

НОВЫЕ 2-ИЗОКСАЗОЛИНСОДЕРЖАЩИЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА: СИНТЕЗ И МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА

Н.Н.Ковганко, В.Н.Ковганко

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

В последнее время в качестве компонентов жидкокристаллических композиций все более широко используются органические соединения, содержащие в своей структуре пятичленные гетероциклы [1-3]. Именно к такого рода соединениям относятся производные 2-изоксазолина. Одним из наиболее практичных методов получения 2-изоксазолинов является реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения нитрилоксидов к алкенам [4,5]. Нами осуществлен синтез новых 2-изоксазолинсодержащих жидкокристаллических соединений [6-11]. Мезоморфные характеристики синтезированных 2-изоксазолинов представлены в таблице. Из данных таблицы следует, что из 33 синтезированных соединений 25 обладают жидкокристаллическими свойствами. По своему химическому строению приведенные в ней соединения разделены нами на три группы. К первой, наиболее многочисленной, относятся 3-арил-5-алкилпроизводные 2-изоксазолина. Анализируя данные таблицы прежде всего можно отметить, что практически все представители данной группы характеризуются наличием мезоморфных свойств. Исключением являются соединение **2f**, у которого мезоморфных свойств не обнаружено. По-видимому, это связано с его высокой температурой плавления, при которой оно начинает разлагаться. Из данных таблицы следует, что большинство мезоморфных 2-изоксазолинов первой группы образуют смектическую фазу, в основном фазу *A*. Вероятнее всего это можно объяснить наличием у них сильного бокового межмолекулярного взаимодействия, приводящего к образованию соответствующей упорядоченной слоевой структуры. Соединения **1a**, **2c**, **2d** и **2i**, кроме смектической фазы, при повышенной температуре образуют также нематическую фазу. Как следует из данных таблицы, 3-арил-5-алкил-2-изоксазолины **2b** и **2h** образуют только одну нематическую фазу. Это, вероятнее всего, вызвано наличием в их структуре фрагмента 3-фтор-4-цианофенола, обладающего высоким дипольным моментом, способствующем нематогенности.

Известно [12], что нематическая жидкокристаллическая фаза обычно характерна для первых гомологов, у которых длина боковой алкильной цепи не превышает 4-5 атомов углерода. Дальнейшее увеличение количества атомов в алкильной цепи приводит к появлению смектической фазы и постепенному исчезновению нематической. Так увеличение

числа атомов углерода в алкоксидной цепочке до девяти приводит к появлению у соединения **1b** наряду со смектической фазой *A* также и смектической фазы *C*. В то же время соединение **1a**, в молекуле которого в алкоксидной цепи имеется 5 атомов углерода образует только смектическую фазу *A* и нематическую фазу. Интересным оказывается сравнение мезоморфных свойств соединений **2a** и **2g** с аналогичными характеристиками их оксааналогов **2c** и **2i**. Из данных таблицы следует, что замена метиленовой группы на атом кислорода приводит, во-первых, к увеличению термической стабильности смектической фазы *A* и, во-вторых, к появлению нематической фазы. По-видимому, это является следствием увеличения дипольного момента молекул **2c** и **2g** за счет замены метиленовой группы на атом кислорода.

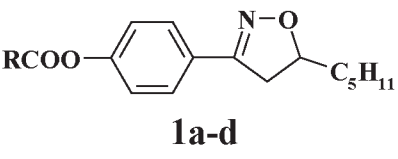
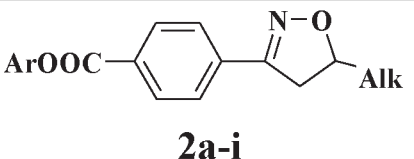
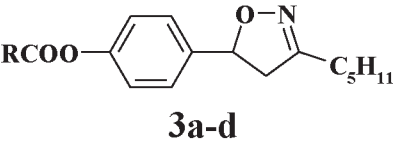
В первой группе наиболее перспективными, на наш взгляд, для практического применения в качестве компонентов жидкокристаллических композиций являются 2-изоксазолины **1d** и **2b**. Первое соединение образует мезофазу в широком температурном интервале (89-222.5°C). Обращает на себя внимание, что данное вещество в интервале температур 89-149°C образует смектическую фазу *C*. Соединения, обладающие такими свойствами являются перспективными для создания ферроэлектрических жидкокристаллических дисплеев [12]. Вещество **2b** является чистым нематиком и, по этой причине, может быть использовано в большинстве жидкокристаллических дисплеев.

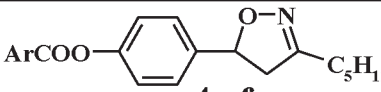
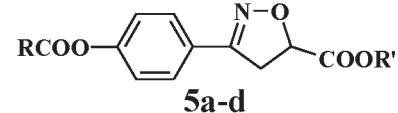
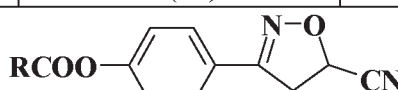
Ко второй группе отнесены 3-алкил-5-арил-2-изоксазолины, региомерные 2-изоксазолинам первой группы. Из десяти полученных соединений пять обладают жидкокристаллическими свойствами. Как правило, все мезоморфные вещества этой группы образуют смектическую фазу (в основном *A*). Только соединение **4d** оказалось чистым нематогеном. Из соединений этой группы наибольший практический интерес представляет 2-изоксазолин **4b**. Это вещество не является мезоморфным, однако, оно имеет низкую температуру плавления и может быть использовано в жидкокристаллических смесях в качестве изотропной добавки. Следует отметить, что производные 3-арил-5-алкил-2-изоксазолина **1a-d** и **2a-i** по сравнению с 3-алкил-5-арил-2-изоксазолинами **3a-d** и **4a-f** обладают более высокими температурами плавления и просветления.

По нашему мнению, основной причиной наличия хороших жидкокристаллических свойств у 3-арил-5-алкил-2-изоксазолинов и отсутствие их у 3-алкил-5-арил-2-изоксазолинов, является наличие у первых сильного сопряжения между ароматической π -системой бензольного кольца с $C=N$ -связью и неподеленной парой атома кислорода 2-изоксазолинового цикла. Это приводит к выпрямлению молекул в целом и к повышению жесткости их центральной части. С другой стороны, отсутствие такого сопряжения у соедине-

ний ряда 3-алкил-5-арил-2-изоксазолина приводит к искривлению формы молекул в месте соединения с атомом C-5 изоксазолинового цикла и, соответственно, к уменьшению жесткости центральной части.

Таблица. Температуры фазовых переходов синтезированных соединений*

Со- едине- ние	Температура плавления, °C	Смектическая фаза	Темпера- тура пе- рехода, °C	Немати- ческая фаза	Температура просветле- ния, °C
I. 3-Арил-5-алкил-2-изоксазолины  1a-d R= $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\{$, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\{$, $\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-\{$, $\text{C}_{10}\text{H}_21-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\{$ 1a 1b 1c 1d					
1a	137.5	• <i>SmA</i>	146.5	•	160
1b	118.4	• <i>SmC</i> 154 <i>SmA</i>	—	—	162.5
1c	123.5	• <i>SmA</i>	—	—	155
1d	89	• <i>SmC</i> 149 <i>SmA</i>	—	—	222.5
 2a-i Alk = C_5H_{11} (2a-f), C_4H_9 (2g-i), Am* = (S)-2-метилбутил, Oct* = (S)-1-метилгептил Ar = Et-$\text{C}_6\text{H}_4-\{$ (2a, 2g), NC-$\text{C}_6\text{H}_3(\text{F})-\{$ (2b, 2h), MeO-$\text{C}_6\text{H}_4-\{$ (2c, 2i), $\text{H}_{11}\text{C}_5-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\{$ (2d), Oct*OOC-$\text{C}_6\text{H}_4-\{$ (2e), Am*OOC-$\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\{$ (2f)					
2a	128	• <i>SmA</i>	—	—	154
2b**	92.5	—	—	•	129
2c	143	• <i>SmA</i>	159	•	178
2d	(127)	• <i>SmA</i>	(135.5)	•	147
2e	85	• <i>SmB</i>	—	—	126
2f	220-4 (разл.)	—	—	—	—
2g	132	• <i>SmA</i>	—	—	145
2h	107	—	—	•	138
2i	(132)	• <i>SmA</i>	153	•	179.5
II. 3-Алкил-5-арил-2-изоксазолины  3a-d R= $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\{$, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\{$, $\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-\{$, $\text{C}_{10}\text{H}_21-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\{$ 3a 3b 3c 3d					

3a	79.5	—	—	—	—
3b	(60.5)	● <i>SmA</i>	—	—	78
3c	(63)	● <i>SmA</i>	—	—	85.5
3d	67.5	● <i>SmB</i>	—	—	127.5
 4a-f Ar = Et-C₆H₄- (4a), NC-C₆H₃(F)- (4b), MeO-C₆H₄- (4c), H₁₁C₅-C₆H₄- (4d), Oct*OOC-C₆H₄-C₆H₄- (4e), H₁₇C₈-C₆H₄- (4f).					
4a	101	—	—	—	—
4b	53	—	—	—	—
4c	108	—	—	—	—
4d	124	—	—	●	153
4e	(124)	● <i>SmA</i>	—	—	136
4f	142	—	—	—	—
III. Производные 2-изоксазолин-3-арил-5-карбоновой кислоты  5a-d R' = Am* - (S)-2-метилбутил (5a,b), Oct* - (S)-1-метилгептил (5c,d) R = C₉H₁₉O-C₆H₄- (5a, 5c), C₁₀H₁₁-C₆H₃(Cl)-C₆H₄- (5b, 5d).					
5a	50	● <i>SmC</i> 81.5 <i>SmA</i>	—	—	87.5
5b	87	● <i>SmC</i> 116 <i>SmA</i>	—	—	153
5c	48.5	● <i>SmA</i>	—	—	68
5d	(52)	● <i>SmB</i> (84) <i>SmA</i>	—	—	124
 6a-f R = C₉H₁₉O-C₆H₄- (6a), C₈H₁₇O-C₆H₄- (6b), CH₃ (6c), C₅H₁₁-C₆H₄- (6d), C₇H₁₅-C₆H₄- (6e), C₈H₁₇-C₆H₄- (6f)					
6a	(87)	● <i>SmA</i>	—	—	136.5
6b	(86)	● <i>SmA</i>	—	—	132
6c	137.5	—	—	—	—
6d	107	● <i>SmA</i>	—	—	121
6e	121	—	—	—	—
6f	98	● <i>SmE</i>	—	—	110

* В скобках приведены температуры монотропных переходов

** Переход $Cr_1 \rightarrow Cr_2$ 74°C

В третью группу нами объединены вещества, имеющие у *C*-3 арильный заместитель и цианогруппу или алкоксикарбонильную функцию у *C*-5 атома 2-изоксазолинового цикла. По химическому строению эти вещества относятся к производным 2-изоксазолин-3-арил-5-карбоновой кислоты. Вещества данной группы за исключением соединений **6c** и **6e** характеризуются наличием смектической мезофазы и отсутствием нематической. Следует указать, что предпринимая синтез этих веществ мы ожидали проявления у них хиральной смектической фазы *C*. Как следует из данных таблицы только соединения **5a** и **5b** образуют смектическую фазу *C*. Однако она не является хиральной. По этой причине они только ограниченно могут использоваться в качестве компонентов композиций для устройств отображения информации на ферроэлектрических жидкокристаллических материалах. Среди шести полученных сложных эфиров **6a-f**, содержащих полярную цианогруппу на конце молекулы, производные 4-алкоксибензойной кислоты **6a,b** образуют мотропную смектическую фазу *A* с температурным интервалом существования 46 и 49.5°C соответственно. Соединение **6f**, производное 4-алкилбензойной кислоты, образует жесткую смектическую фазу *E*, близкую по строению к кристаллической фазе. В тоже время гомологичное соединение **6e** не образует никакой мезофазы. Сложный эфир *транс*-пентилциклогексанкарбоновой кислоты **6d** дает смектическую фазу *A* с температурным интервалом существования 14°C.

Таким образом, результаты нашего исследования демонстрируют перспективность синтеза новых жидкокристаллических соединений на основе 2-изоксазолинов.

Литература

1. Brettle R., Dunmur D. A., Marson C. M., Pinol M., Toriyama K., Liquid Crystals **13**, 515 (1993).
2. Iglesias R., Serrano J. L., Sierra T., Liquid Crystals **22**, 37 (1997).
3. Friedman M. R., Toyne K. J., Goodby J.W., Hird M., Liquid Crystals **28**, 901 (2001).
4. Grundmann C., Synthesis, № 7, 344 (1970).
5. Kanemasa S., Tsuge O., Heterocycles **30**, 719 (1990).
6. Bezborodov V. S., Kauhanka N. N., Lapanik V. I., Lee C. J., Liquid Crystals **30**, 579 (2003).
7. Безбородов В. С., Ковганко Н. Н., Лапаник В. И., Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук, № 1, 48 (2003).
8. Минько А. А., Безбородов В. С., Ковганко Н. Н., Лапаник В. И., Вестн. БГУ. Сер. 1, № 3, 44 (2002).
9. Безбородов В. С., Ковганко Н. Н., Лапаник В. И., Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук, № 3, 76 (2003).
10. Безбородов В. С., Ковганко Н. Н., Лапаник В. И., Вестн. БГУ. Сер. 2., № 2, 3 (2003).
11. Безбородов В. С., Ковганко Н. Н., Лапаник В. И., Ж. орг. хим. **39**, 1848 (2003).
12. Handbook of Liquid Crystals. Vol. 1-3. Ed. Demus D., Goodby J. W., Gray G. W., Spiess H.-W., Vill V., Weinheim, 1998.