



УДК 547.786 + 544.25

**Н.Н.Ковганко, В.Н.Ковганко***(Институт прикладных физических проблем  
им. А.Н.Севченко при БГУ)*

## СИНТЕЗ НОВЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ 2-ИЗОКСАЗОЛИНОВ И ФУРОКСАНОВ

*Обсуждаются результаты химического синтеза новых жидкокристаллических соединений на основе 2-изоксазолинов, продуктов их трансформации и 3,4-дизамещенных фуроксанов.*

Реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения нитрилоксидов к алкенам является одним из наиболее практичных методов получения 2-изоксазолинов [1–5]. Указанные соединения и продукты их дальнейшей химической трансформации находят применение для синтеза простаноидов [3], стероидов [6], углеводов [7; 8], их азааналогов – иминосахаров [9], алкалоидов [10], антибиотиков [11], противовирусных [12] и антитромботических средств [13; 14].

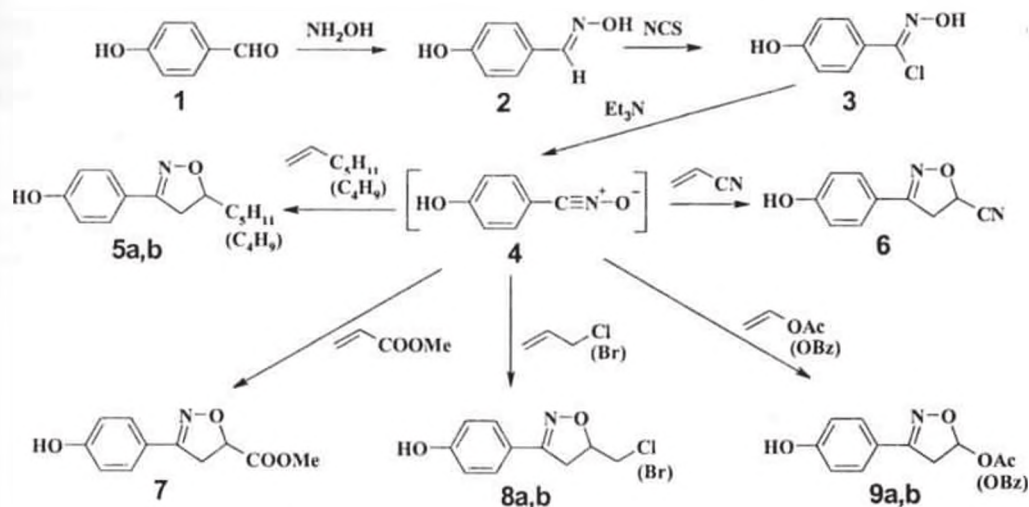
В последнее время в качестве компонентов жидкокристаллических композиций все более широко используются органические соединения, содержащие в своей структуре пятичленные гетероциклы [15–17]. Именно к таким пятичленным гетероциклам, у которых следует ожидать наличия хороших жидкокристаллических свойств, можно отнести 2-изоксазолины, содержащие в положениях 3 и 5

соответствующие заместители. Необходимо указать, что до начала наших работ какие-либо сведения о возможности использования 2-изоксазолинов в этих целях ограничивались единственным докладом на конференции [18]. Полное описание экспериментальных результатов, приведенных в этих тезисах доклада, осуществлено только в совместной публикации [19].

Жидкокристаллическое состояние вещества обусловлено особым строением молекулы. В структуре таких молекул можно выделить жесткую центральную часть и полярные или подвижные терминальные заместители. Для синтеза жидкокристаллических соединений на основе 2-изоксазолина необходимым представлялось разработать методы синтеза производных данного гетероцикла, в молекулах которых при С-3 и С-5 имеются либо уже готовые мезогенные заместители, либо группи-

ровки, к которым в дальнейшем могут быть присоединены необходимые фрагменты структуры, обеспечивающие наличие жидкокристаллических свойств. В качестве одного из исходных соединений для этого выбран 4-гидроксibenзальдегид **1**, 4-гидроксигруппу которого в дальнейшем можно использовать для введения мезогенных заместителей. На первой стадии синтеза взаимодействием данного альдегида **1** с гидроксидом гидроксиламина в присутствии ацетата натрия с выходом 71% синтезирован оксим **2**. Хлорирование данного оксима *N*-хлорсукцинимидом до соответствующего хлорангида гидроксамовой кислоты **3** в присутствии в качестве катализатора хлороводорода и последующее дегидрохлорирование триэтиламинном приводят к образованию 4-гидроксибензилнитрилоксида **4**, который далее вступает в реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения.

Так, при реакции указанного нитрилоксида **4** с гепт-1-еном с выходом 70% получен 2-изоксазолин **5a**. Аналогичная реакция нитрилоксида **4** с гекс-1-еном приводит к образованию с выходом 43% изоксазолина **5b**. При использовании в качестве диполярофила акрилонитрила с выходом 47% получен 3-(4-гидроксифенил)-5-циано-2-изоксазолин **6**. Аддукт **7** синтезирован с выходом 54% при использовании метилакрлата. С аллилхлоридом и аллилбромидом выход продуктов присоединения **8a** и **8b** составил около 50 и 40% соответственно. При взаимодействии с винилацетатом и винилбензоатом выход 2-изоксазолинов **9a** и **9b** составил в обоих случаях около 40%. В то же время попытки осуществить реакции нитрилоксида **4** в аналогичных условиях с винилбромидом, 2,3-дигидропирраном, акролеином и акриловой кислотой в целом не привели к удовлетворительным результатам.

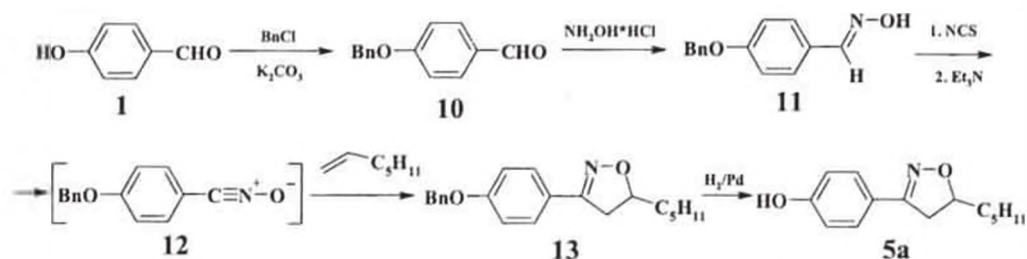


Во всех этих случаях, как правило, отмечено образование продуктов 1,3-диополярного присоединения. Однако выделить нужные 2-изоксазолины с достаточно хорошими выходами не удалось. Поэтому дальнейшие исследования с перечисленными соединениями были прекращены.

Альтернативный вариант получения 3-(4-гидроксифенил)-5-алкил-2-изоксазолинов с предваритель-

превратили в 2-изоксазолин **5a**. Несмотря на довольно высокие выходы на каждой стадии, из-за их большего числа такой метод уступает первому варианту без предварительной защиты гидроксигруппы.

Для синтеза 2-изоксазолинов, содержащих в положении 4 ароматического кольца сложноэфирную группу, альдегид **14** с выходом 95% превращен в оксим **15**. Далее оксим обычным образом превра-

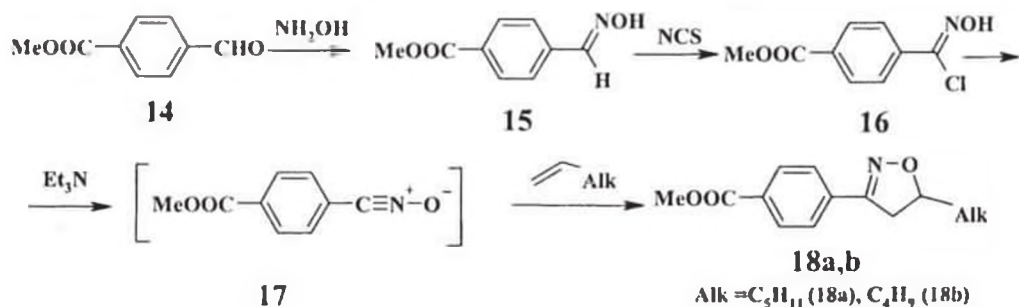


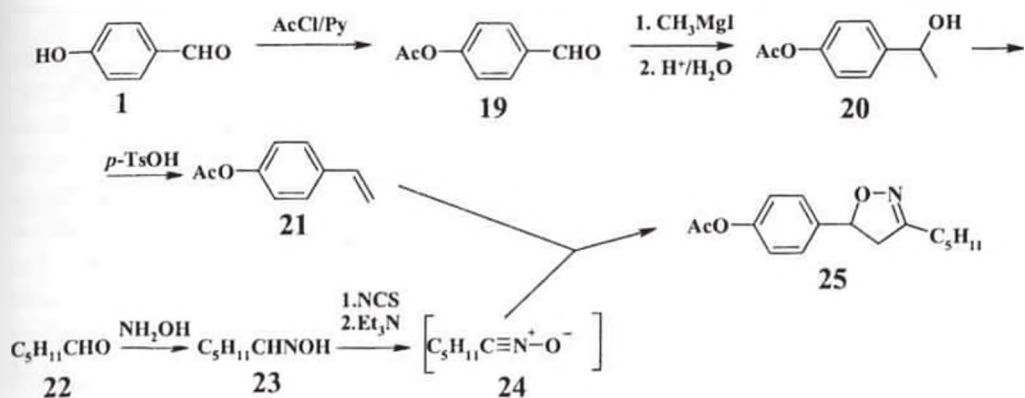
ной защитой свободной гидроксигруппы и ее регенерацией на одной из последних стадий изучен на примере синтеза соединения **5a**.

Полученный обычным образом с выходом около 60% 4-бензилоксибензальдегид **10** превратили в оксим **11**, из которого затем с выходом 63% синтезировали 2-изоксазолин **13**. Дебензилированием соединение **13** с выходом около 80%

тили в нитрилоксид **17**, реакция которого с гепт-1-еном привела с выходом 73% к 2-изоксазолину **18a**. При взаимодействии нитрилоксида **17** с гекс-1-еном с выходом 32% синтезировано соединение **18b** [20].

В дальнейшем предпринят синтез 3-алкил-5-арил-2-изоксазолинов исходя из алифатических оксимов и 4-замещенных стиролов.



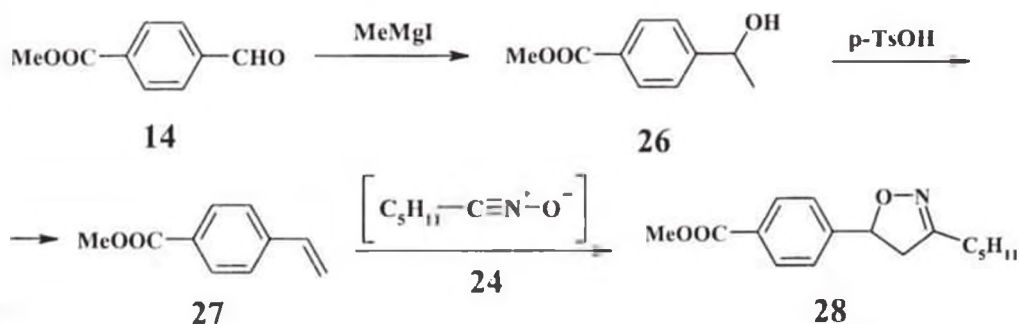


Для этого реакцией 4-гидроксибензальдегида **1** с ацетилхлоридом с целью защиты гидроксигруппы с выходом 78% синтезировали 4-ацетоксибензальдегид **19**. Далее реакцией Гриньяра с эквимолекулярным количеством метилмагнийиодида альдегид **19** превращен в спирт **20**, который без дополнительной очистки дегидратировали с образованием стирола **21** с общим выходом около 30%. Далее из полученного 4-ацетоксистирола **21** и оксима гексаналя **23** через реакцию 1,3-дипольного циклоприсоединения с выходом 71% синтезировали 2-изоксазолин **25**.

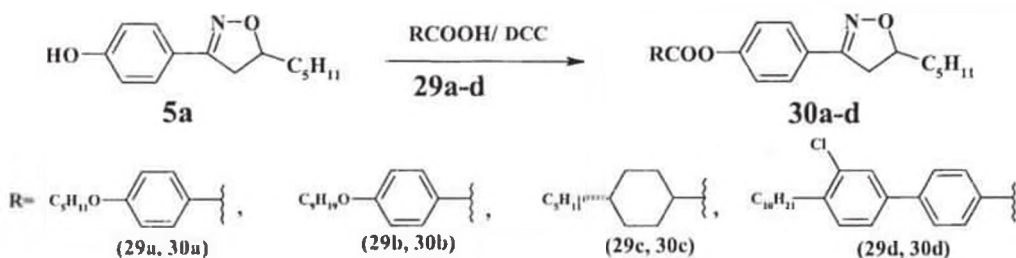
Синтез стирола **27**, который может быть использован для получения производных ряда 3-алкил-5-

арил-2-изоксазолинов, имеющих в положении 4 ароматического ядра карбоксильную группу, осуществлен аналогичным образом из альдегида **14**. Из полученного стирола **27** и оксима гексаналя **23** 2-изоксазолин **28** синтезирован с выходом 52% [21].

Таким образом, синтезированы 2-изоксазолины, имеющие заместители в положениях 3 и 5 и содержащие в положении 4 бензольного кольца гидроксигруппу или карбоксильную функцию. Дальнейшее проведение реакций по этим группам позволяет наращивать длину молекул до необходимых размеров, что является одним из обязательных условий наличия у них жидкокристаллических свойств.



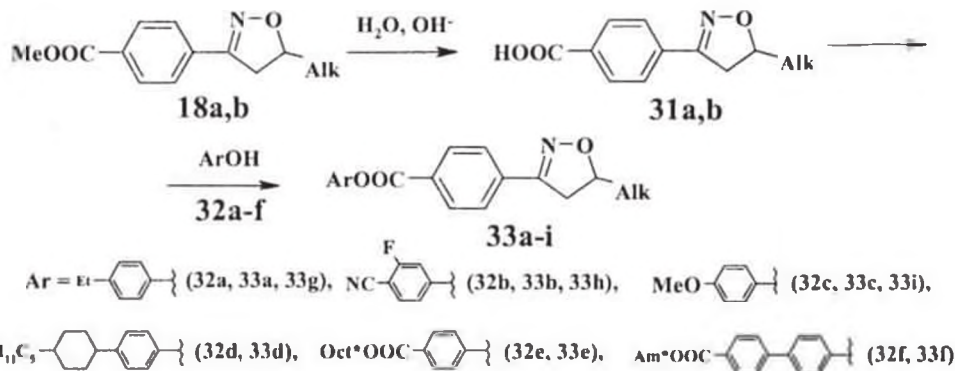




Получение новых жидкокристаллических веществ на основе синтезированных 3-арил-5-алкил-2-изоксазолинов начато с реакции этерификации соединения **5a** по свободной фенольной гидроксигруппе типичными мезогенными кислотами **29a-d** [22]. При этом для реакции этерификации использована методика прямого взаимодействия фенола **5a** с кислотами **26a-d** с в метилхлориде с использованием в качестве активирующего и водувязывающего средства *N,N*-дициклогексилкарбодимида (ДЦК) и 4-*N,N*-диметиламинопиридина в качестве катализатора. В результате этой реакции синтезированы соответ-

ствующие сложные эфиры **30a-d**, полученные в результате хроматографической очистки с препаративными выходами 55–75% [22].

В дальнейшем [20] предпринят синтез других 3-арил-5-алкил-2-изоксазолинов, исходя из 3-арил-5-алкил-2-изоксазолинов **18a,b**. С этой целью соединение **18a** подвергнуто гидролизу в водном метаноле в присутствии гидроксида калия, в результате с выходом 63% получена кислота **31a**. В свою очередь, щелочной гидролиз сложноэфирной функции в соединении **18b** в водном 2-пропанолe привел с выходом более 80% к карбоновой кислоте **31b**.

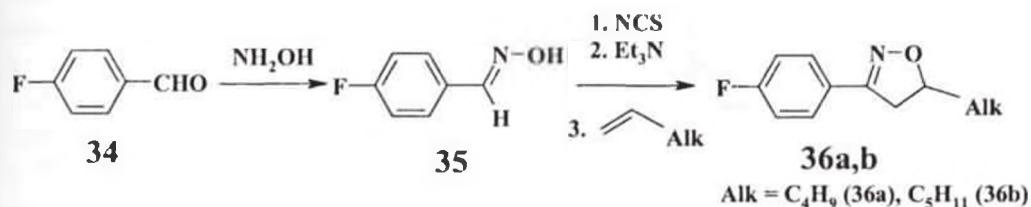


Alk = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> (**18a**, **31a**, **33a-f**), C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (**18b**, **31b**, **33g-i**), Am\* = (*S*)-2-метилбутил, Oct\* = (*S*)-1-метилгептил

Для дальнейшего получения мезоморфных соединений осуществлена реакция этерификации кислот **31a,b** 4-замещенными фенолами **32a-f**, широко используемыми в синтезе жидкокристаллических соединений. При этом реакциями соединения **31a** с фенолами **32a-f** с выходами 69–82% синтезированы сложные эфиры **33a-f**. Аналогичное взаимодействие кислоты **31b** с фенолами **32a-c** с выходами 74-86% привело к сложным эфирам **33g-i** [20].

Возможности синтеза фторсодержащих жидкокристаллических соединений в ряду 3-арил-5-алкил-2-изоксазолинов исследованы на примере получения веществ **36a,b**.

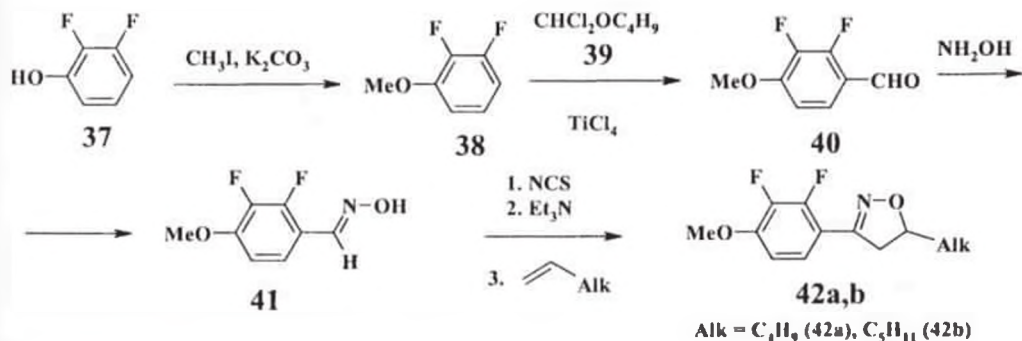
На первой стадии из 4-фторбензальдегида **34** с выходом 92% синтезировали оксим **35**, превращением которого в нитрилоксим и его последующей реакцией с гекс-1-еном с выходом 41% получили 2-изоксазолин **36a**. Аналогичной последовательностью реакций из



Следует отметить, что в последнее время широкое распространение получили жидкокристаллические соединения, содержащие атомы фтора в качестве концевых и боковых заместителей. Это обусловлено высоким дипольным моментом связи C–F и невысокой вязкостью таких веществ. Воз-

альдегида **34** и гепт-1-ена с выходом 63% синтезирован 2-изоксазолин **36b**.

Характерным фрагментом жидкокристаллических молекул с отрицательным значением диэлектрической анизотропии является бензольное кольцо с двумя атомами фтора в положениях 2 и 3. Ве-

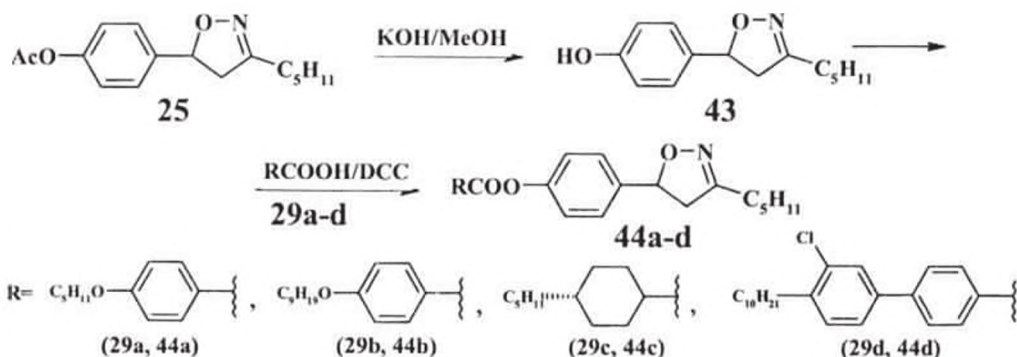


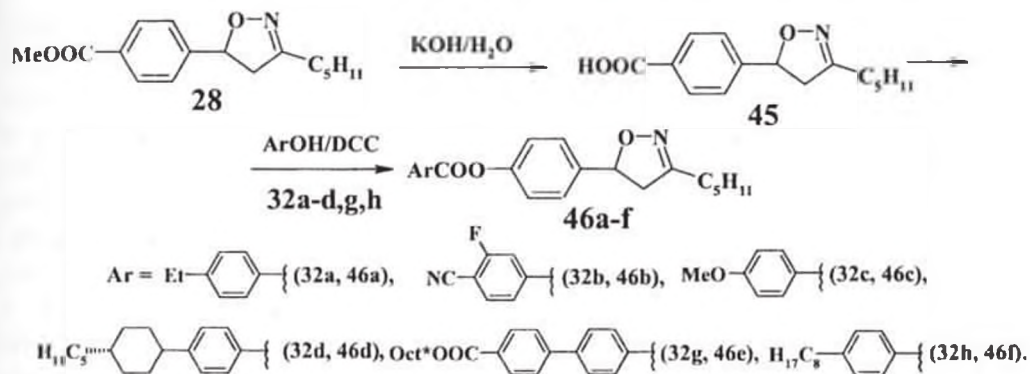
щества такого строения находят все более широкое применение в вертикально ориентированных-twист-нематических дисплеях. Возможность синтеза подобных соединений с использованием реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения нитрилоксидов к алкенам исследована на примере получения соединений **42a,b**. Для этого реакцией 2,3-дифторанизола **38** с полученным специально дихлорметилбутиловым эфиром **39** в присутствии хлорида титана (IV) с выходом 61% синтезирован альдегид **40**. Анизол **38** получен метилированием коммерчески доступного 2,3-дифторфенола **37**. Далее из альдегида **40** с выходом 67% синтезировали оксим **41**, из которого генерировали нитрилоксид, реакцией которого с гекс-1-еном получили с выходом 45% 2-изоксазолин **42a**. Использование в указанной реакции в качестве диполярофила гекс-1-ена позволило синтезировать с выходом 35% 2-изоксазолин **42b**.

Мезоморфные 3-алкил-5-арил-2-изоксазолины **44a-d** синтезированы, исходя из соединения **25**. В результате щелочного гидролиза ацетоксигруппы в соединении **25** в водном метаноле с выходом 93% получен фенол **43**. Последующая этерификация карбоновых кислот **29a-d** синтезированным фенолом **43** привела с выходами 35–71% к соответствующим сложным эфирам **44a-d**.

Для синтеза других мезоморфных 3-алкил-5-арил-2-изоксазолинов **46a-f** осуществлен гидролиз сложноэфирной группировки в соединении **28** под действием гидроксида калия в водном 2-пропаноле до карбоновой кислоты **45** с выходом 84%. Дальнейшим взаимодействием полученной кислоты **45** с фенолами **32a-d,g,h** с выходами 70–82% синтезированы сложные эфиры **46a-f** [21].

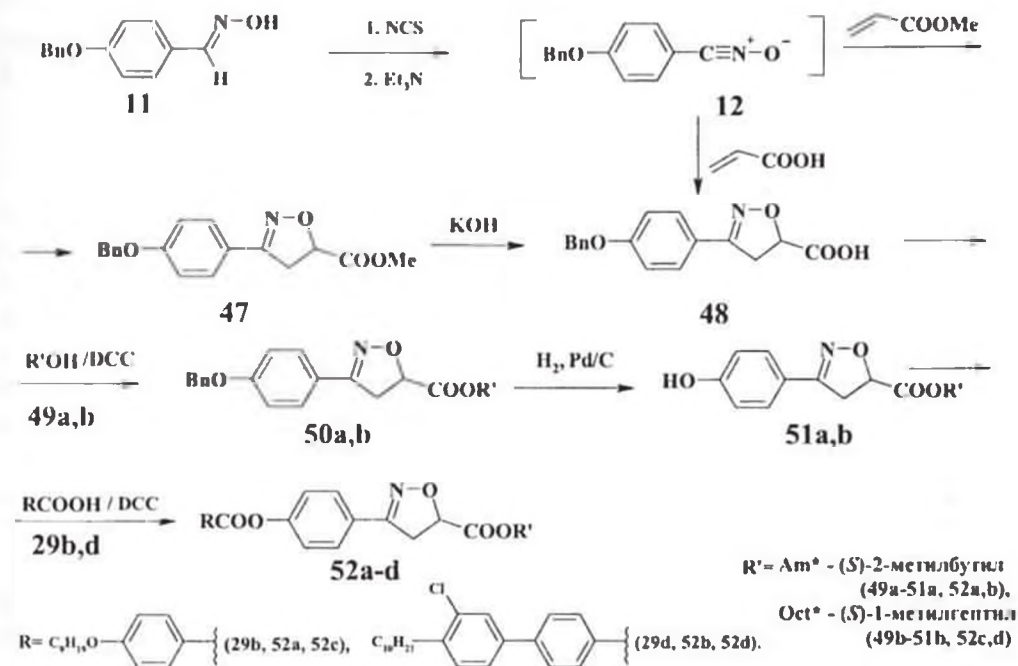
Таким образом, с использованием в качестве исходных соединений **5**, **18**, **25**, **28**, **35** и **41** в результате химических трансформаций





синтезированы новые мезогенные 3-арил-5-алкил- и 3-алкил-5-арил-2-изоксазолины **30a-d**, **33a-i**, **36a,b**, **42a,b**, **44a-d** и **46a-f**.

перспективными для использования в устройствах отображения информации на ферроэлектрических жидкокристаллических мате-



Цель дальнейших исследований состояла в синтезе оптически активных эфиров 3-арил-2-изоксазолин-5-карбоновой кислоты [23]. Такие соединения представляются

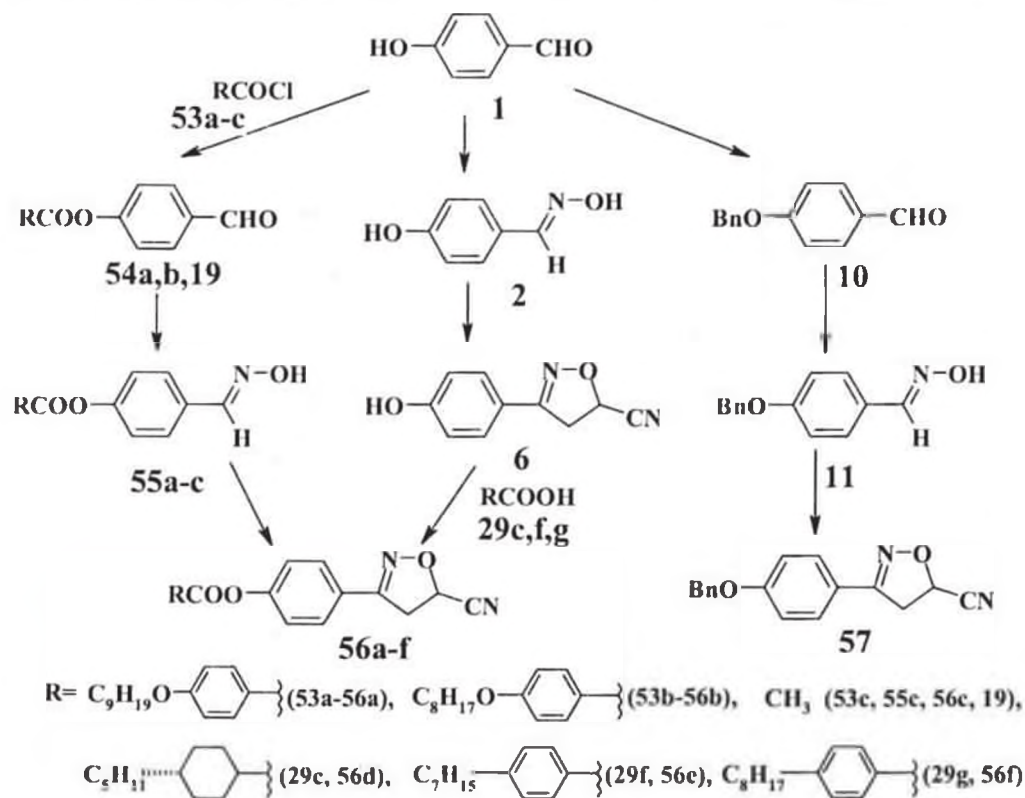
риалах. Для этого из оксима **11** и метилакрилата по описанной выше последовательности реакций с общим выходом 54% получен 2-изоксазолин **47**. Щелочной гидро-



лиз сложноэфирной группировки в соединении **47** привел с выходом 53% к кислоте **48**. Также установлено, что возможен прямой синтез 2-изоксазолина **48** из нитрилоксида, генерированного из оксима **11**, и акриловой кислоты. Выход 2-изоксазолина **48** при этом составил 40%. Дальнейшей этерификацией кислоты **48** оптически активным (*S*)-2-метилбутанолом **49a** в присутствии дициклогексилкарбодимида с выходом 87% получен оптически активный эфир **50a** в виде смеси соответствующих диастереомеров (по атому C-5 изоксазолинового цикла). Последующее дебензилирование соединения **50a** в условиях каталиги-

ческого гидрирования привело с выходом 63% к фенолу **51a**, этерификация гидроксильной группы которого кислотами **29b** и **29d** в присутствии дициклогексилкарбодимида позволила синтезировать сложные эфиры **52a** и **52b** с выходами 43 и 66% соответственно. При взаимодействии кислоты **48** с оптически активным (*S*)-1-метилгептанолом **49b** с выходом около 70% синтезировали сложный эфир **50b**, из которого далее получили производные (*S*)-1-метилгептанола **52c** и **52d** соответственно [23].

Цель дальнейшей работы состояла в получении новых 3-арил-5-циано-2-изоксазолинов, которые могли бы найти применение в



жидкокристаллических устройствах на нематических материалах. Для этого в молекуле исследуемого соединения должны присутствовать полярные группировки, дипольный момент которых практически совпадает с длиной осью молекулы. К таким группировкам относятся, например, циано-, изотициано- и другие полярные группы. Для синтеза целевых 3-арил-5-циано-2-изоксазолинов **56a-e** из 4-гидроксибензальдегида **1** были исследованы три подхода, отличающиеся последовательностью построения необходимых структурных фрагментов [24].

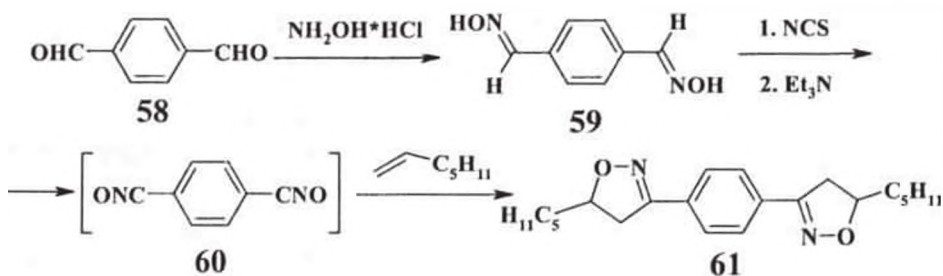
Основу первого составляет формирование 2-изоксазолинового цикла на последней стадии в результате 1,3-диполярного циклоприсоединения нитрилоксида, получаемого из оксима **55**, к акрилонитрилу. Для этого вначале взаимодействием хлорангидрида 4-нитрооксибензойной кислоты **53a** с 4-гидроксибензальдегидом **1** с выходом 85% получен сложный эфир **54a**. Аналогичным образом этерификацией соединения **1** хлорангидридами **53b,c** синтезированы сложные эфиры **54b** и **19**. На следующей стадии соединения **54a**, **54b** и **19** превращены в оксимы **55a-c** с выходами 96%, 67.5% и 56% соответственно. Дальнейшим превращением полученных оксимов **55a-c** в соответствующие нитрилоксиды и последующей реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения их к акрилонитрилу с выходами 55%, 66% и 46% соответ-

ственно синтезированы целевые 5-циано-2-изоксазолины **56a-c**.

Основу второго подхода составляет реакция этерификации 3-(4-гидроксифенил)-5-циано-2-изоксазолина **6** соответствующими кислотами **29c,f,g**. При этом с выходами 80,5%, 77% и 83% получены сложные эфиры **56d-f**.

В третьем варианте синтеза [24] соединений **56** первая стадия заключается в превращении 4-гидроксибензальдегида **1** через бензильное производное **10** в оксим **11**. Далее из оксима **11** и акрилонитрила синтезирован с выходом 42,5% 2-изоксазолин **57**, из которого в дальнейшем планировалось получить фенол **6**. Однако попытка провести дебензилирование соединения **57** при его гидрировании над палладием на угле привела к образованию сложной смеси продуктов, из которой не удалось выделить целевой фенол **6**. Возможно, в данных условиях наряду с дебензилированием протекают также реакции гидрогенолиза 5-циано-2-изоксазолинового цикла. Аналогичный результат получен и при попытке гидролиза ацетоксипроизводного **56c** до фенола **6** в водном метаноле в присутствии гидроксида калия. Вероятнее всего, это обусловлено сильными электроакцепторными свойствами цианогруппы, способствующими расщеплению 2-изоксазолинового цикла.

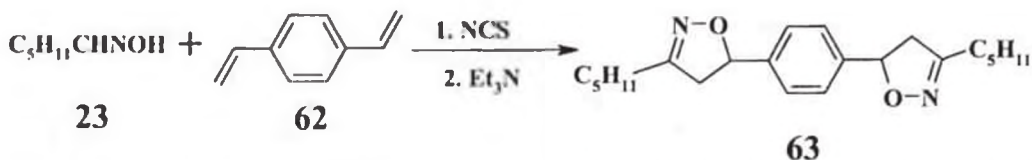
В продолжение данных исследований для анализа зависимости температур фазовых переходов в



молекулах мезогенных 2-изоксазолинов представляло интерес синтезировать новые соединения, содержащие в молекулах наряду с другими фрагментами сразу два 2-изоксазолиновых цикла. С целью синтеза веществ такого строения

Бис-изоксазолин **63** синтезирован с выходом 41% из оксима гексаналя **23** и дивинилбензола **62** аналогичной последовательностью реакций.

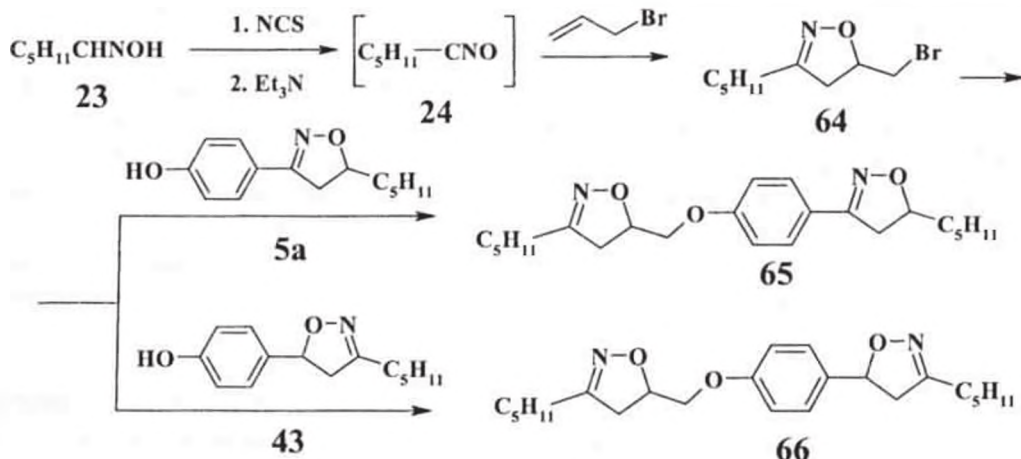
Также предпринят синтез трехкольчатых соединений **65** и **66** с



из терефталевого альдегида **58** с выходом 73,5% получили диоксим **59**. Из данного оксима и гепт-1-ена по приведенной на схеме последовательности реакций с выходом 12% синтезировали бис-изоксазолин **61**.

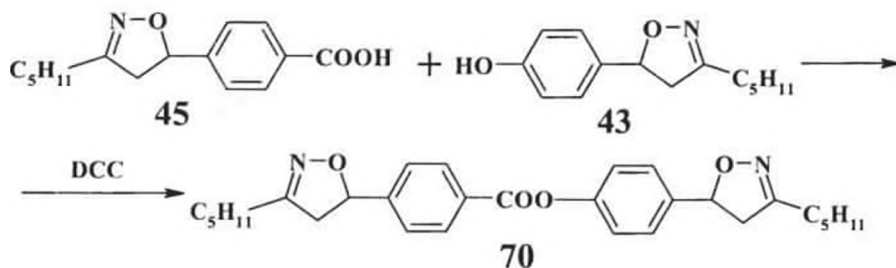
двумя 2-изоксазолиновыми циклами, один из которых присоединен к бензольному циклу через мостиковую  $\text{CH}_2\text{O}$ -группу.

Для этого из оксима гексаналя **23** получили нитрилоксид **24**, реакция 1,3-диполярного циклоприсое-









Таким образом, разработанные схемы позволяют получать трех- и четырехкольчатые соединения, содержащие по два 2-изоксазолиновых цикла в различных положениях молекул.

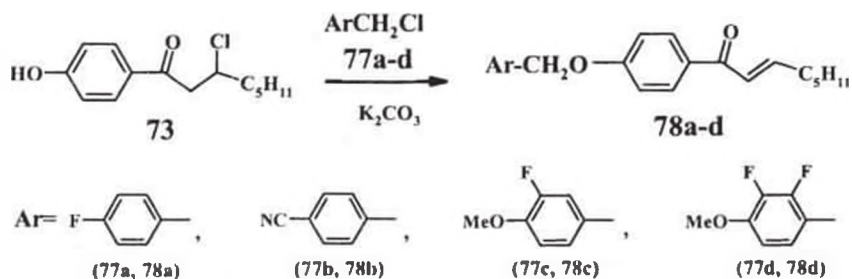
Известно, что раскрытие гетероцикла в замещенных 2-изоксазолинах широко используется для синтеза различных бифункциональных соединений [3, 5]. Таким образом, например, могут быть получены  $\beta$ -гидроксикетоны,  $\alpha,\beta$ -непредельные кетоны и аминокислоты [3, 5]. Очевидно, что подобного рода трансформации подходящих 2-изоксазолинов можно применить для получения новых жидкокристаллических соединений с функционально модифицированной боковой цепью. Следует отметить, что до настоящего времени в литературе известно только одно сообщение, посвященное синтезу жидкокристаллических веществ с  $\beta$ -гидроксикетонной группировкой в боковой цепи [25].

Наиболее часто для раскрытия гетероцикла в замещенных 2-изоксазолинах применяется каталитическое гидрирование над никелем Ренея в присутствии борной или уксусной кислоты [26, 27].

При этом первоначально образуются соответствующие гидроксимины, кислотный гидролиз которых приводит к замещенным  $\beta$ -гидроксикетонам [3, 5, 26].

Гидрированием изоксазолина **5a** в присутствии борной кислоты над никелем Ренея с выходом 76% получен  $\beta$ -гидроксикетон **71**. Известно, что при дегидратации  $\beta$ -гидроксикетонов образуются  $\alpha,\beta$ -непредельные кетоны. С целью синтеза новых жидкокристаллических веществ, содержащих в боковой цепи  $\alpha,\beta$ -непредельную кетогруппировку, были изучены различные методы дегидратации соединения **71** под действием как оснований, так и кислот. Вначале элиминирование воды в  $\beta$ -гидроксикетоне **71** попытались осуществить в щелочных условиях. Так, кипячением в 2-пропанол с избытком триэтиламина целевой  $\alpha,\beta$ -непредельный кетон **72** получен с выходом только 15%. Основным веществом, выделенным из реакционной смеси, является непрореагировавший  $\beta$ -гидроксикетон **71**. При кипячении раствора соединения **71** в толуоле в присутствии щелочного оксида алюминия енон **72** выделен с выходом 20%.



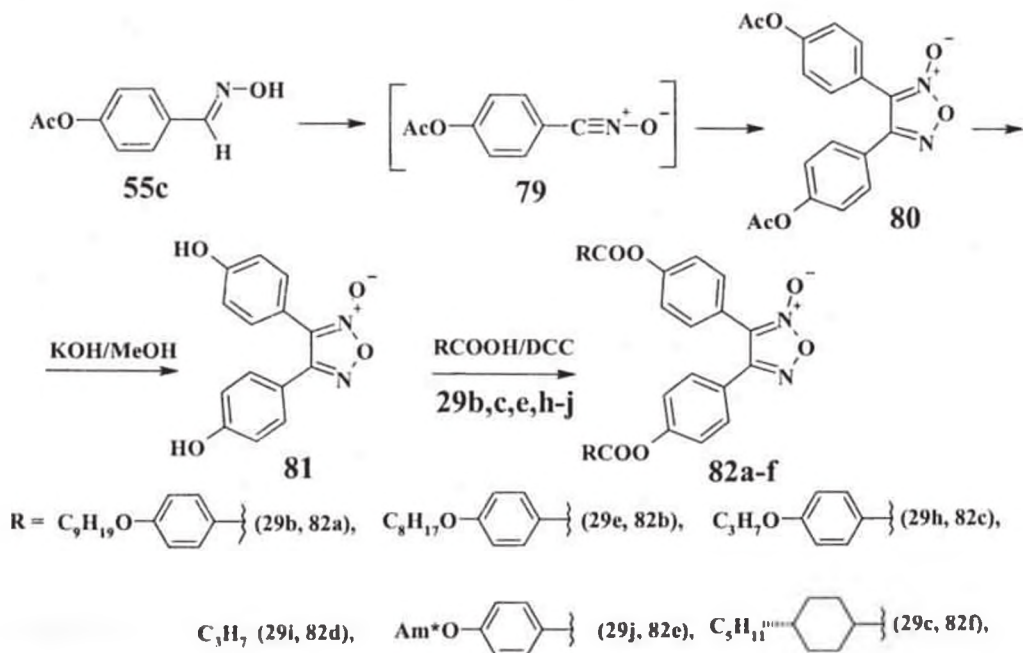


основе полученных фенолов **71** – **73** использована реакция этерификации соответствующими карбоновыми кислотами. В результате с выходами 60–93% получены сложные эфиры **74**–**76**.

Синтез сложных эфиров типа **75** осуществлен альтернативным методом, исходя из  $\beta$ -гидроксикетона **71**. Его суть заключается в обратном порядке стадий этерификации и дегидратации. Так, взаимодействием соединения **71** с 4-додецилоксибензойной кислотой по-

лучен сложный эфир **72f**. Последующей реакцией бензоата **72f** с метансульфохлоридом в пиридине с выходом около 60% синтезирован сложный эфир **75f**.

Кроме того, на основе фенола **73** изучена возможность получения жидкокристаллических соединений с мостиковой  $\text{OCH}_2$ -группой и функционально модифицированной боковой цепью. Так, при взаимодействии соединения **73** с замещенными бензилхлоридами **77a-d** в присутствии карбоната калия с



выходами 50–80% получены соответствующие бензиловые эфиры **78a-d**. При этом установлено, что в условиях проведения реакции происходит элиминирование хлороводорода. Таким образом, разработанная методика позволяет получать на основе соединения **73** бензиловые эфиры с  $\alpha,\beta$ -непредельной кетонной группировкой в боковой цепи.

Известно, что при димеризации нитрилоксидов легко образуются 3,4-дизамещенные фуроксаны [1]. Данная реакция использована для получения новых жидкокристаллических соединений на основе 3,4-дизамещенных фуроксанов [28, 29].

Вначале реакцией 4-ацетоксибензальдегида **19** с гидрохлоридом гидроксиламина получили соответст-

вующий оксим **55c**. Генерирование из последнего нитрилоксида **79** и его последующая димеризация привели к 3,4-дизамещенному фуроксану **80**. Щелочным гидролизом соединения **80** с выходом 90% получили дифенол **81**, этерификация фенольных групп в котором мезогенными кислотами привела к сложным эфирам **82a-f**, выделенным с выходами 30–65% [28, 29].

Мезоморфные характеристики синтезированных соединений на основе 2-изоксазолинов, продуктов их трансформации и фуроксанов приведены в таблице. По своему химическому строению приведенные в ней соединения разделены на восемь групп.

Таблица

Температуры фазовых переходов синтезированных соединений [19–24]°

Соединение	Температура плавления, °С	Смектическая фаза	Температура перехода, °С	Немати-ческая фаза	Температура просветления, °С
<b>I. 3-Арил-5-алкил-2-изоксазолины</b>					
<b>30a</b>	137,5	• <i>SmA</i>	146,5	•	160
<b>30b</b>	118,4	• <i>SmC</i> 154 <i>SmA</i>	–	–	162,5
<b>30c</b>	123,5	• <i>SmA</i>	–	–	155
<b>30d</b>	89	• <i>SmC</i> 149 <i>SmA</i>	–	–	222,5
<b>33a</b>	128	• <i>SmA</i>	–	–	154
<b>33b**</b>	92,5	–	–	•	129
<b>33c</b>	143	• <i>SmA</i>	159	•	178
<b>33d</b>	(127)	• <i>SmA</i>	(135,5)	•	147
<b>33e</b>	85	• <i>SmB</i>	–	–	126
<b>33f</b>	220–4 (разл.)	–	–	–	–
<b>33g</b>	132	• <i>SmA</i>	–	–	145
<b>33h</b>	107	–	–	•	138
<b>33i</b>	(132)	• <i>SmA</i>	153	•	179,5
<b>36a</b>	56	–	–	–	–
<b>36b</b>	65	–	–	–	–
<b>42a</b>	92	–	–	–	–
<b>42b</b>	90	–	–	–	–





II. 3-Алкил-5-арил-2-изоксазолины					
44a	79,5	—	—	—	—
44b	(60,5)	● <i>SmA</i>	—	—	78
44c	(63)	● <i>SmA</i>	—	—	85,5
44d	67,5	● <i>SmB</i>	—	—	127,5
46a	101	—	—	—	—
46b	53	—	—	—	—
46c	108	—	—	—	—
46d	124	—	—	●	153
46e	(124)	● <i>SmA</i>	—	—	136
46f	142	—	—	—	—
III. Производные 3-арил-2-изоксазолин-5-карбоновой кислоты					
52a	50	● <i>SmC</i> 81,5 <i>SmA</i>	—	—	87,5
52b	87	● <i>SmC</i> 116 <i>SmA</i>	—	—	153
52c	48,5	● <i>SmA</i>	—	—	68
52d	(52)	● <i>SmB</i> (84) <i>SmA</i>	—	—	124
56a	(87)	● <i>SmA</i>	—	—	136,5
56b	(86)	● <i>SmA</i>	—	—	132
56c	137,5	—	—	—	—
56d	107	● <i>SmA</i>	—	—	121
56e	121	—	—	—	—
56f	98	● <i>SmE</i>	—	—	110
IV. Соединения с двумя 2-изоксазолиновыми циклами					
61	214	—	—	—	—
63	100	—	—	—	—
65	126	—	—	—	—
66	74	—	—	—	—
67a	237	● <i>SmA</i>	—	—	269
67b	205	—	—	●	218
67c	132	● <i>SmA</i>	—	—	174
68a	193	—	—	—	—
68b	151	—	—	—	—
68c	103	—	—	—	—
69	162	● <i>SmA</i>	—	—	174
70	113	—	—	—	—
V. Соединения с β-гидроксикетонной группировкой в боковой цепи					
74a	126—126,5	—	—	—	—
74b	(112)	● <i>SmA</i>	—	—	118,5
74c	108	● <i>SmC</i> 118,5 <i>SmA</i>	—	—	119,5
74d	106	● <i>SmC</i> 122,5 <i>SmA</i>	—	—	124,5
74e	103	● <i>SmC</i> 124 <i>SmA</i>	—	—	126
74f	98	● <i>SmC</i> 128,5 <i>SmA</i>	—	—	130
74g	107	● <i>SmC</i> 126,5 <i>SmA</i>	—	—	127,5
74h	108	● <i>SmC</i> 124 <i>SmA</i>	—	—	129,5
74i	104	● <i>SmA</i>	—	—	124
74j	104—104,5	—	—	—	—
74k	129—130	—	—	—	—
74l	123—124	—	—	—	—

74l	123—124	—	—	—	—
<b>VI. Соединения с <math>\alpha,\beta</math>-своновой группировкой в боковой цепи</b>					
75a	90,5—91	—	—	—	—
75b	107—107,5	—	—	—	—
75c	125	• SmC	—	—	205,5
75d	98	• SmC 183 SmA	—	—	191
78a	96—97	—	—	—	—
78b	43	—	—	—	—
78c	59—60	—	—	—	—
78d	76—77	—	—	—	—
<b>VII. Соединения с <math>\beta</math>-хлоркетонной группировкой в боковой цепи</b>					
76a	(77)	• SmA	—	—	85
76b	86	• SmB 92,5 SmA	—	—	94
76c	93—94	—	—	—	—
76d	95—96	—	—	—	—
76e	156	• SmC 171 SmA	174	•	179 (разл.)
<b>VIII. 3,4-Дизамещенные фуросаны</b>					
82a	108	—	—	•	253
82b	107	—	—	•	262
82c	187,5	—	—	•	309
82d	114	—	—	•	126
82e	161	—	—	••••	269
82f	110	• SmB	124,5	•	280

• В скобках приведены температуры монотропных переходов

•• Переход  $C_{T_1} > C_{T_2}$ , 74°C

••• Холестерическая (хиральная нематическая) фаза

Из данных таблицы следует, что из 80 синтезированных соединений около 50 обладают жидкокристаллическими свойствами. При этом мезоморфные вещества образуют смектическую, нематическую и холестерическую мезофазы. Нетрудно заметить, что наиболее часто жидкокристаллические свойства показывают 3-арил-5-алкил-2-изоксазолины и 3,4-дизамещенные фуросаны. По-видимому, основной причиной наличия хороших жидкокристаллических свойств у 3-арил-5-алкил-2-изоксазолинов и отсутствие их у 3-алкил-5-арил-2-изоксазолинов, является нали-

чие у первых сильного сопряжения между ароматической  $\pi$ -системой бензольного кольца с  $C=N$ -связью и неподеленной парой электронов атома кислорода 2-изоксазолинового цикла. Это приводит к уплощению молекул в целом и к повышению жесткости их центральной части. С другой стороны, отсутствие такого сопряжения у соединений ряда 3-алкил-5-арил-2-изоксазолины приводит к уменьшению жесткости центральной части молекул в месте соединения с атомом C-5 изоксазолинового цикла [19]. Среди синтезированных соединений наиболее



перспективными для практического применения в качестве компонентов жидкокристаллических композиций являются 2-изоксазолины **30d**, **33b** и **46b**. Первое соединение образует мезофазу в широком температурном интервале (89–222,5°C), а второе обладает только нематической фазой. Третье вещество не является мезоморфным, но может быть использовано в жидкокристаллических смесях в качестве изотропной добавки.

Соединения **74–76** с  $\beta$ -гидроксикетонной,  $\beta$ -хлоркетонной и  $\alpha,\beta$ -сноновой группировками, в основном, образуют смектическую фазу. Следует отметить, что способность образовывать мезофазу и температурный интервал ее существования каким-то образом связаны с характером функциональных групп в боковой цепи. У двухкольчатых жидкокристаллических соединений с  $\beta$ -гидроксикетонной группировкой интервал существования мезофазы больше, чем у двухкольчатых соединений с  $\beta$ -хлоркетонной группировкой. Из данных таблицы можно сделать вывод, что для наличия жидкокристаллических свойств у соединений с  $\alpha,\beta$ -сноновым фрагментом в боковой цепи необходимо наличие трехкольчатой центральной части. По-видимому, это можно объяснить ослаблением межмолекулярного взаимодействия при переходе от сложных эфиров с  $\alpha$ -гидроксикетонными группировками к соединениям с  $\beta$ -хлоркетон-

ными и  $\alpha,\beta$ -сноновыми группировками в боковой цепи.

Бензиловые эфиры **78a-d** мезофазу не образуют, что, в частности, может быть связано с недостаточным количеством циклов в центральной части молекул. Однако соединения **78a-d** имеют структуру, типичную для многих нематических жидких кристаллов. Это создает возможность использовать их в качестве изотропных добавок для нематических жидкокристаллических смесей. Особенно перспективным для такого применения, по-видимому, является бензиловый эфир **78b**, молекула которого содержит терминальную цианогруппу. Это соединение, имеющее низкую температуру плавления, может быть использовано в качестве изотропной добавки для снижения температуры образования мезофазы нематических жидкокристаллических смесей.

Производные фуроксана **82a-f** образуют нематическую фазу в довольно широком интервале температур. Это можно объяснить присутствием на разных концах их молекул как неполярной алкильной цепи, так и сильнополярной группировки из двух атомов кислорода и двух атомов азота в фуроксановом кольце. По своей форме указанные 3,4-дизамещенные фуроксаны принципиально отличаются от известных ранее нематических жидкокристаллических веществ. В частности, их молекулы имеют не одну, а сразу две оси. Следует отметить, что соединения

именно с такой формой молекул и свойствами были теоретически предсказаны на основании физических расчетов и, хотя их к тому времени никто не получил реально, названы биаксиальными нематиками [30]. Только в 1999 г. такие соединения были получены на примере производных тиофена [31]. Факт обнаружения соединений с мезоморфными свойствами в широком интервале температур среди 3,4-дизамещенных фуроксанов является принципиально важным. Это позволяет рассчитывать на об-

наружение в результате дальнейших исследований среди веществ данной группы соединений с практически значимыми жидкокристаллическими свойствами [29].

Таким образом, результаты данного исследования демонстрируют перспективность синтеза новых жидкокристаллических соединений на основе 2-изоксазолинов, продуктов их химической трансформации и фуроксанов.

Ниже приводятся типичные методики синтеза наиболее важных соединений.

### Синтез 2-изоксазолинов реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения

*Метилловый эфир 4-(5-пентил-4,5-дигидроизоксазол-3-ил)бензойной кислоты (18a)* [20]. К раствору 29,9 г оксима **15** в смеси 100 мл хлороформа и 60 мл диметилформамида добавили порциями 22,0 г *N*-хлорсукцинимида (после добавления первой порции прилили 2 капли пиридина). Реакционную смесь перемешивали дополнительно 1 ч, затем добавили 23,0 мл гепт-1-ена. После охлаждения до  $-5^{\circ}\text{C}$  при перемешивании добавили по каплям в течение 1,5 ч раствор 23,0 мл триэтиламина в 10 мл хлороформа. Реакционную смесь перемешивали еще 10 ч при комнатной температуре, затем разбавили 100 мл хлороформа и промыли последовательно разбавленной соляной кислотой (4:1), водой, насыщенным раствором бикарбоната натрия, водой и сушили сульфатом

натрия. Растворитель удалили при пониженном давлении, остаток перекристаллизовали из 2-пропанола. Получили 31,6 г изоксазолина **18a**. Выход 72,8%. Т. пл.  $111^{\circ}\text{C}$  (2-пропанол). ИК спектр ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3005 (C-H), 2955, 2930, 2860 (C-H), 1715, 1275, 1105 (COOMe), 1600, 1500 (C=C). Масс-спектр ( $m/z$ , %): 275 ( $M^+$ , 6,8), 244 ( $M^+$ -OMe, 5,8), 204 ( $M^+$ -C<sub>3</sub>H<sub>11</sub>, 100), 176 (30,0), 162 (7,3), 144 (7,3), 103 (9,2), 55 (6,7), 41 (12,1), 29 (9,9). Спектр ПМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0,84 (3H, т, J 6,5 Гц, CH<sub>3</sub>), 1,22–1,78 (8H, м, CH<sub>2</sub>-группы), 2,92 (1H, дд, J<sub>1</sub> 8,5 Гц, J<sub>2</sub> 16,5 Гц, 4-CH), 3,36 (1H, дд, J<sub>1</sub> 10,5 Гц, J<sub>2</sub> 16,5 Гц, 4-CH), 3,88 (3H, с, OCH<sub>3</sub>), 4,64–4,80 (1H, м, 5-CH), 7,66 (2H, д, J 8,5 Гц, аром. протоны), 8,00 (2H, д, J 8,5 Гц, аром. протоны).





### Синтез фуроксанов

*3,4-Ди[4-ацетоксифенил]фу-  
роксан (80)* [29]. К раствору 5,0 г  
оксима 4-ацетоксibenзальдегида  
**55c** в 80 мл хлороформа добавили  
3 капли пиридина и затем пор-  
циями в течение 1,5 ч при 15°C  
4,1 г *N*-хлорсукцинимид. После  
окончания прибавления смесь пе-  
ремешивали 1 ч, затем охладили  
до -5°C и при этой температуре по  
каплям в течение 3,5 ч добавили  
раствор 4,3 мл триэтиламина в 70  
мл хлороформа. Реакционную смесь  
перемешивали дополнительно в  
течение 12 ч при комнатной тем-  
пературе, после чего обработали  
разбавленной соляной кислотой  
(1:5). Органический слой про-  
мыли дважды насыщенным рас-  
твором хлорида натрия, сушили  
сульфатом натрия. Растворитель  
удалили при пониженном давле-  
нии, остаток кристаллизовали из  
2-пропанола. Полученный продукт

коричневого цвета для очистки  
кипятили с углем в растворе 2-  
пропанола, после чего уголь отде-  
лили, а растворитель отогнали при  
пониженном давлении. Остаток  
хроматографировали на колонке с  
оксидом алюминия, элюируя сме-  
сью метиленхлорид-петролейный  
эфир (3:1). После перекристал-  
лизации из смеси этанол-метилэ-  
тилкетон получили 0,92 г продук-  
та **80**. Выход 9,5%. Т. пл. 155—  
157°C (этанол-метилэтилкетон).  
ИК спектр (CHCl<sub>3</sub>, см<sup>-1</sup>): 3030  
(C-H<sub>аром</sub>), 1755, 1165 (CH<sub>3</sub>COO),  
1605, 1500 (C=C<sub>аром</sub>). УФ спектр  
(λ<sub>max</sub>, нм): 252 (ε 4900, метанол);  
253 (ε 1300, гексан). Спектр ПМР  
(CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 2,33 (3H, с, CH<sub>3</sub>),  
2,34 (3H, с, CH<sub>3</sub>), 7,25 (2H, д, J  
8,8 Гц, аром. протоны), 7,30 (2H, д, J  
8,8 Гц, аром. протоны), 8,19 (2H, д,  
J 8,8 Гц, аром. протоны), 8,23 (2H, д,  
J 8,8 Гц, аром. протоны).

### Синтез β-гидроксикетонов из 2-изоксазолинов

*1-(4-Гидроксифенил)-3-гидро-  
ксиоктан-1-он (71)*. Суспензию 2  
г никеля Ренея в 60 мл метанола и  
12 мл воды насыщали водородом  
при перемешивании в течение 1 ч.  
Затем добавили 3,17 г 3-пентил-5-  
(4-гидроксифенил)-2-изоксазоли-  
на **5a** и 8,4 г борной кислоты. По-  
лученную реакционную смесь пе-  
ремешивали в атмосфере водорода  
до прекращения его поглощения.  
Катализатор отфильтровали, про-

мыли на фильтре 100 мл хлоро-  
форма. К фильтрату добавили 200  
мл воды, после чего хлороформ-  
ный раствор отделили от водного.  
Водный слой дополнительно экст-  
рагировали хлороформом (2x50  
мл). Объединенные хлороформ-  
ные экстракты последовательно  
промыли 100 мл насыщенного рас-  
твора хлорида натрия и 50 мл  
воды. После осушки сульфатом  
натрия растворитель отогнали при

пониженном давлении, остаток перекристаллизовали из смеси толуола с петролейным эфиром. Получили 2,44 г  $\beta$ -гидроксикетона **71**. Выход 76%. Т. пл. 76,5–77,5°C (толуол-петролейный эфир). ИК спектр, см<sup>-1</sup>: 3575, 3460–3100 (О-Н), 3010 (С-Н<sub>аром</sub>), 2950, 2925, 2850 (С-Н<sub>алкил</sub>), 1664 (С=О), 1600,

1590, 1505 (С=С<sub>аром</sub>). Спектр ПМР ( $\delta$ , м.д.): 0,88 (3H, т, J 7 Гц, 8-СН<sub>3</sub>), 1,16–1,66 (8H, м, СН<sub>2</sub>-алкил.), 2,95 (1H, дд, J<sub>1</sub> 9 Гц, J<sub>2</sub> 18 Гц), 3,11 (1H, дд, J<sub>1</sub> 2,4 Гц, J<sub>2</sub> 18 Гц) {2-СН<sub>2</sub>}, 3,65 (1H, уш.с, 3-ОН), 4,16–4,25 (1H, м, 3-СН), 6,80–6,98 (1H, м, 4'-ОН), 6,85 (2H, д, J 9 Гц), 7,85 (2H, д, J 9 Гц) {аром. протоны}.

### Синтез $\beta$ -хлоркетонов из $\beta$ -гидроксикетонов

*1-(4-Гидроксифенил)-3-хлор-октан-1-он (73)*. К раствору 0,766 г  $\beta$ -гидроксикетона **71** в 20 мл диоксана прибавили 1,5 мл концентрированной соляной кислоты. Полученную реакционную смесь перемешивали 22,5 ч при 20°C. Затем добавили 40 мл толуола и 50 мл насыщенного водного раствора хлорида натрия. Водный раствор отделили и подвергли дополнительной экстракции толуолом (2x20 мл). Объединенные толуольные экстракты последовательно промыли 30 мл насыщенного раствора бикарбоната натрия и 30 мл насыщенного раствора хлорида натрия. После осушки сульфатом натрия растворитель отогнали при пониженном давлении. Остаток

кристаллизовали из смеси толуола с петролейным эфиром. Получено 0,577 г  $\beta$ -хлоркетона **73**. Выход 70%. Т. пл. 56–57°C (толуол-петролейный эфир) (разл.). УФ спектр ( $\lambda_{\text{max}}$ , нм): 221,1, 279,8. ИК спектр, см<sup>-1</sup>: 3585, 3100–3500 (О-Н), 3025, 3010 (С-Н<sub>аром</sub>), 2960, 2930, 2875, 2865 (С-Н<sub>алкил</sub>), 1675 (С=О), 1605, 1585, 1510 (С=С<sub>аром</sub>). Спектр ПМР ( $\delta$ , м.д.): 0,88 (3H, т, J 6,8 Гц, 8-СН<sub>3</sub>), 1,20–1,38 (4H, м, 6-СН<sub>2</sub>, 7-СН<sub>2</sub>), 1,40–1,62 (2H, м, 5-СН<sub>2</sub>), 1,69–1,89 (2H, м, 4-СН<sub>2</sub>), 3,18 (1H, дд, J<sub>1</sub> 5,6 Гц, J<sub>2</sub> 16,4 Гц), 3,50 (1H, дд, J<sub>1</sub> 8 Гц, J<sub>2</sub> 16,4 Гц) {2-СН<sub>2</sub>}, 4,48–4,57 (1H, м, 3-СН-Cl), 5,74 (1H, уш.с, 4'-ОН), 6,88 (2H, д, J 8,8 Гц), 7,89 (2H, д, J 8,8 Гц) {аром. протоны}.

### Синтез $\alpha,\beta$ -непредельных кетонов из $\beta$ -гидроксикетонов

*1-(4-Гидроксифенил)-окт-2-ен-1-он (72)*. К раствору 0,44 г  $\beta$ -гидроксикетона **71** в 15 мл диоксана прибавили 0,3 мл 70%-ного раствора хлорной кислоты. Полученную реакционную смесь перемешивали 18 ч при 15–17°C. Затем

добавили 40 мл этилацетата и 40 мл насыщенного водного раствора хлорида натрия. Водный раствор отделили и подвергли дополнительной экстракции этилацетатом (2x15 мл). Объединенные этилацетатные экстракты последова-



тельно промыли 20 мл насыщенного раствора бикарбоната натрия и 20 мл насыщенного раствора хлорида натрия. После осушки сульфатом натрия растворитель отогнали при пониженном давлении. Остаток кристаллизовали из смеси толуола с петролейным эфиром. Получено 0,27 г непредельного кетона **72**. Выход 65%. Т. пл. 67–68°C (толуол-петролейный эфир). ИК спектр, см<sup>-1</sup>:

3590, 3100–3500 (O-H), 3035, 3015 (C-H<sub>аром.</sub>), 2965, 2935, 2875, 2865 (C-H<sub>алкил.</sub>), 1662 (C=O), 1618 (C=C), 1605, 1585, 1513 (C=C<sub>аром.</sub>). Спектр ПМР (δ, м.д.): 0,88 (3H, т, J 7,2 Гц, 8-CH<sub>3</sub>), 1,20–1,40 (4H, м, 6-CH<sub>2</sub>, 7-CH<sub>2</sub>), 1,50 (2H, квинтет, J 7 Гц, 5-CH<sub>2</sub>), 2,28 (2H, искаж. кв, J 7 Гц, 4-CH<sub>2</sub>), 6,82–6,98 (2H, м, 2-CH и 4'-OH), 7,05 (1H, тд, J<sub>1</sub> 7 Гц, J<sub>2</sub> 15 Гц, 3-CH), 6,90 (2H, д, J 8,5 Гц), 7,89 (2H, д, J 8,5 Гц) {аром. протоны}.

### Получение сложных эфиров

*4-Этилфениловый эфир 4-(5-пентил-4,5-дигидроизоксазол-3-ил)-бензойной кислоты (33a)* [20]. К смеси 0,53 г кислоты **31a**, 0,3 г 4-этилфенола **32a** и 0,45 г дициклогексилкарбодимида в 15 мл метиленхлорида добавили каталитические количества *N,N*-диметиламинопиридина. Реакционную смесь перемешивали в течение 24 часов. Осадок отфильтровали через слой оксида алюминия и промыли дополнительно метиленхлоридом. Объединенный фильтрат упарили при пониженном давлении, остаток перекристаллизовали из 2-пропанола. Получили 0,7 г

сложного эфира **33a**. Выход 79,2%. ИК спектр (CHCl<sub>3</sub>, см<sup>-1</sup>): 3015 (C-H<sub>аром.</sub>), 2955, 2925, 2850 (C-H<sub>алкил.</sub>), 1725, 1275, 1075 (COOAr), 1600, 1500 (C=C<sub>аром.</sub>). Спектр ПМР (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 0,86 (3H, т, J 6,5 Гц, CH<sub>3</sub>), 1,20 (3H, т, J 7,5 Гц, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Ar), 1,24–1,80 (8H, м, CH<sub>2</sub>-группы), 2,60 (2H, кв, J 7,5 Гц, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Ar), 2,94 (1H, дд, J<sub>1</sub> 8,5 Гц, J<sub>2</sub> 16,5 Гц, 4-CH), 3,36 (1H, дд, J<sub>1</sub> 10,5 Гц, J<sub>2</sub> 16,5 Гц, 4-CH), 4,66–4,80 (1H, м, 5-CH), 7,06 (2H, д, J 8,5 Гц, аром. протоны), 7,20 (2H, д, J 8,5 Гц, аром. протоны), 7,72 (2H, д, J 8,5 Гц, аром. протоны), 8,14 (2H, д, J 8,5 Гц, аром. протоны).

### Синтез бензиловых эфиров

*4-Фторбензиловый эфир 1-(4-гидроксифенил)окт-2-ен-1-он (78a)*. К раствору 0,1 г β-хлоркетона **73** и 0,052 мл 4-фторбензилхлорида **77a** в 50 мл метилэтилкетона добавили 3 г карбоната ка-

лия. Полученную реакционную смесь княтили при перемешивании 15 ч. Затем отфильтровали неорганический осадок, промыли его на фильтре 50 мл метилэтилкетона. Растворитель отогнали

при пониженном давлении, остаток перекристаллизовали из 2-пропанола. Выход 59%. Т.пл. 96–97°C (2-пропанол). ИК спектр,  $\text{см}^{-1}$ : 3025, 3015 (C-H<sub>аром</sub>), 2955, 2930, 2870, 2855 (C-H<sub>алиф</sub>), 1660 (C=O), 1610 (C=C), 1595, 1570, 1510 (C=C<sub>аром</sub>). Спектр ПМР ( $\delta$ , м.д.): 0,89 (3H, т, J 6,8 Гц, 8-CH<sub>3</sub>), 1,16–1,40 (4H, м, 6-CH<sub>2</sub>, 7-CH<sub>2</sub>), 1,51 (2H, квинтет, J 7 Гц, 5-CH<sub>2</sub>),

2,29 (2H, кв, J 7 Гц, 4-CH<sub>2</sub>), 5,08 (2H, с, OCH<sub>2</sub>), 6,87 (1H, д, J 15,6 Гц, 2-CH), 6,94–7,14 (1H, м, 3-CH), 6,99 (2H, д, J 8,8 Гц), 7,04–7,14 (2H, м), 7,40 (2H, м), 7,93 (2H, д, J 8,8 Гц) {аром. протоны}.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант X 04M-118).

### Литература

1. Grundmann C. // *Synthesis*. – 1970. – № 7. – P. 344–359.
2. Ахрем А. А., Лахвич Ф. А., Хрипач В. А. // *Химия гетероцикл. соедин.* – 1981. – № 9. – С. 1155–1173.
3. Лахвич Ф. А., Королёва Е. В., Ахрем А. А. // *Химия гетероцикл. соедин.* – 1989. – № 4. – С. 435–453.
4. Kozikowski A. P. // *Acc. Chem. Res.* – 1984. – Vol. 17. – P. 410–416.
5. Kanemasa S., Tsuge O. // *Heterocycles*. – 1990. – Vol. 30, № 1. – P. 719–736.
6. Котяткина А. Н., Жабинский В. Н., Хрипач В. А. // *Успехи химии*. – 2001. – Т. 70, № 8. – С. 730–743.
7. McGhie K. E., Paton R. M. // *Carbohydr. Res.* – 1999. – Vol. 321, № 1-2. – P. 24–41.
8. Paton R. M., Young A. A. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*. – 1997. – № 5. – P. 629–636.
9. Schaller C., Vogel P., Jäger V. // *Carbohydr. Res.* – 1998. – Vol. 314, № 1-2. – P. 25–36.
10. Ukaji Y., Ima M., Yamada T., Inomata K. // *Heterocycles*. – 2000. Vol. 52, № 2. – P. 563–566.
11. Bärman H., Prahlad V., Tao C., Yun Y. K., Wang Z., Donaldson W. A. // *Tetrahedron*. – 2000. – Vol. 56, № 15. – P. 2283–2295.
12. Kai H., Matsumoto H., Hattori N., Takase A., Fujiwara T., Sugimoto H. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2001. – Vol. 11, № 15. – P. 1997–2000.
13. Zhang L. H., Chung J. C., Costello T. D., Valvis I., Ma P., Kauffman S., Ward R. // *J. Org. Chem.* 1997. – Vol. 62, № 8. – P. 2466–2470.
14. Pruitt J. R., Pinto D. J., Estrella M. J., Bostrom L. L., Knabb R. M., Wong P. C., Wright M. R., Wexler R. R. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2000. – Vol. 10, № 8. – P. 685–689.
15. Brettle R., Dunmur D. A., Marson C. M., Pinol M., Toriyama K. // *Liquid Crystals*. – 1993. – Vol. 13. – P. 515.
16. Iglesias R., Serrano J. L., Sierra T. // *Liquid Crystals*. – 1997. – Vol. 22. – P. 37.
17. Friedman M. R., Toyne K. J., Goodby J. W., Hird M. // *Liquid Crystals*. – 2001. Vol. 28. P. 901.



18. *Bezborodov V. S., Lee C. J., Uh K. H.* 6<sup>th</sup> International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals. Conference Summaries. Brest, France. — 1997. P. 152–153.
19. *Bezborodov V. S., Kauhanka N. N., Lapanik V. I., Lee C. J.* // *Liquid Crystals.* — 2003. — Vol. 30, № 5. — P. 579–583.
20. *Безбородов В. С., Ковганко Н. Н., Лапаник В. И.* // *Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук.* — 2003. — № 1. — С. 48–52.
21. *Митько А. А., Безбородов В. С., Ковганко Н. Н., Лапаник В. И.* // *Вестн. БГУ. Сер. 1.* — 2002. — № 3. — С. 44–50.
22. *Безбородов В. С., Ковганко Н. Н., Лапаник В. И.* // *Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук.* — 2003. — № 3. — С. 76–79.
23. *Безбородов В. С., Ковганко Н. Н., Лапаник В. И.* // *Вестн. БГУ. Сер. 2.* — 2003. — № 2. — С. 3–7.
24. *Безбородов В. С., Ковганко Н. Н., Лапаник В. И.* // *Журн. орг. хим.* — 2003. — Т. 39, № 12. — С. 1848–1851.
25. *Kusumoto T., Sato K.-I., Ogino K., Hiyama T., Takehara S., Osawa M., Nakamura K.* // *Liquid Crystals.* 1993. — Vol. 14, № 3. — P. 727–732.
26. *Curran D. P.* // *J. Am. Chem. Soc.* — 1983. — Vol. 105, № 18. — P. 5826–5833.
27. *Kozikowski A. P., Li C.-S.* // *J. Org. Chem.* — 1985. — Vol. 50, № 6. — P. 778–785.
28. *Bezborodov V. S., Kauhanka N. N., Lapanik V. I.* 19<sup>th</sup> International Liquid Crystals Conference. Conference Summaries. Edinburg, Scotland. — 2002. P. 833.
29. *Bezborodov V. S., Kauhanka N. N., Lapanik V. I.* *Liquid Crystals.* — 2004. — Vol. 31, № 2. — P. 295–297.
30. *Alben R.* // *J. Chem. Phys.* — 1973. — Vol. 59. — P. 4299.
31. *Kishikawa K., Harris M. C., Swager T. M.* // *Chem. Mater.* — 1999. — Vol. 11, № 4. — P. 867–871.

Поступило 26.04.2004

### Summary

*A results on chemical synthesis of new liquid crystalline compounds based on 2-isoxazolines, products of their transformation and 3,4-disubstituted furoxanes are reviewed.*

