляной кислоты наблюдается не только легкое раскрытие гетероцикла, но и дальнейшее разложение продуктов раскрытия с образованием большого числа побочных веществ. Образование сложной смеси продуктов происходит и при реакции 2-изоксазолина **4** с цинком в уксусной кислоте. Такие результаты можно объяснить высокой реакционной способностью в указанных условиях как соединения **4**, так и полученных из него продуктов раскрытия гетероцикла. Поэтому для осуществления препаративного раскрытия гетероцикла в веществе **4** необходимо использовать более мягкие восстановители.



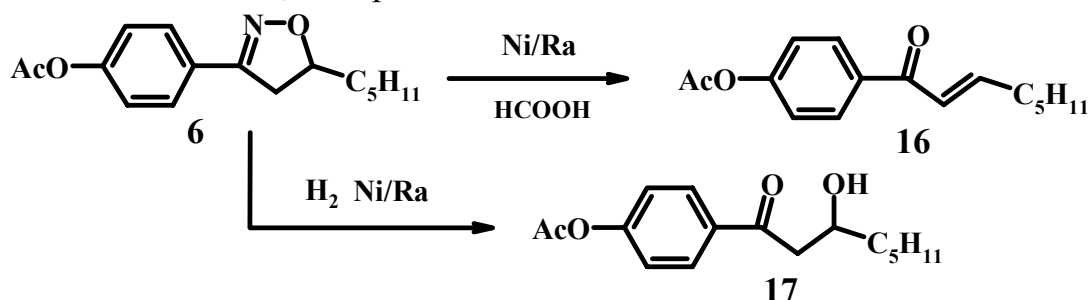
К таким восстановителям относятся, в частности, моноформат гидразина в присутствии никеля Ренея и никель Ренея в муравьиной кислоте, которые применены недавно для восстановления алифатических и ароматических нитросоединений до соответствующих аминов. В то же время, до начала нашей работы данные восстановительные системы для трансформации замещенных 2-изоксазолинов ранее не использовались.



Установлено, что при действии моноформиата гидразина на фенолоизоксазолин **4** в присутствии никеля Ренея реакция не протекает вовсе. В то же время, взаимодействие соединения **4** с водной муравьиной кислотой в присутствии никеля Ренея протекает достаточно гладко уже при комнатной температуре. При этом с выходом более 70% получен  $\beta$ -гидроксикетон **12**. Также установлено, что при использовании в данной системе диоксана в качестве соразтворителя, раскрытие гетероцикла в молекуле соединения **4** не происходит. Вероятнее всего, такое разбавление приводит к замедлению взаимодействия никеля Ренея с кислотой, что, в свою очередь, важно для раскрытия гетероцикла. Строение соединения **12** доказано по данным спектров. Дополнительным подтверждением наличия в молекуле соединения **12** как фенольной, так и спиртовой OH групп служит образование соответствующего диацетатного производного **13** при взаимодействии с избытком ацетилхлорида в присутствии пиридина.



Процесс раскрытия 2-изоксазолинового цикла в бензиловых производных **5** нами изучен на примере наиболее растворимого соединения **5a**. Так как данное соединение не растворяется в водной муравьиной кислоте при комнатной температуре, процесс раскрытия гетероцикла в 2-изоксазолине **5a** осуществлялся при нагревании до 70°C. В таких условиях соответствующий  $\beta$ -гидроксикетон **14** получен с выходом только 9%, а основным продуктом реакции является  $\alpha,\beta$ -непредельный кетон **15**, который выделен с выходом 86%.

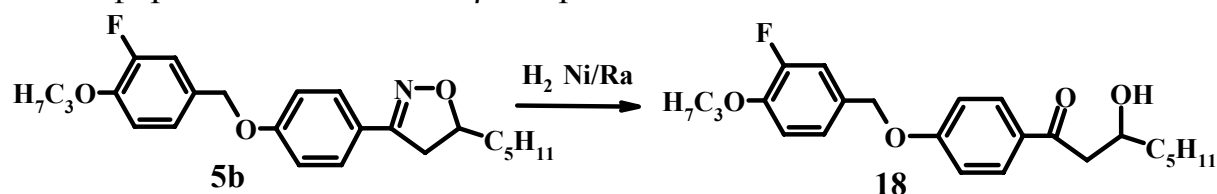


При попытке осуществить раскрытие гетероцикла в 2-изоксазолине **6** никелем Ренея в муравьиной кислоте, обнаружено, что реакция не протекает при комнатной температуре. Поэтому в данном случае реакцию также осуществляли при нагревании до 70°C. В данном случае происходит образование сложной смеси продуктов, из которой с выходом 34% выделен только  $\alpha,\beta$ -енон **16**.

Исследования по раскрытию 5-амил-2-изоксазолинов каталитическим гидрированием начаты с восстановления соединения **4** со свободной фенольной

гидроксигруппой. При этом установлено, что при гидрировании 2-изоксазолина **4** над никелем Ренея в присутствии борной кислоты происходит образование  $\beta$ -гидроксикетона **12**, выделенного с выходом 76%.

Гидрирование бензильных производных фенола **4** изучено на примере соединений **5b,c**. Установлено, что при гидрировании эфиров **5b,c** над никелем Ренея в присутствии борной кислоты также происходит раскрытие гетероцикла. Однако в данном случае реакция протекает медленнее, чем в случае 2-изоксазолина **4**. Кроме того, для завершения гидрирования необходимо добавлять свежие порции катализатора. Существенно и то, что к моменту окончания процесса наблюдалось образование смеси веществ, из которой в случае соединения **5c** выделить целевой  $\beta$ -гидроксикетон в чистом виде не удалось. При гидрогенолизе эфира **5b** необходимый  $\beta$ -гидроксикетон **18** выделен с выходом 55%.



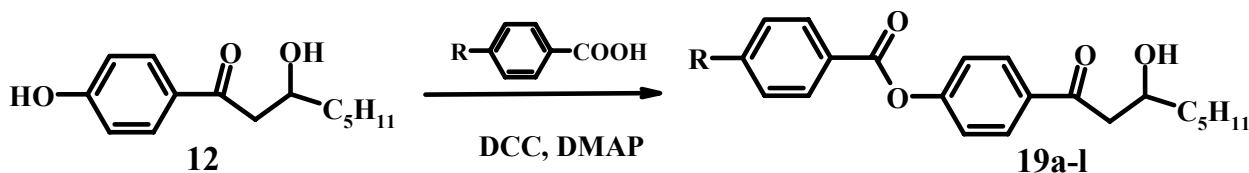
Гидрированием ацетата **6** над никелем Ренея в присутствии борной кислоты синтезирован  $\beta$ -гидроксикетон **17**, выделенный с выходом 57%. В данном случае также реакция протекает медленнее, чем в случае фенолоизоксазолина **4**.

Раскрытие гетероцикла в 5-циано-2-изоксазолинах **7, 9, 11** осуществлено в результате их каталитического гидрирования над никелем Ренея в присутствии борной или уксусной кислот. Однако все попытки выделить продукты данных реакций оказались неудачными. Это обусловлено тем, что в процессе реакций, как правило, происходит осмоление реакционной смеси, при этом образуются трудноразделимые смеси продуктов. Вероятнее всего, это связано с высокой реакционной способностью указанных веществ, которая обусловлена наличием в их молекулах электроноакцепторной 5-цианогруппы. Поэтому сделать реакцию раскрытия гетероцикла в замещенных 2-изоксазолинах **7, 9, 11** препаративной не удастся даже в мягких условиях каталитического гидрирования.

Таким образом, в результате проведенных экспериментов установлено, что для раскрытия гетероцикла в замещенных 3-арил-5-амил-2-изоксазолинах **4-6** может быть использован никель Ренея в муравьиной кислоте или гидрирование над никелем Ренея в присутствии борной кислоты. Это делает возможным применение данных веществ в качестве исходных для получения жидких кристаллов с различными функциональными группировками в боковой цепи.

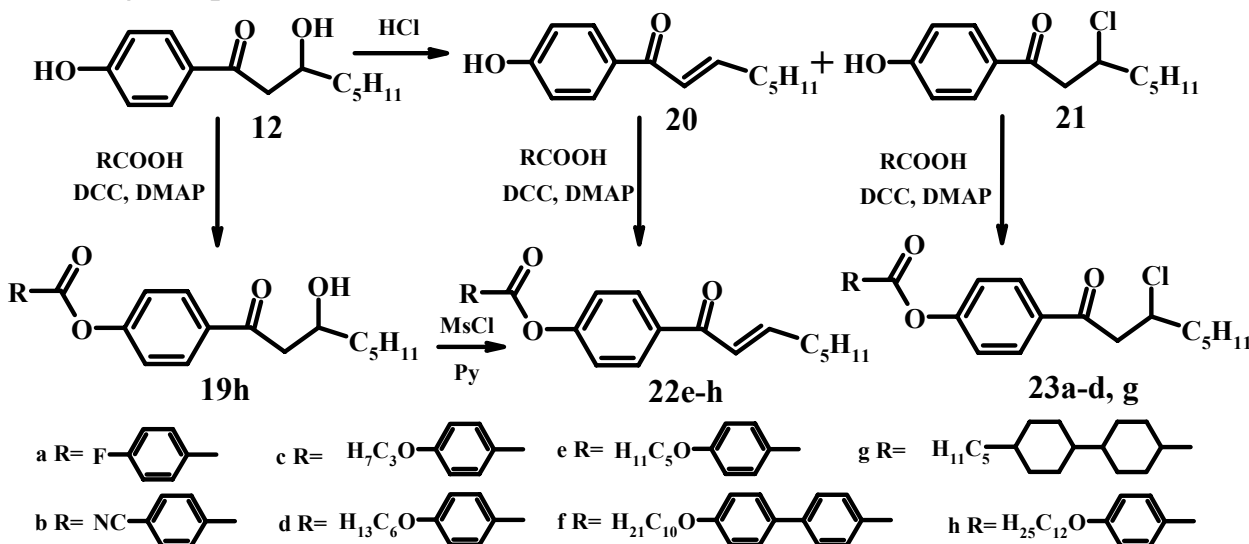
Далее с использованием некоторых полученных продуктов раскрытия 2-изоксазолинов предпринят синтез новых жидкокристаллических соединений, содержащих в боковой цепи  $\beta$ -гидроксикетонный фрагмент. При этом наиболее подходящим для получения целевых соединений указанного строения пред-

ставляется фенол **12**. Создание жесткой полициклической центральной части в данном случае можно осуществить, например, этерификацией соединения **12** по фенольной группе замещенными бензойными кислотами. Нами установлено, что для региоселективного синтеза замещенных бензоатов **19a-l** лучше всего использовать взаимодействие соединения **12** с небольшим избытком соответствующих бензойных кислот в присутствии двух эквивалентов *N,N'*-дициклогексилкарбодиимида (DCC) и каталитических количеств 4-(*N,N*-диметиламино)пиридина (DMAP). В результате данной реакции целевые жидкокристаллические эфиры **19a-l** получены с выходами 65-93%.



a R= C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O, b R= C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O, c R= C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>O, d R= C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O, e R= C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>O, f R= C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O,  
g R= C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>O, h R= C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>O, i R= C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>O, j R= C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, k R= F, l R= CN.

Цель дальнейшей работы заключалась в синтезе новых жидкокристаллических веществ, содержащих в боковой цепи  $\alpha,\beta$ -непредельную кетогруппировку. Для этого, в принципе, также возможно использование соединения **12** со свободной фенольной группой. Поэтому были изучены различные методы дегидратации  $\beta$ -гидроксикетона **12** под действием как оснований, так и кислот.

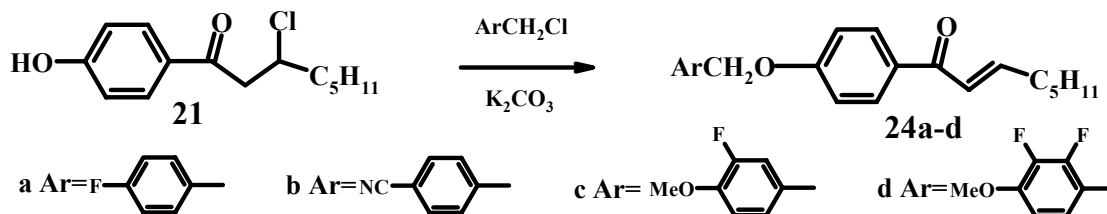


Вначале элиминирование воды в  $\beta$ -гидроксикетоне **12** попытались осуществить в щелочных условиях. Так, кипячением в 2-пропанол с избытком триэтиламина целевой  $\alpha,\beta$ -непредельный кетон **20** получен с выходом только 15%. Основным веществом, выделенным из реакционной смеси, является непрореагировавший  $\beta$ -гидроксикетон **12**. При кипячении раствора соединения **12** в толуоле в присутствии щелочного оксида алюминия енон **20** выделен с выходом 20%. Гораздо лучшие результаты получены нами при дегидратации соединения **12** в присутствии кислотных катализаторов. В частности, при взаимодействии

соединения **12** с концентрированной соляной кислотой образуются два продукта примерно в равных количествах, которым по данным спектров приписано строение  $\alpha,\beta$ -непредельного кетона **20** и  $\beta$ -хлоркетона **21**. При увеличении продолжительности реакции  $\beta$ -гидроксикетона **12** с соляной кислотой в основном образуется только  $\beta$ -хлоркетон **21**, выделенный нами с выходом 70%. В свою очередь, при использовании на стадии дегидратации хлорной кислоты из  $\beta$ -гидроксикетона **12**  $\alpha,\beta$ -непредельный кетон **20** получен с выходом 65%.

Таким образом, исходя из  $\beta$ -гидроксикетона **12** возможен синтез не только енона **20**, но и  $\beta$ -хлоркетона **21**. Эти вещества использованы для получения жидкокристаллических соединений с  $\alpha,\beta$ -еноновой и  $\beta$ -хлоркетонной группировками в боковой цепи. Так, взаимодействием фенола **20** с замещенными карбоновыми кислотами в присутствии *N,N'*-дициклогексилкарбодиимида и каталитических количеств 4-(*N,N*-диметиламино)пиридина с выходами 60-90% получены сложные эфиры **22e-g**. Аналогичным образом из соединения **21** с выходами 70-80% синтезированы сложные эфиры **23a-d,g**.

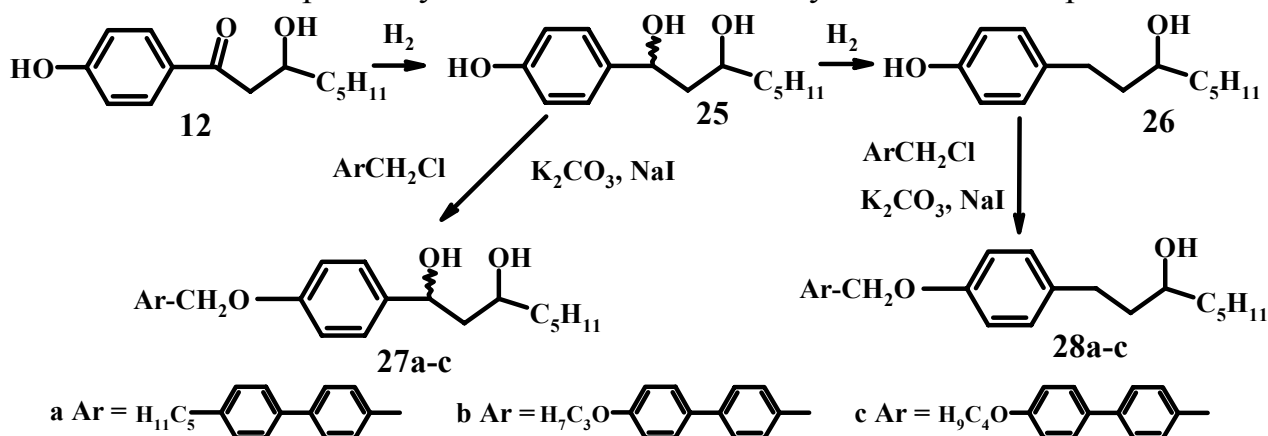
Синтез сложных эфиров типа **22** также осуществлен альтернативным методом. Его суть заключается в обратном порядке стадий этерификации и дегидратации. Реакцией соединения **12** с 4-додецилоксибензойной кислотой получен сложный эфир **19h**. Далее взаимодействием бензоата **19h** с метансульфохлоридом в пиридине с выходом около 60% синтезирован сложный эфир **22h**.



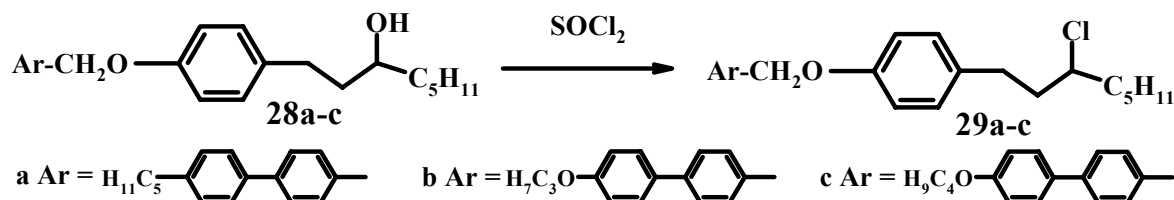
С целью получения жидких кристаллов с мостиковой метиленоксидной группой в циклической части и  $\beta$ -хлоркетонной группировкой в боковой цепи также изучено взаимодействие фенола **21** с различными бензилхлоридами. Так, установлено, что при реакции соединения **21** с замещенными бензилхлоридами в присутствии карбоната калия происходит образование бензиловых эфиров **24a-d**, которые получены с выходами 50-80%. Однако при этом в процессе реакции происходит элиминирование хлороводорода и образование двойной связи. Поэтому, бензилирование фенола **21** может быть использовано для получения мезогенных бензиловых эфиров с  $\alpha,\beta$ -непредельной кетонной группой в боковой цепи.

Далее нами изучена возможность применения  $\beta$ -гидроксикетонов типа **12** для получения жидких кристаллов, содержащих в боковых цепях гидроксильные группы либо 1,3-диольную группировку. Указанные вещества представляют интерес в качестве компонентов жидкокристаллических смесей для ферро-

электрических дисплеев, а также являются важными промежуточными продуктами при получении галогенсодержащих жидких кристаллов. Для синтеза целевых жидких кристаллов с гидроксильными группами в боковой цепи необходимым представлялось изучить восстановление кетогруппы в соединении **12**. Установлено, что при взаимодействии соединения **12** с боргидридом натрия происходит восстановление карбонильной группы, но при этом происходит образование сложной смеси продуктов. Поэтому получить целевой 1,3-диол таким методом не удалось. В связи с этим нами также исследовано каталитическое гидрирование кетогруппы соединения **12**. Так, при гидрировании  $\beta$ -гидроксикетона **12** над никелем Ренея образуются 1,3-диол **25** и спирт **26**. Соединения **25** и **26** выделены в результате хроматографического разделения их смеси с препаративными выходами 82% и 17% соответственно. Судя по данным спектра ПМР, соединение **25** получено в виде смеси двух диастереомеров. При гидрировании  $\beta$ -гидроксикетона **12** над более активным по сравнению с никелем Ренея палладиевым катализатором на угле с выходом 95% получен только спирт **26**.



Дальнейший синтез мезоморфных веществ с гидроксильной группой и 1,3-диольной группировкой в боковой цепи на основе соединений **25** и **26** осуществлен реакцией с замещенными бензилхлоридами в присутствии карбоната калия и иодида натрия. При этом с выходами 76-97% и 88-92% получены целевые бензиловые эфиры **27a-c** и **28a-c** соответственно.

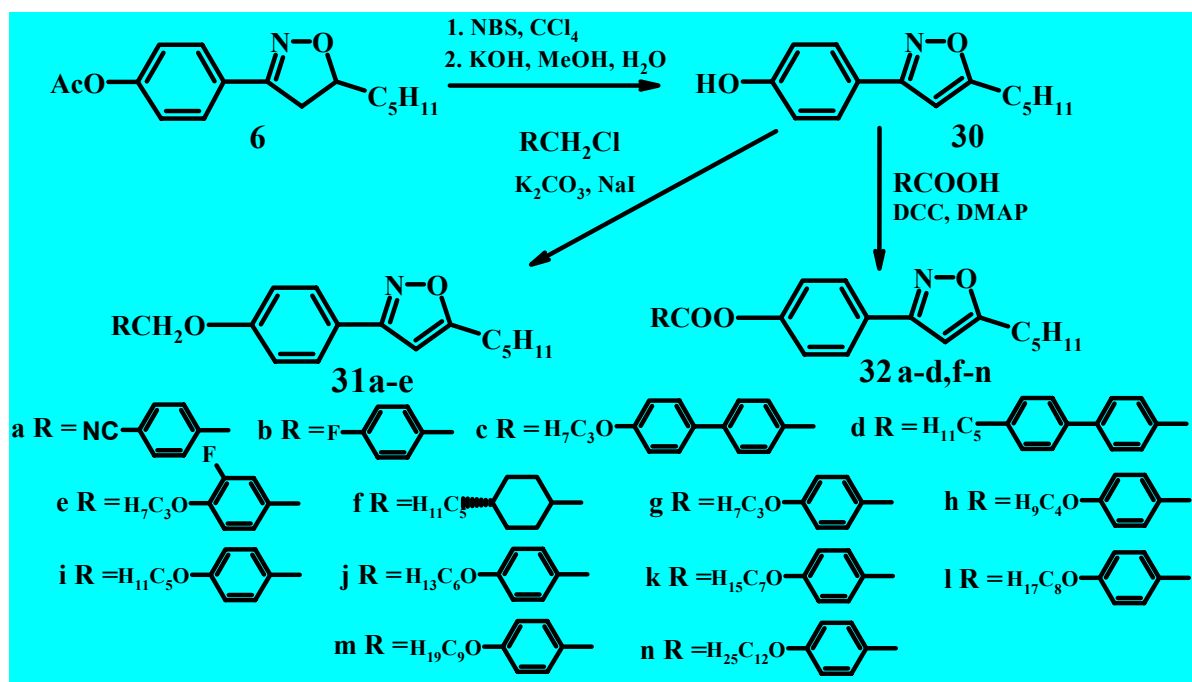


Введение атома галогенов в боковую цепь жидких кристаллов нами изучено на примере замещения гидроксигруппы в соединениях **28a-c** на атом хлора. В частности, под действием тионилхлорида из спиртов **28a-c** с выходами 69-80% получены хлорсодержащие бензиловые эфиры **29a-c** соответственно.

Таким образом, на основании проведенного исследования можно сделать вывод, что раскрытие гетероцикла в 2-изоксазолинах до функционально замещенных линейных структур можно использовать для введения различных фрагментов в боковую цепь жидкокристаллических соединений. Также в результате проведенного исследования получено большое количество новых мезогенных соединений, мезоморфные свойства которых обсуждаются в отдельной главе диссертации.

### Синтез новых жидкокристаллических веществ на основе изоксазолов и пиразолов [7]

Целью дальнейшей работы являлся синтез неизвестных ранее жидкокристаллических соединений ряда 3-арил-5-алкилизоксазолов и 3-арил-5-алкилпиразолов. При этом в качестве ключевой стадии для получения данных веществ предполагалось использовать окисление 3-арил-5-алкил-2-изоксазолинов в соответствующие изоксазолы.

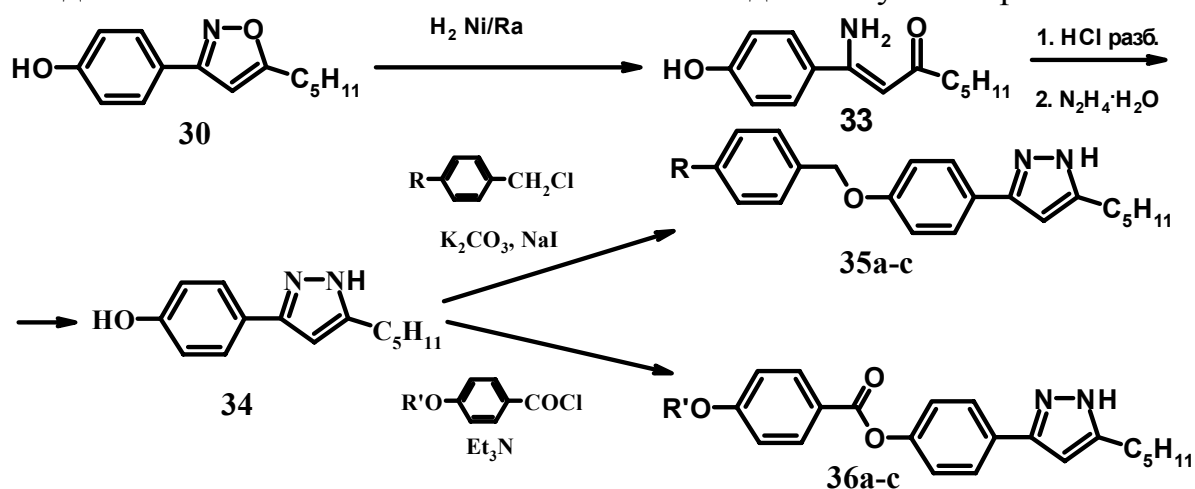


При окислении 2-изоксазолинового цикла в соединениях типа **4** в изоксазольный возможен протекание побочных процессов, связанных с окислением ароматического фрагмента молекулы. Поэтому в качестве исходного для синтеза изоксазолов из 2-изоксазолинов нами использован ацетат **6**. Установлено, что при его взаимодействии с *N*-бромсукцинимидом и последующей обработке триэтиламино происходит образование 3-(4-ацетоксифенил)-5-амилизоксазола. Однако это вещество удалось выделить только в смеси с непрореагировавшим 4-бром-2-изоксазолином. Поэтому на стадии элиминирования вместо

триэтиламина применен водно-метанольный раствор гидроксида калия. При этом, естественно, протекает не только дегидробромирование, но и гидролиз защитной ацетоксигруппы. В результате с выходом 50% получен необходимый изоксазол **30** со свободной фенольной группой.

На основе полученного фенола **30** далее синтезированы жидкокристаллические 3-арил-5-амилизоксазолы с мостиковыми метиленоксидными или сложноэфирными группами. Так, бензилированием фенола **30** соответствующими бензилхлоридами с выходами 76-98% получены бензиловые эфиры **31a-e**. Реакцией этерификации соединения **30** и соответствующих карбоновых кислот с выходами 63-96% синтезированы сложные эфиры **32a-d,f-n**.

Осуществление синтеза изоксазолов трансформацией соответствующих 2-изоксазолинов позволило далее предпринять работу по синтезу новых жидкокристаллических 3-арил-5-алкилпиразолов. Для этого гидрированием изоксазольного цикла соединения **30** над никелем Ренея с выходом 92% получен енаминокетон **33**. На следующей стадии синтеза енаминокетон **33** подвергли гидролизу в присутствии разбавленной соляной кислоты. Последующей реакцией с гидразингидратом образовавшегося при этом соответствующего  $\beta$ -дикетона без его выделения и очистки с количественным выходом получен пиразол **34**.



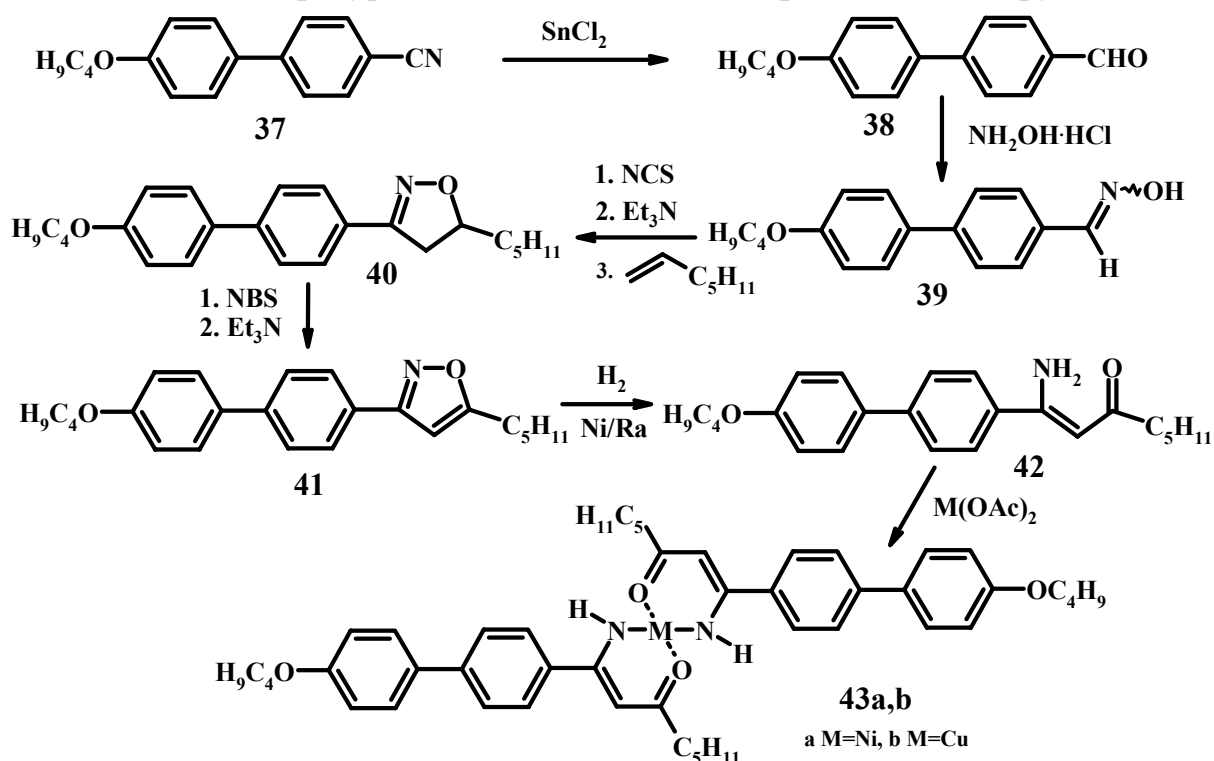
**35 a** R=CN, **b** R=4-H<sub>7</sub>C<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, **c** R=4-H<sub>11</sub>C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-; **36 a** R'=C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, **b** R'=C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, **c** R'=C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>.

Для дальнейшего синтеза целевых жидкокристаллических соединений использованы бензилирование и этерификация соединения **34** по фенольной группе типичными мезогенными бензилхлоридами и хлорангидридами кислот. При этом с выходами 84-90% и 39-52% получены бензиловые эфиры **35a-c** и сложные эфиры **36a-c** соответственно.

Таким образом, результаты нашей работы демонстрируют, что большой синтетический потенциал 2-изоксазолинов позволяет использовать эти вещества в качестве промежуточных для получения изоксазол- и пиразолсодержащих жидких кристаллов.

## Синтез новых металломезогенов на основе енаминокетонов [8]

В предыдущей части работы при синтезе пиразолов в качестве промежуточных веществ получен енаминокетон **33**. Енаминокетоны являются удобными хелатирующими лигандами для синтеза новой группы металлосодержащих жидкокристаллических веществ, называемых металломезогенами. В этой связи целесообразным представлялось разработать методы синтеза металломезогенов, содержащих в качестве лигандов енаминокетоны, образующиеся при раскрытии изоксазолов. Такие лиганды содержат первичную аминогруппу, в отличие от описанных в литературе енаминокетонов со вторичной аминогруппой.

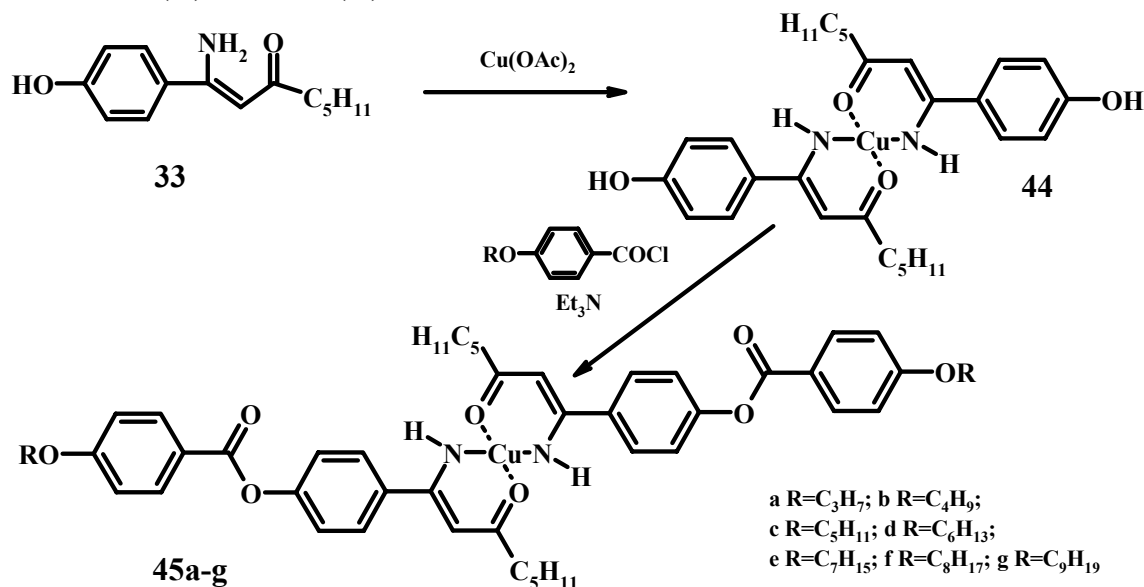


В качестве первоначального объекта исследования нами выбран енаминокетон **42**, молекула которого содержит бифенильный фрагмент. Разработанный метод синтеза этого соединения на основе коммерчески доступного цианобифенила **37** включает восстановление нитрильной группы дихлоридом олова по реакции Стефена. При этом с выходом около 80% получен альдегид **38**. Дальнейшей реакцией данного альдегида с гидрохлоридом гидроксилamina в присутствии ацетата натрия с количественным выходом синтезирован оксим **39**. На следующей стадии синтеза из оксима **39** генерировали соответствующий нитрилоксид, реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения которого к 1-гептену с выходом 89% получен 2-изоксазолин **40**. Далее для получения целевых металломезогенов требовалось окислить 2-изоксазолиновый цикл соединения **40** в изоксазольный. С этой целью соединение **40** подвергнуто бромированию *N*-бромсукцинимидом и последующей обработке триэтиламином. При этом с вы-



соким выходом получена смесь (4:1) целевого изоксазола **41** и непрореагировавшего 2-изоксазолина **40**.

При гидрировании полученной смеси изоксазола **41** и 2-изоксазолина **40** над никелем Ренея с выходом 90%, в расчете на соединение **41**, выделен енаминокетон **42**, который отделен от образующихся также в ходе реакции продуктов расщепления 2-изоксазолина **40** методом колоночной хроматографии. Целевые металломезогены **43a,b** получены взаимодействием енаминокетона **42** с ацетатами никеля (II) и меди (II) соответственно.



Целью дальнейшей работы являлся синтез новых жидкокристаллических енаминокетонатов, с мостиковой сложноэфирной группировкой в лигандах. Наличие данной мостиковой группы может оказать существенное влияние на мезоморфные свойства целевых металломезогенов по сравнению с енаминокетонатами **43**. В данном случае в качестве лиганда выбран енаминокетон **33**.

В результате взаимодействия соединения **33** с ацетатом меди (II) с выходом 94% получено комплексное соединение **44**. С другой стороны, при реакции енаминокетона **33** с ацетатом никеля (II) соответствующий никелевый комплекс получить не удалось. По-видимому, это можно объяснить, во-первых, меньшей склонностью никеля (II) по сравнению с медью (II) к комплексообразованию и, во-вторых, наличием в молекуле исходного соединения **33** свободной фенольной гидроксигруппы, которая за счет своей кислой природы осложняет процесс хелатообразования енаминокетона с катионом никеля.

На следующей стадии синтеза целевые металломезогены **45a-g** получены с выходами 58-87% бензоилированием фенола **44** хлорангидридами 4-алкоксибензойных кислот в тетрагидрофуране в присутствии триэтиламина. При этом данные УФ и ИК спектров указывают на образование именно сложных эфиров, а не соответствующих бензамидов. Для получения дополнительного подтверждения строения синтезированных металломезогенов соединение **45a** обрабо-



Температуры фазовых переходов синтезированных соединений <sup>(1)</sup>

Со-единение	Температура плавления, °С	Смектическая фаза	Температура перехода, °С	Немати-ческая фаза	Температура просветления, °С
<b>I. Соединения с функциональными группировками в боковой цепи</b>					
18	94.5	–	–	–	–
19a	126-126.5	–	–	–	–
19b	118.5	● (112) <i>SmA</i>	–	–	–
19c	108	● <i>SmC</i> 118.5 <i>SmA</i>	–	–	119.5
19d	106	● <i>SmC</i> 122.5 <i>SmA</i>	–	–	124.5
19e	103	● <i>SmC</i> 124 <i>SmA</i>	–	–	126
19f	98	● <i>SmC</i> 128.5 <i>SmA</i>	–	–	130
19g	107	● <i>SmC</i> 126.5 <i>SmA</i>	–	–	127.5
19h	108	● <i>SmC</i> 124 <i>SmA</i>	–	–	129.5
19i	104	● <i>SmA</i>	–	–	124
19j	104-104.5	–	–	–	–
19k	129-130	–	–	–	–
19l	123-124	–	–	–	–
22e	90.5-91	–	–	–	–
22f	125	● <i>SmC</i>	–	–	205.5
22g	98	● <i>SmC</i> 183 <i>SmA</i>	–	–	191
22h	107-107.5	–	–	–	–
23a	93-94	–	–	–	–
23b	95-94	–	–	–	–
23c	85	● (77) <i>SmA</i>	–	–	–
23d	86	● <i>SmB</i> 92.5 <i>SmA</i>	–	–	94
23g	156	● <i>SmC</i> 171 <i>SmA</i>	174	●	179 <sub>(разл.)</sub>
24a	96-97	–	–	–	–
24b	43	–	–	–	–
24c	59-60	–	–	–	–
24d	76-77	–	–	–	–
27a <sup>(2)</sup>	125.5	● ( <i>SmX</i> )	–	–	–
27b <sup>(2)</sup>	146	● <i>SmA</i>	–	–	147.5
27c <sup>(2)</sup>	146.5	● <i>SmA</i>	–	–	151
28a	119	● <i>SmC</i>	–	–	128
28b	128	● <i>SmC</i> 139 <i>SmA</i>	–	–	142.5
28c	118	● <i>SmC</i> 145 <i>SmA</i>	–	–	147
29a	56	● <i>SmC</i> 102 <i>SmA</i>	–	–	109
29b	104	● <i>SmC</i> 132 <i>SmA</i>	–	–	138
29c	91	● <i>SmC</i> 134 <i>SmA</i>	–	–	143.5
42	117-118	–	–	–	–
46	110	● (80) <i>SmA</i>	–	–	–

II. 2-Изоксазолины, изоксазолы и пиразолы					
5b	122.5	● <i>SmC</i> 132 <i>SmA</i>	–	–	133.5
5c	186.5	● <i>SmA</i>	–	–	243.5
10a	106	–	–	–	–
10b	133	–	–	–	–
12a	190	● <i>SmA</i>	199	●	202
12b	169	–	–	●	172.5
31a	86	●( <i>SmA</i> )	(72.5)	●	102
31b	99.5	● <i>SmC</i> 105.5 <i>SmA</i>	–	–	109.5
31c	187	● <i>SmA</i>	–	–	224
31d	160	● <i>SmA</i>	–	–	210
31e	94	● ( <i>SmC</i> 90) <i>SmA</i>	–	–	102.5
32a	111.5	● ( <i>SmC</i> )	(106.5)	●	174
32b	126.5	–	–	–	–
32c	180	–	–	–	–
32d	143.5	–	–	–	–
32f	72	● <i>SmC</i>	117	●	144
32g	118.5	–	–	●	149
32h	110.5	–	–	●	153.5
32i	114.5	–	–	●	144.5
32j	104	● ( <i>SmC</i> )	(95.5)	●	148
32k	106	● <i>SmC</i>	113	●	143.5
32l	105.5	● <i>SmC</i>	114	●	143
32m	108	● <i>SmC</i>	121.5	●	142
32n	105	● <i>SmC</i>	129	●	135
35a	136	–	–	–	–
35b	182	● <i>SmA</i>	–	–	234
35c	153	● <i>SmC</i> 207 <i>SmA</i>	–	–	224
36a	143.5	–	–	●	(139)
36b	146	–	–	●	(135)
36c	116.5	–	–	●	126.5
III. Металломезогены					
43a	194	–	–	●	270
43b	207	–	–	●	234 (разл.)
45a	148	–	–	●	213
45b	139	–	–	●	227
45c	128	–	–	●	209
45d	127.5	–	–	●	205
45e	131	–	–	●	205
45f	121	–	–	●	187
45g	109	–	–	●	179

Примечания: 1. В скобках приведены температуры т. н. мотропных переходов, наблюдающихся только при охлаждении образца; *SmA*, *SmB*, *SmC* – смектические фазы типа А, В или С соответственно; (*SmX*) – мотропная смектическая фаза неопределенного типа.

2. Соотношение диастереомеров в аналитическом образце диолов **27a** 7:4, **27b** 8:1, **27c** 5:1.

На основании проведенных исследований мезоморфных свойств для дальнейшего изучения и возможного практического применения нами отобраны несколько наиболее перспективных веществ. В частности, соединения **19f** и **29a** образуют смектическую фазу С в широком интервале температур. Соединение **29a**, кроме того, обладает невысокой температурой плавления. Это создает возможность использовать эти вещества в качестве компонентов жидкокристаллических смесей для ферроэлектрических дисплеев, где среди прочих важным условием является образование смектической фазы С. Низкая температура плавления бензилового эфира **24b** делает это вещество перспективным для использования в качестве изотропной добавки для нематических смесей. Характерной особенностью изоксазола **32h** является большой интервал нематической фазы и высокая термостабильность, что делает это вещество неплохим компонентом для нематических смесей. Для продолжения исследования нами также отобран металломезоген **45g**. Это соединение имеет достаточно невысокую для металломезогенов температуру образования мезофазы и образует нематическую фазу в широком интервале.

Таким образом, результаты проведенного исследования демонстрируют перспективность создания новых жидкокристаллических веществ на основе продуктов трансформации 2-изоксазолинов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые установлено, что при действии на 3-арил-5-алкил-2-изоксазолины, имеющие в *para*-положении арила кислородсодержащие заместители, никеля Ренея и муравьиной кислоты протекает раскрытие гетероцикла с образованием  $\beta$ -гидроксикетонов и/или  $\alpha,\beta$ -непредельных кетонов [5].
2. На основе продуктов раскрытия 3-арил-5-алкил-2-изоксазолинов синтезированы новые жидкокристаллические вещества, содержащие разнообразные функциональные группировки в боковой цепи [1-4, 6, 10, 11].
3. Впервые синтезированы жидкокристаллические вещества ряда 3-арил-5-алкилизоксазолов и 3-арил-5-алкилпиразолов используя окисление 3-арил-5-алкил-2-изоксазолинов в соответствующие изоксазолы в качестве ключевой стадии синтеза [7].
4. На основе 2-изоксазолинов осуществлен синтез новых металломезогенов, содержащих енаминокетон в качестве хелатирующих лигандов [8].
5. Среди синтезированных соединений обнаружены вещества, образующие нематическую или смектическую фазу в широком интервале температур. Некоторые из данных соединений перспективны в качестве мезоморфных компонентов практически важных жидкокристаллических композиций. Также некоторые из полученных веществ перспективны для использования в каче-

стве изотропных компонентов жидкокристаллических композиций [1-4, 6-12].

### Список работ, опубликованных по теме диссертации

#### *Статьи в научных журналах:*

1. Ковганко Н.Н., Ковганко В.Н. Синтез новых жидкокристаллических соединений на основе 2-изоксазолинов и фуроксанов. // *Вестник Фонда фундаментальных исследований*. – 2004. – № 3. – С. 36-60.
2. Безбородов В.С., Ковганко В.Н. Синтез новых жидкокристаллических соединений, содержащих  $\beta$ -гидроксикетонную группировку в боковой цепи. // *Журн. орг. хим.* – 2004. – Т. 40, № 9. – С. 1344-1348.
3. Ковганко В.Н., Ковганко Н.Н., Безбородов В.С. Синтез новых жидкокристаллических соединений, содержащих  $\alpha,\beta$ -непредельную кетонную и  $\beta$ -хлоркетонную группировки в боковой цепи. // *Журн. орг. хим.* – 2004. – Т. 40, № 10. – С. 1526-1531.
4. Kauhanka U.M., Kauhanka M.M. Synthesis and mesomorphic properties of new liquid crystalline compounds with  $\beta$ -hydroxy-,  $\beta$ -chloroketone and  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketone moieties in the terminal chains. // *Liq. Cryst.* – 2004. – Vol. 31, № 11. – P. 1547-1553.
5. Безбородов В.С., Ковганко В.Н. Восстановление некоторых 5-амил-3-(4-замещенных фенил)-2-изоксазолинов никелем Ренея в муравьиной кислоте. // *Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук.* – 2005. – № 1. – С. 48-51.
6. Ковганко В.Н., Ковганко Н.Н. Синтез замещенных бензиловых эфиров 1-(4-гидроксифенил)окт-2-ен-1-она. // *Журн. орг. хим.* – 2005. – Т. 41, № 8. – С. 1187-1190.
7. Kauhanka U.M., Kauhanka M.M. Synthesis of new liquid crystalline isoxazole-, pyrazole- and 2-isoxazoline-containing compounds. // *Liq. Cryst.* – 2006. – Vol. 33, № 1. – P. 121-127.
8. Kauhanka U.M., Kauhanka M.M. New metallomesogens with enaminketonato ligands. // *Liq. Cryst.* – 2006. – Vol. 33, № 2. – P. 213-218.

#### *Тезисы докладов:*

9. Ковганко Н.Н., Ковганко В.Н. Новые 2-изоксазолинсодержащие жидкокристаллические вещества: синтез и мезоморфные свойства. // *Современные проблемы физики: Материалы школы-семинара, Минск, 19-21 мая 2004 г. / Национальная акад. наук Респ. Беларусь.* – Минск, 2004. – С. 242-246.
10. Ковганко В.Н., Ковганко Н.Н. О получении новых жидкокристаллических соединений, содержащих дифункциональные группировки в боковой цепи. // *Современные проблемы физики: Материалы школы-семинара, Минск, 19-21 мая 2004 г. / Национальная акад. наук Респ. Беларусь.* – Минск, 2004. – С. 237-241.

11. Ковганко В.Н., Ковганко Н.Н. Синтез 1-(4-бензилоксифенил)окт-2-ен-1-онов. // Молодежь в науке 2004: Сборник трудов межд. науч. конф. молодых ученых, Минск, 13-18 ноября 2004 г. / Национальная акад. наук Респ. Беларусь. – Минск, 2004. – Том II. – С. 161-165.
12. Ковганко Н.Н., Ковганко В.Н. Синтез алкокси- и бензилоксипроизводных 3-(4-гидроксифенил)-5-циано-2-изоксазолина. // Молодежь в науке 2004: Сборник трудов межд. науч. конф. молодых ученых, Минск, 13-18 ноября 2004 г. / Национальная акад. наук Респ. Беларусь. – Минск, 2004. – Том II. – С. 166-170.

### РЭЗІЮМЭ

Каўганка Уладзімір Мікалаевіч. “Сінтэз новых вадкакрышталічных рэчываў на аснове прадуктаў трансфармацыі 2-ізаксазалінаў”.

*Ключавыя словы:* 2-ізаксазалін, сінтэз, β-гідроксікетон, α,β-ненасычаны кетон, ізаксазол, піразол, вадкай крыштал, металамезаген, мезаморфныя уласцівасці.

*Мэтай дадзенага даследвання* з’яўлялася распрацоўка зручных метадаў атрымання новых вадкакрышталічных рэчываў на аснове прадуктаў трансфармацыі 2-ізаксазалінаў, якія забяспечылі бы іх даступнасць для вывучэння мезаморфных уласцівасцяў і прынцыповых магчымасцяў практычнага выкарыстання.

У выніку праведзеных даследванняў распрацаваны метады раскрыцця гета-рацыкла ў 3-(4-оксізамешчаных)феніл-5-алкіл-2-ізаксазалінаў, якія дазваляюць атрымліваць адпаведныя β-гідроксікетоны ці α,β-ненасычаныя кетоны. На аснове некаторых з атрыманых карбанільных злучэнняў сінтэзаваны новыя вадкакрысталічныя рэчывы з разнастайнымі функцыянальнымі групамі ў бакавым ланцугу. Трансфармацыя 2-ізаксазалінавага цыклу ў ізаксазолны выкарыстана ў якасці асноўнай стадыі сінтэзу новых мезаморфных злучэнняў шэрагу 3-арыл-5-алкілізаксазолаў і 3-арыл-5-алкілпіразолаў. Таксама 2-ізаксазаліны выкарастаны ў якасці прамежкавых прадуктаў пры атрыманні новых енамінакетанатаў і металамезагенаў на іх аснове. Сярод сінтэзаваных злучэнняў выяўлены рэчывы, прыдатныя для практычнага ўжывання ў вадкакрышталічных сумесях.

### РЕЗЮМЕ

Ковганко Владимир Николаевич. “Синтез новых жидкокристаллических соединений на основе продуктов трансформации 2-изоксазолинов”.

*Ключевые слова:* 2-изоксазолин, синтез, β-гидроксикетон, α,β-непредельный кетон, изоксазол, пиразол, жидкий кристалл, металломезоген, мезоморфные свойства.

*Цель данного исследования* заключалась в разработке удобных методов получения новых жидкокристаллических соединений на основе продуктов транс-

формации 2-изоксазолинов, обеспечивающих их доступность для изучения жидкокристаллических свойств и принципиальных возможностей практического применения.

В результате проведенных исследований разработаны методы раскрытия гетероцикла в 3-(4-оксизамещенных)фенил-5-алкил-2-изоксазолинах, позволяющие с высоким выходом получать соответствующие  $\beta$ -гидроксикетоны или  $\alpha,\beta$ -непредельные кетоны. На основе некоторых полученных карбонилсодержащих соединений синтезированы новые жидкокристаллические вещества с различными функциональными группировками в боковой цепи. Трансформация 2-изоксазолинового цикла в изоксазолный использована в качестве ключевой стадии синтеза новых мезоморфные соединения ряда 3-арил-5-алкил-изоксазолов и 3-арил-5-алкилпиразолов. Также 2-изоксазолины использованы в качестве промежуточных веществ при получении новых енаминокетоннов и металломезогенов на их основе. Среди синтезированных соединений обнаружены вещества, пригодные для практического применения в жидкокристаллических смесях.

## SUMMARY

Uladzimir M. Kauhanka. “**Synthesis of new liquid crystalline compounds based on the 2-isoxazolines transformation products**”.

*Key words:* 2-isoxazoline, synthesis,  $\beta$ -hydroxyketone,  $\alpha,\beta$ -enone, isoxazole, pyrazole, liquid crystal, metallomesogene, mesomorphic properties.

*The purpose of this research* was to design the convenient methods for the synthesis of new mesomorphic compounds based on the 2-isoxazolines transformation products, providing their availability to study of liquid crystalline properties and possibilities of practical application.

The methods of the heterocycle cleavage in 3-(4-oxysubstituted)phenyl-5-alkyl-2-isoxazolines are worked out. As the result corresponding  $\beta$ -hydroxyketones and  $\alpha,\beta$ -enones were prepared with the high yields. New liquid crystalline compounds with the different moiety type in the terminal chain were synthesised based on some obtained carbonyl containing compounds. New mesomorphic 3-aryl-5-alkylisoxazoles and 3-aryl-5-alkylpyrazoles are synthesized by the 2-isoxazoline cycle transformation to isoxazole as the key stage. 2-Isoxazolines are also used as the intermediate products for the novel enaminketones and following metallomesogens synthesis. Several prepared substances are perspective for practical application in liquid crystalline mixtures.