

информ. материалы / Гос. ком. по пром-сти строит. материалов при Госстрое СССР, Гос. науч.-исслед. ин-т строит. керамики. – М., 1960. – Вып. 2. – С. 12–21.

2. Квятковская, К. К. Очистка каолинов Кампановского месторождения от красящих окислов железа химическим способом / К. К. Квятковская // Труды / Гос. науч.-исслед. ин-т строит. керамики. – М., 1969. – Вып. 30. – С. 73–80.

УДК 547.539.1

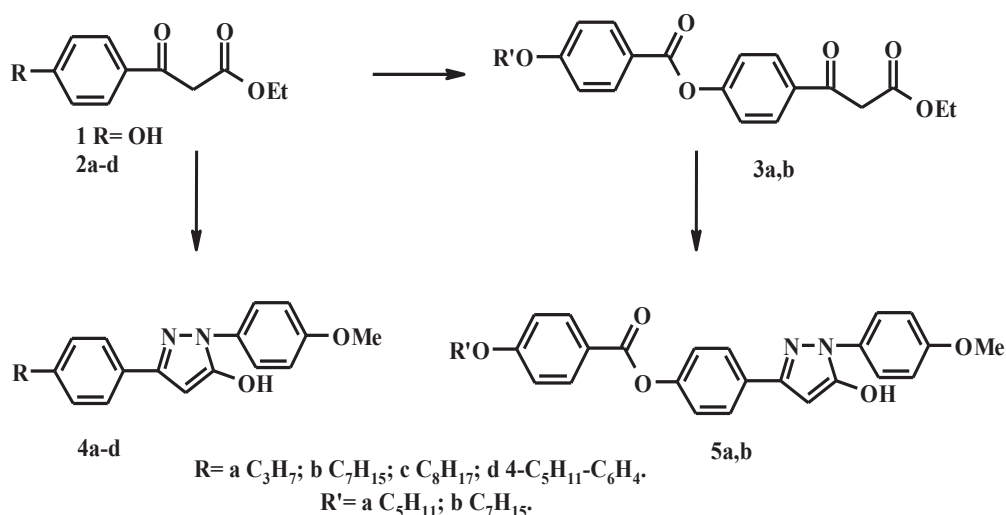
В.Н. Ковганко, доц., канд. хим. наук;
Д.С. Дорощук, инж. (БГТУ, г. Минск)

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ МЕЗОГЕННЫХ 1,3- И 3,5-ДИЗАМЕЩЕННЫХ ПИРАЗОЛОВ НА ОСНОВЕ 3-КЕТОЭФИРОВ

Замещенные азолы относятся к перспективным гетероциклическим мезогенам [1–4]. Так, в настоящее время разработаны методы синтеза жидкокристаллических 2-изоксазолинов, изоксазолов и пиразолов [1–4].

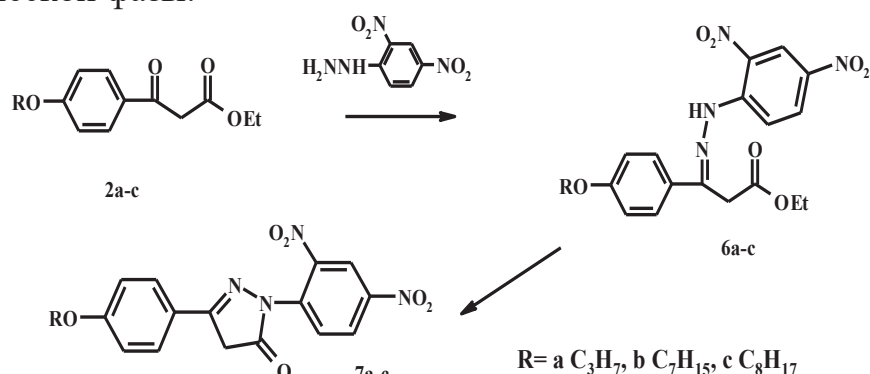
Нашей исследовательской группой на протяжении последних лет также синтезирован ряд новых мезогенных 1,3- и 3,5-дизамещенных пиразолов на основе 3-кетозэфиров.

В основе одного из разработанных нами подходов лежит взаимодействие мезогенных 3-арил-3-кетозэфиров с 4-замещенными арилгидразинами. В результате могут быть получены мезогенные 1,3-диарилпиразолы.

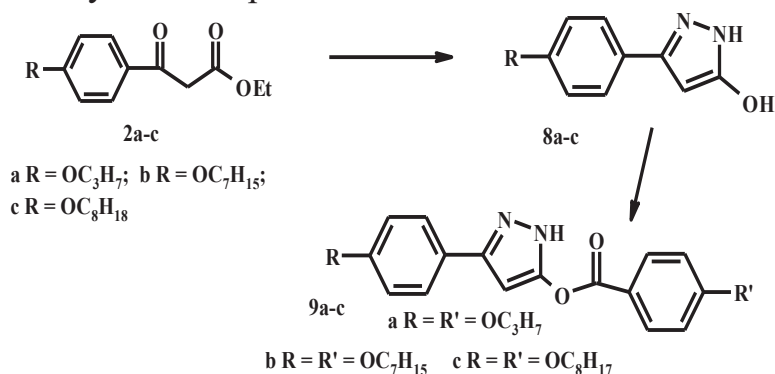


Замещенные пиразолы **4a-d** и **5a, b** получены сплавлением кетоэфиров **2b-d** и **3a, b** с гидрохлоридом 4-метоксифенилгидразина и ацетатом натрия в присутствии инертных хлорида или сульфата натрия при 100°C. Выходы целевых пиразолонов составили 60–90 %.

Строение синтезированных соединений **4, 5** подтверждено данными УФ, ИК и ЯМР спектров. Так, в ЯМР ^1H спектрах соединений **4, 5** отсутствуют характерные триплеты и квартеты этилокси группы, которые наблюдаются в спектрах исходных β -кетоэфиров **2, 3**. Для соединений **5a, b** установлено наличие монотропной жидкокристаллической нематической фазы.



Аналогичная схема синтеза использована также для получения мезогенных 1-(2,4-динитрофенил)-3-арилпиразол-5-онов **7a-c**. Замещенные кетоэфиры **2a-c** вводили в реакцию с 2,4-динитрофенилгидразином. Полученные гидразоны **6a-c** далее подвергали внутримолекулярной циклизации под действием метилата натрия. При этом получены соответствующие пиразолоны **6a-c**.



Нами также получены новые жидкокристаллические эфиры 3-арил-5-гидрокипиразолов **9a-c**. Для этого реакцией гидразин гидрата с кетоэфирами **2a-c** синтезированы 3-арилпиразолоны **8a-c**.

Далее нами использована этерификация соединений **8a-c** хлорангидридами кислот. Необходимые хлорангидриды синтезированы из со-

ответствующих 4-алкоксибензойных кислот взаимодействием с тионилхлоридом. Этерификацию соединений **8a-c** осуществляли в присутствии пиридина.

Строение синтезированных соединений **9a-c** подтверждено данными УФ, ИК и ЯМР спектроскопии. В ИК спектрах этих соединений присутствуют полосы C=O связи, характерные для беноатов при 1735–1738 см⁻¹. В ЯМР ¹H спектрах пиразолов **9** присутствуют сигналы протонов алкоксильных групп и ароматических заместителей. Данные по интегральной интенсивности указывают, что в процессе синтеза к соединениям **8** присоединяется только один остаток бензойной кислоты. Протонам 4-СН пиразольного цикла веществ **9** соответствуют синглеты при δ 6,61 м. д. В ЯМР ¹³C спектре пиразолов **9** сигнал углерода 4-С пиразольного гетероцикла присутствует около 93 м. д.

Изучение температур фазовых переходов показало, что для соединений **9a-c** характерно наличие термотропных жидкокристаллических фаз. Для соединения **9a** обнаружена нематическая фаза в интервале 21°C. Для соединений **5b,c** обнаружены смектические и нематические жидкокристаллические фазы.

Приведенные данные подтверждают перспективность синтеза новых мезогенных пиразолов с использованием разработанных подходов.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия» (подпрограмма Синтез и направленное модифицирование регуляторов биопроцессов) (Биорегуляторы), задание 2.1 (НИР 8).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ковганко В. Н., Ковганко Н. Н., Дорощук Д. С. // Доклады НАН Беларуси. – 2015. – Т. 59, № 4. – С. 63–67.
2. Kauhanka U. M., Kauhanka M. M. // Liq. Cryst. – 2006. – Vol. 33, № 1. – P. 121–127.
3. Tavares A., Toldo J. M., Vilela G. D., Gonçalves P. F., Bechtold I. H., Kitney S. P., Kellyd S. M., Merlo A. A. // New J. Chem. – 2016. – Vol. 40, № 1. – P. 393–401.
4. Tavares A., Ritter O. M. S., Vasconcelos U. B., Arruda B. C., Schrader A., Schneider P. H., Merlo A. A. // Liq. Cryst. – 2010. – Vol. 37, № 2. – P. 159–169.