

О ПОЛУЧЕНИИ НОВЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ДИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППИРОВКИ В БОКОВОЙ ЦЕПИ

В.Н. Ковганко, Н.Н. Ковганко

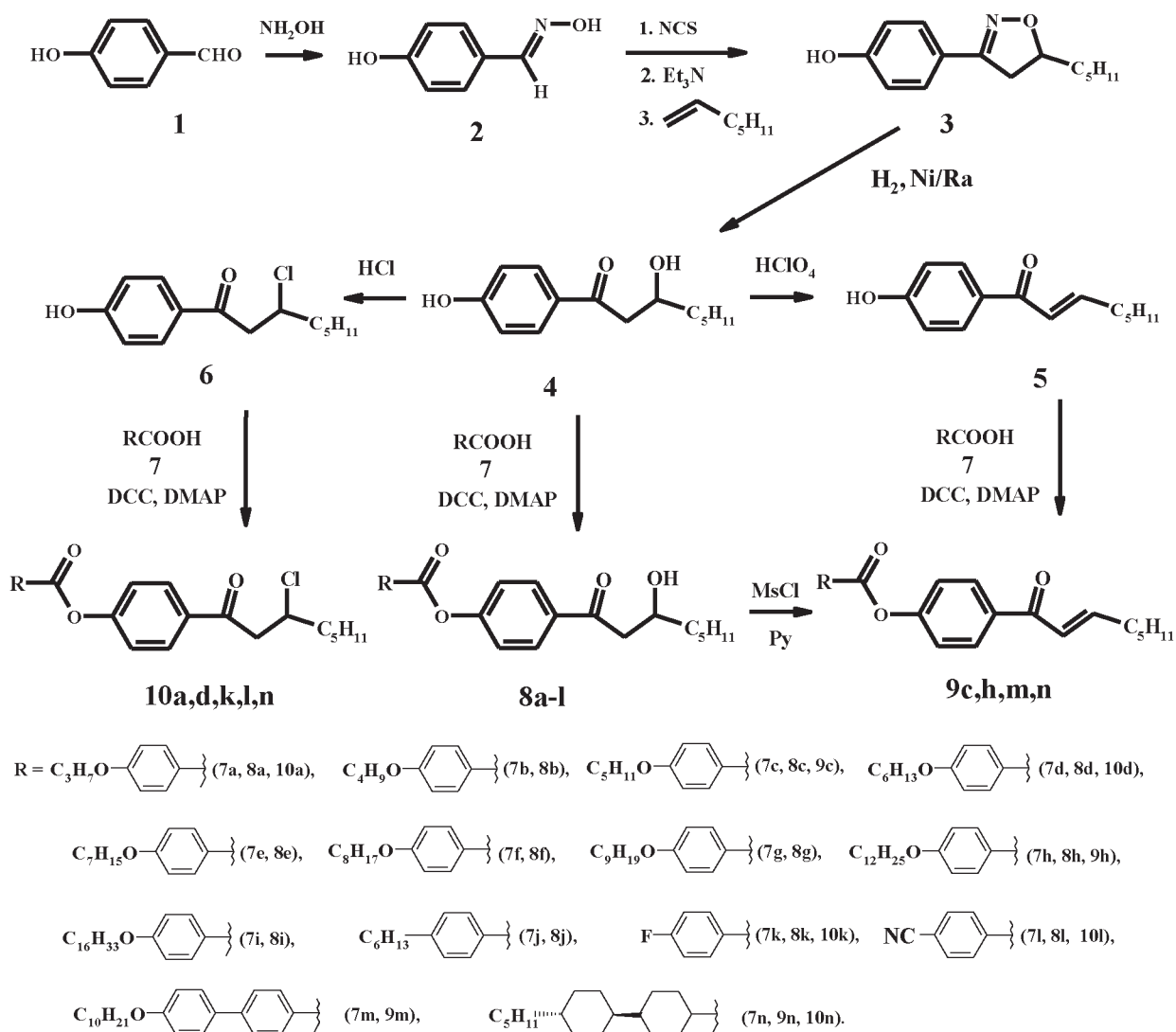
Научно-исследовательское учреждение "Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко" БГУ, ул. Курчатова, 7, 220064 Минск, Беларусь, kauhanka@bsu.by

Известно, что раскрытие гетероцикла в замещенных 2-изоксазолинах широко используется для синтеза различных дифункциональных соединений [1, 2]. Так, например, могут быть получены β -гидроксикетоны, α,β -непредельные кетоны и аминокспирты [1, 2]. Нами предположено, 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 β -гидроксикетонной группировкой в боковой цепи [3].

Одна из предложенных ранее схем синтеза [4] жидкокристаллических соединений на основе 2-изоксазолинов включает превращение исходного 4-гидроксibenзальдегида **1** в оксим **2**, из которого затем получен соответствующий нитрилоксид при последовательном действии *N*-хлорсукцинимидом и триэтиламина. Дальнейшей реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения данного нитрилоксида с гептен-1 получен 2-изоксазолин **3**. Далее гидрированием 2-изоксазолина **3** в присутствии борной кислоты над никелем Ренея с выходом 76% нами получен β -гидроксикетон **4**. Дегидратацией данного соединения под действием хлорной кислоты в диоксане с выходом 65% получен α,β -непредельный кетон **5**. При реакции β -гидроксикетона **4** с концентрированной соляной кислотой с выходом 70% синтезирован β -хлоркетон **6**.

Для дальнейшего синтеза новых жидкокристаллических соединений с функционально модифицированной боковой цепью на основе полученных фенолов **4-6** нами использована реакция этерификации соответствующими карбоновыми кислотами **7a-n**. В результате с выходами 60-93% получены сложные эфиры **8-10**.

Также исходя из β -гидроксикетона **4** нами осуществлен синтез сложных эфиров типа **9** альтернативным методом. Его суть заключается в обратном порядке стадий этерификации и дегидратации. Так взаимодействием соединения **4** с 4-додецилоксибензойной кислотой **7h** нами получен сложный эфир **8h**. Последующей реакцией бензоата **8h** с метансульфохлоридом в пиридине с выходом около 60% синтезирован сложный эфир **9h**.



Мезоморфные свойства синтезированных соединений приведены в таблице. Соединения **8-10** с β -гидроксикетонной, β -хлоркетонной и α,β -еноновой группировками, в основном, образуют смектическую фазу. При этом нами отмечено, что способность образовывать мезофазу и температурный интервал ее существования связаны с характером функциональных групп в боковой цепи.

Среди полученных нами сложных эфиров **8a-l**, молекулы которых содержат β -гидроксикетонную группировку в боковой цепи, 9 соединений обладают мезоморфными свойствами. Так можно указать, что сложный эфир **8a**, молекула которого содержит 4-пропоксибензоатную группировку, жидкокристаллической фазы не образует. Бутилоксибензоат **8b** образует только монотропную смектическую А фазу в интервале 6.5°C . Это указывает на то, что в случае эфиров **8a,b** длина алкоксильного радикала недостаточна для образования и стабилизации термотропного жидкокристаллического состояния. Гомологичные соединения **8c-h** обладают термотропной смектической С фазой, которая при

дальнейшем нагревании переходит в смектическую А фазу. Увеличение длины алкоксильного радикала при переходе от эфира **8c** к эфиру **8f** увеличивает межмолекулярное взаимодействие между алкильными концами жидкокристаллических соединений и тем самым стабилизирует более упорядоченную С фазу. Это объясняет увеличение интервала существования смектической С фазы у сложных эфиров **8c-f** от 10.5°C для соединения **8c** до 30.5°C в случае соединения **8f**. При этом интервал существования смектической А фазы для соединений **8c-g** составляет 1-2.5°C. Дальнейшее увеличение длины алкоксильного радикала увеличивает подвижность алкильных концов жидкокристаллических соединений. Это приводит к уменьшению термостабильности смектической С фазы у бензоатов **8g,h** до 19.5°C и 16°C соответственно и увеличению интервала существования менее упорядоченной смектической фазы А у соединения **8h** до 5.5°C. При увеличении числа атомов углерода в алкоксильном радикале до 16 у бензоата **8i** образуется только термотропная смектическая А фаза в температурном интервале 20°C. Влияние β-гидроксикетонной группировки на мезоморфные свойства 4-алкоксибензоатов **8** можно заметить при сопоставлении интервалов температур фазовых переходов этих соединений с интервалом описанных ранее 4-алкоксибензоатов 1-(4-гидроксифенил)-октан-1-она [6], которые отличаются от полученных нами отсутствием спиртовой гидроксигруппы в алкильной цепи молекулы. Введение β-гидроксикетонной группировки увеличивает интервал существования термотропной смектической мезофазы эфиров **8b-f,h**. Кроме того, описанные ранее сложные эфиры образуют только менее упорядоченную смектическую А мезофазу [6].

Сложный эфир **8j** мезофазы не образует. Это может быть объяснено ослаблением межмолекулярного взаимодействия при замене алкоксильного радикала в боковой цепи на алкильный. Следует отметить, что введение полярных групп в терминальную часть молекулы соединений **8k,l** также приводит к исчезновению жидкокристаллических свойств.

Соединения **9c,h**, содержащие еноновую группировку в боковой цепи, не обладают жидкокристаллическими свойствами. Хотя амилоксибензиловый и додецилоксибензиловый эфиры соединения **4** обладают смектической мезофазой в довольно широком интервале. Дегидратация и переход к соединениям с еноновой группировкой в боковой цепи ослабляет полярное межмолекулярное взаимодействие. Это, вероятнее всего, и приводит к тому, что в двухкольчатых алкоксибензоатах **9c,h** отсутствует мезофаза. Этерификация фенола **5** замещенными бифенил- и бициклогексилкарбоновыми кислотами приводит к трехкольчатым сложным эфирам **9m** и **9n**. Соединение **9m** обладает смектической жидкокристаллической мезофазой С в интервале 80.5°C, а соединение **9n** кроме смектической фазы С в интервале 85°C обладает менее упорядоченной смектической фазой А в интерва-

ле 8°C. Таким образом, у сложных эфиров с еноновой группировкой в боковой цепи типа **9** образование мезофаз происходит при переходе от двухкольчатых соединений к трехкольчатым. Однако вместе со стабилизацией и расширением интервала существования мезофазы в трехкольчатых жидких кристаллах возрастают температуры плавления.

*Таблица. Температуры фазовых переходов синтезированных соединений**

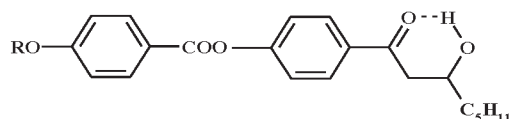
Соединение	Температура плавления, °C	Смектическая фаза	Температура перехода, °C	Нематическая фаза	Температура просветления, °C
Соединения с β-гидроксикетонной группировкой в боковой цепи					
8a	126-126.5	—	—	—	—
8b	(112)	● <i>SmA</i>	—	—	118.5
8c	108	● <i>SmC</i> 118.5 <i>SmA</i>	—	—	119.5
8d	106	● <i>SmC</i> 122.5 <i>SmA</i>	—	—	124.5
8e	103	● <i>SmC</i> 124 <i>SmA</i>	—	—	126
8f	98	● <i>SmC</i> 128.5 <i>SmA</i>	—	—	130
8g	107	● <i>SmC</i> 126.5 <i>SmA</i>	—	—	127.5
8h	108	● <i>SmC</i> 124 <i>SmA</i>	—	—	129.5
8i	104	● <i>SmA</i>	—	—	124
8j	104-104.5	—	—	—	—
8k	129-130	—	—	—	—
8l	123-124	—	—	—	—
Соединения с α,β-еноновой группировкой в боковой цепи					
9c	90.5-91	—	—	—	—
9h	107-107.5	—	—	—	—
9m	125	● <i>SmC</i>	—	—	205.5
9n	98	● <i>SmC</i> 183 <i>SmA</i>	—	—	191
Соединения с β-хлоркетонной группировкой в боковой цепи					
10a	(77)	● <i>SmA</i>	—	—	85
10d	86	● <i>SmB</i> 92.5 <i>SmA</i>	—	—	94
10k	93-94	—	—	—	—
10l	95-96	—	—	—	—
10n	156	● <i>SmC</i> 171 <i>SmA</i>	174	●	179 (разл.)

**В скобках приведены температуры монотропных переходов*

Среди соединений с β -хлоркетонной группировкой в боковой цепи пропоксibenзоат **10a** обладает монотропной жидкокристаллической фазой А в интервале 3°C. У гомологичного гексилоксибензоата **10d** наблюдается стабилизация термотропных смектических мезофаз В в интервале 6.5°C и А в интервале 1.5°C. Таким образом, β -хлоркетоны **10a,d**, также как и сложные эфиры с β -гидроксикетонной группировкой в боковой цепи типа **8**

являются смектогенными соединениями, но характеризуются более узким температурным интервалом существования смектических фаз и более низкой температурой плавления. Это, вероятнее всего, связано с уменьшением полярного взаимодействия при переходе от соединений с β -гидроксикетонной группировкой в боковой цепи к соединениям с β -хлоркетонной группировкой. Также как и в случае соответствующих сложных эфиров **8k,l** соединения **10k,l** с полярными группами в терминальной части молекулы не обладают жидкокристаллическими свойствами. Сложный эфир **10n** кроме смектических мезофаз С и А обладает нематической жидкокристаллической фазой в интервале 5°C, чего не наблюдается в случае сложного эфира замещенной бициклогексанкарбоновой кислоты **9n** с еноновой группировкой в боковой цепи.

При сравнении жидкокристаллических свойств группы гомологичных двухкольчатых 4-алкоксибензоатов наблюдается уменьшение температурного интервала существования смектической фазы при переходе от соединений **8b-i** с β -гидроксикетонной группировкой в боковой цепи к сложным эфирам **10a,d** с β -хлоркетонной группировкой и полное исчезновение мезоморфных свойств у соединений **9c,h** с α,β -еноновой группировкой в боковой цепи. В случае эфиров с β -гидроксикетонной группировкой дополнительная стабилизация мезоморфного состояния может осуществляться за счет внутримолекулярной водородной связи. Это приводит к образованию дополнительного "квазицикла" в молекулах этих соединений.



В заключение следует отметить, что присутствие различных функциональных групп в молекулах синтезированных нами соединений позволяет использовать их при проведении дальнейших модификаций боковых цепей жидкокристаллических соединений.

Литература

1. Лахвич Ф. А., Королёва Е. В., Ахрем А. А., ХГС, № 4, 435 (1989).
2. Kanemasa S., Tsuge O., Heterocycles **30**, 719 (1990).
3. Kusumoto T., Sato K.-I., Ogino K., Hiyama T., Takehara S., Osawa M., Nakamura K., Liquid Crystals **14**, 727 (1993).
4. Безбородов В. С., Ковганко Н. Н., Лапаник В. И., Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук № 3, 76 (2003).
5. Handbook of Liquid Crystals. Vol. 1-3. Ed. Demus D., Goodby J. W., Gray G. W., Spiess H.-W., Vill V., Weinheim, 1998.
6. Liquid Crystals. In: Landolf-Börnstein. New Series/ Ed. O. Madelung. Group IV. Vol. 7b. Springer-Verlag. Berlin, u. a. 1992. p. 144.