



УДК 547.786 + 544.25

В.С. БЕЗБОРОДОВ, Н.Н. КОВГАНКО, В.И. ЛАПАНИК

СИНТЕЗ И ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2-ИЗОКСАЗОЛИН-3-АРИЛ-5-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ*

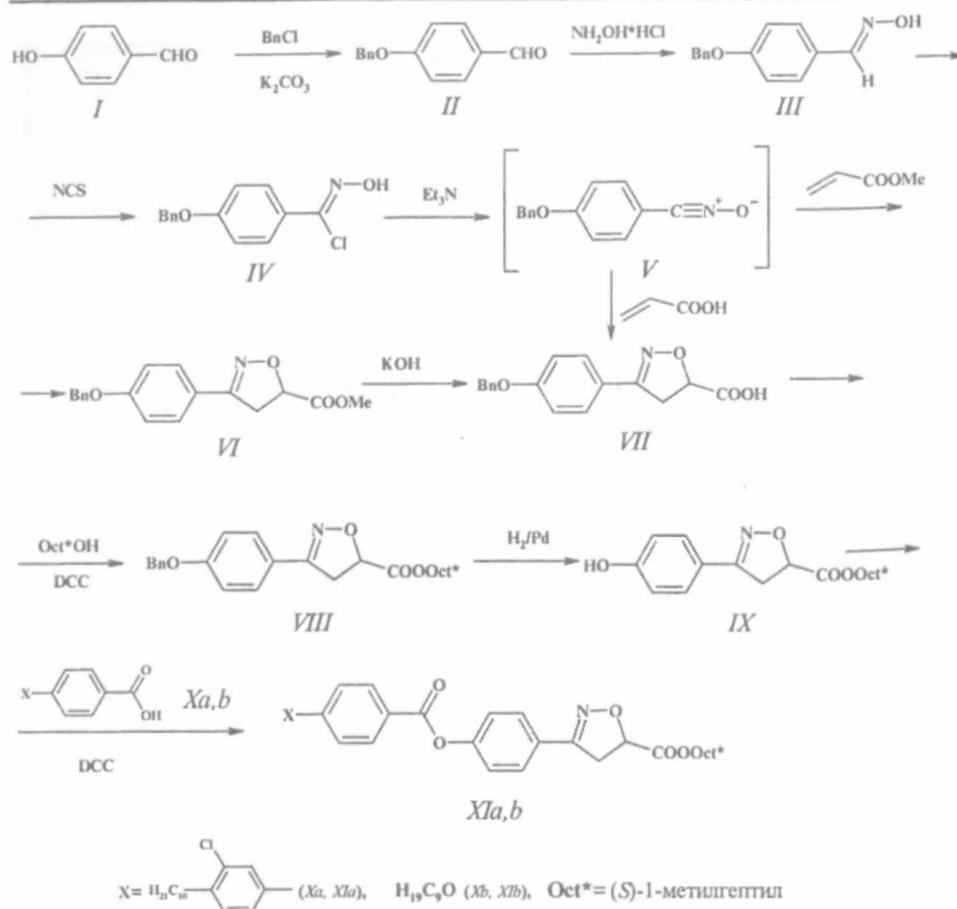
The synthetic approach to a new derivatives of 2-isoxazoline-3-aryl-5-carboxylic acid that possess liquid crystalline properties is described. The spectral and liquid crystalline properties of these compounds are given.

Мезоморфные гетероциклические соединения являются эффективными компонентами жидкокристаллических (ЖК) композиций, предназначенных для использования в разнообразных электрооптических устройствах отображения информации [1–3]. Среди таких веществ особое место занимают пятичленные гетероциклические соединения, образующие смектическую фазу С или нематическую фазу при низкой температуре [4, 5].

Ранее нами были изучены жидкокристаллические свойства 3-арил-5-алкил-2-изоксазолинов [6] и 3-алкил-5-арил-2-изоксазолинов [7]. Развитие данных исследований предполагало изучение синтеза оптически активных эфиров 2-изоксазолин-3-арил-5-карбоновой кислоты, мезоморфных свойств и перспективности их использования в устройствах отображения информации на ферроэлектрических ЖК-материалах. Оптически активные (*S*)-1-метилгептиловые эфиры 2-изоксазолин-3-арил-5-карбоновых кислот (XI *a*, *b*) были получены согласно приведенной схеме, когда на первой стадии взаимодействием 4-бензилоксибензальдегида II с гидроксиламином в присутствии ацетата натрия синтезировали оксим III. Последующая его обработка *N*-хлорсукцинимидом до хлорангидрида гидроксамовой кислоты IV, дегидрохлорирование триэтиламинном, затем 1,3-диполярное циклоприсоединение нитрилоксида V к акриловой кислоте или ее метиловому эфиру привели к образованию соответствующих 2-изоксазолинов VII и VI с выходом 40 и 54 % соответственно. Следует отметить, что при щелочном гидролизе эфира VI в водном 2-пропаноле выход кислоты VII составил 53 %. (*S*)-1-Метилгептиловый эфир 3-(4-оксифенил)-2-изоксазолин-5-карбоновой кислоты IX получен с выходом 30 % этерификацией кислоты VII оптически активным (*S*)-1-метилгептанолом в присутствии *N,N*-дидициклогексилкарбодиимида и затем дебензилированием оптически активного эфира 3-(4-бензилоксифенил)2-изоксазолин-5-карбоновой кислоты VIII над 10 % палладием на угле. Невысокий выход фенола IX обусловлен, по-видимому, частичным гидрогенолизом 2-изоксазолинового цикла до аминокетона [8].

* Авторы статьи – сотрудники лаборатории конденсированных сред НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ.





В молекуле соединения IX имеются два асимметрических атома углерода, поэтому оно должно существовать в виде смеси двух диастереомеров. Однако из спектра ПМР нам это определить не удалось, поскольку сигналы протонов при асимметрических центрах имеют практически одинаковые химические сдвиги.

Жидкокристаллические оптически активные эфиры XI a и XI b в виде смеси соответствующих диастереомеров синтезировали по методу, используемому нами для получения эфира VIII.

Строение всех синтезированных соединений подтверждено данными ИК- и ПМР-спектров. Так, о наличии в молекуле соединения VI гетероцикла свидетельствует присутствие в спектре ПМР характерных сигналов изоксазолинового цикла: двух дублетов 4-CH₂-группы с δ 3,54 и 3,55 м. д. и однопротонного дублета протона 5-CH с δ 5,10 м. д. [8]. В спектре ПМР кислоты VII, полученной из метилового эфира VI, отсутствует сигнал метоксигруппы, а наличие сигналов протонов изоксазолинового цикла свидетельствует о сохранении гетероцикла при щелочном гидролизе. В ИК-спектрах соединений XI a и XI b присутствуют характерные полосы колебаний сложноэфирной группировки в области 1725–1730 см⁻¹. В спектрах ПМР данных веществ, кроме сигналов протонов исходного фенола IX, появляются сигналы, отвечающие протонам кислотной части сложного эфира.

Исследования мезоморфных свойств синтезированных оптически активных эфиров IX a, b показали, что данные соединения не образуют хиральную смектическую фазу C и по этой причине только ограниченно могут использоваться в качестве компонентов композиций для устройств отображения информации на ферроэлектрических ЖК-материалах. (S)-1-Метилгеп-

тиловый эфир 3-[4-(3-хлор-4-децилбифенил-4-карбоксо)фенил]-4,5-дигидроизоксазол-5-карбоновой кислоты XI а характеризуется наличием мезотропных смектических A и B фаз в температурном интервале 52–124 °С. У (S)-1-метилгептилового эфира 3-[4-(4-нонилоксибензоилокси)фенил]-4,5-дигидроизоксазол-5-карбоновой кислоты XI б наблюдается термотропная смектическая фаза A в температурном интервале 48–68 °С.

Экспериментальная часть

Температуры плавления и фазовых переходов определены на нагревательном столике, соединенном с поляризационным микроскопом. Величина оптического вращения измерена на поляриметре CM-2, длина кюветы 99,94 мм. ИК-спектры получены в растворе на приборе Specord 75 IR. Спектры ПМР растворов записаны на ЯМР-спектрометрах Tesla BS-567A (80 МГц), Tesla BS-567 (100 МГц) и Bruker – Spectrospin 300 Ultrashield (300 МГц); внутренний стандарт ГМДСО. Масс-спектрометрические данные получены на хромато-масс-спектрометре HP-5972 при энергии ионизирующих электронов 70 эВ.

4-Бензилоксибензальдегид II синтезировали по методике [9]. Оксим 4-бензилоксибензальдегида III получили по методике [10]. Выход 98,4 %. $T_{пл}$ 109–110 °С (толуол). ИК-спектр ($CHCl_3$, cm^{-1}): 3570, 3465–3120 (O–H), 3000 (C–H_{аром}), 1600, 1500 (C=C_{аром}), 1170 (C–O).

Метилловый эфир 3-(4-бензилоксифенил)-4,5-дигидро-5-изоксазол-карбоновой кислоты (VI). Реакционную смесь из 15,0 г (66,0 ммоль) оксима III, 9,4 г (70,0 ммоль) *N*-хлорсукцинимида, 100 мл хлороформа и 40 мл диметилформамида охладили до 5 °С льдом и добавили по каплям 6,3 мл (70,0 ммоль) метилакрилата. При перемешивании добавили в течение 1 ч раствор 9,7 мл (70,0 ммоль) триэтиламина в 10 мл метиленхлорида. Раствор перемешивали еще 0,5 ч, затем добавили раствор 10 мл соляной кислоты в 150 мл воды. Выпавший осадок сукцинимида отделили и промыли дважды этилацетатом по 50 мл. Объединенный органический слой промыли водой и высушили сульфатом магния. Растворитель отогнали при пониженном давлении, остаток перекристаллизовали из 2-пропанола. Получили 9,1 г изоксазолина VI. Перекристаллизацией маточного раствора дополнительно получили 2,0 г продукта. Суммарный выход составил 54,0 %. $T_{пл}$ 123–124 °С (2-пропанол). ИК-спектр ($CHCl_3$, cm^{-1}): 3005 (C–H_{аром}), 1735, 1240 (COOMe), 1600, 1500 (C=C_{аром}), 1175 (C–O). Масс-спектр (m/z , %): 311 (M^+ , 22,4), 252 (M^+ -COOMe, 2,2), 132 (4,3), 91 (Bn^+ , 100), 65 (8,9), 39 (2,5). Спектр ПМР ($CDCl_3$, δ , м. д.): 3,54 (1H, д, J 10,0 Гц, 4-CH₂), 3,55 (1H, д, J 8,5 Гц, 4-CH₂), 3,74 (3H, с, MeO), 5,04 (2H, с, PhCH₂O), 5,10 (1H, дд, J₁ 8,5 Гц, J₂ 10,0 Гц, 5-CH), 6,92 (2H, д, J 9,0 Гц, аром. протоны), 7,26–7,38 (5H, м, аром. протоны, Ph), 7,56 (2H, д, J 9,0 Гц, аром. протоны).

3-(4-Бензилоксифенил)-4,5-дигидро-5-изоксазолкарбоновая кислота (VII). А. К раствору 10 г (44 ммоль) оксима III в смеси 50 мл хлороформа и 10 мл диметилформамида прибавили 7,0 г (52 ммоль) *N*-хлорсукцинимида и 2 капли пиридина для начала реакции. Через 10 мин к полученному раствору прибавили 6 мл (87,5 ммоль) акриловой кислоты, охладили смесь до 0 °С и в течение 2 ч по каплям добавляли раствор 12,2 мл триэтиламина (87,8 ммоль) в 20 мл хлороформа. Реакционную смесь перемешивали еще 1 ч при 0 °С, затем температуру довели до комнатной и добавили 10 мл разбавленной соляной кислоты. Органический слой отделили, водный слой с выпавшим осадком экстрагировали 2 раза этилацетатом. Объединенный органический слой сушили сульфатом натрия. Растворитель удалили при пониженном давлении, остаток перекристаллизовали из толуола. Получили 4,7 г кислоты VII. Аналогичной перекристаллизацией маточного раствора дополнительно получили 0,54 г продукта. Суммарный выход составил 39,7 %. $T_{пл}$ 184–185 °С (толуол-метилэтилкетон). ИК-спектр (ТГФ, cm^{-1}):



1725 (C=O), 1600, 1500 (C=C_{аром}). Спектр ПМР ((CD₃)₂CO, δ, м. д.): 3,69 (1H, д, J 7,5 Гц, 4-CH), 3,74 (1H, д, J 11,5 Гц, 4-CH), 5,14–5,24 (1H, м, 5-CH), 5,19 (2H, с, PhCH₂O), 7,09 (2H, д, J 8,5 Гц, аром. протоны), 7,32–7,52 (5H, м, аром. протоны), 7,68 (2H, д, J 8,5 Гц, аром. протоны).

Б. К смеси 4,0 г (12,9 ммоль) сложного эфира VI в 40 мл 2-пропанола при перемешивании добавили раствор 1,0 г (17,9 ммоль) гидроксида калия в 10 мл воды. Реакционную смесь в течение 1,5 ч кипятили с обратным холодильником при интенсивном перемешивании, затем охладили, добавили по каплям 1,6 мл концентрированной соляной кислоты, нагрели до кипения, охладили и прилили 20 мл воды. Выпавшую кислоту VII и водный слой дважды экстрагировали 100 мл этилацетата. Объединенный органический слой промыли два раза водой и сушили сульфатом натрия. Растворитель удалили при пониженном давлении, остаток перекристаллизовали из смеси толуол-метилэтилкетон. Получили 2,0 г кислоты VII. Аналогичной перекристаллизацией маточного раствора дополнительно получили 0,1 г продукта. Суммарный выход составил 54,9 %.

(S)-1-Метилгептиловый эфир 3-(4-бензилоксифенил)-4,5-дигидроизоксазол-5-карбоновой кислоты (VIII). К смеси 6,3 г (21,2 ммоль) кислоты VII, 3,4 мл (21,5 ммоль) (S)-1-метилгептанола ($[\alpha]_D^{18} +9,5^\circ$) и 4,4 г (21,4 ммоль) N,N'-дициклогексилкарбодиимида в 25 мл метиленхлорида добавили каталитические количества 4-N,N'-диметиламинопиридина и перемешивали реакционную смесь в течение 24 ч. Выпавший осадок отфильтровали через слой оксида алюминия, промыли два раза метиленхлоридом. Растворитель удалили при пониженном давлении, остаток кристаллизовали из 2-пропанола. Получили 5,8 г сложного эфира VIII. Выход составил 66,9 %. $T_{пл}$ 47 °С (2-пропанол). $[\alpha]_D^{18} +0,16^\circ$ (с 1,79, CHCl₃). ИК-спектр (CHCl₃, см⁻¹): 3015, 3000 (C-H_{аром}), 2930, 2850 (C-H_{алкил}), 1725, 1245, 1000 (COOAlk), 1600, 1505 (C=C_{аром}), 1170 (C-O). Спектр ПМР (CDCl₃, δ, м. д.): 0,87 (3H, т, J 6,3 Гц, CH₃), 1,13–1,40 (8H, м, CH₂-группы), 1,26 (3H, т, J 6,3 Гц, CH₃), 1,47–1,73 (2H, м, CH₂), 3,58 (2H, д, J 8,9 Гц, 4-CH₂), 5,01 (1H, секстет, J 6,2 Гц, 2-CH_(алкил)), 5,10 (2H, с, PhCH₂O), 5,11 (1H, т, J 8,9 Гц, 5-CH), 6,97 (2H, д, J 7,1 Гц, аром. протоны), 7,28–7,43 (5H, м, аром. протоны, Ph), 7,62 (2H, д, J 7,1 Гц, аром. протоны).

(S)-1-Метилгептиловый эфир 3-(4-гидроксифенил)-4,5-дигидроизоксазол-5-карбоновой кислоты (IX). Раствор 4,30 г (10,5 ммоль) сложного эфира VIII в 20 мл этилацетата гидрировали над 0,6 г 10 % палладия на угле до прекращения поглощения водорода. Катализатор отфильтровали, промыли на фильтре этилацетатом. Растворитель удалили при пониженном давлении. Остаток перекристаллизовали из смеси петролейный эфир-толуол. Получили 1,36 г фенола IX. Из маточного раствора удалили растворитель и остаток перекристаллизовали из смеси петролейный эфир-толуол. Получили дополнительно 0,08 г фенола IX. Суммарный выход 1,44 г (42,9 %). $T_{пл}$ 113–115 °С (петролейный эфир-толуол). $[\alpha]_D^{18} +2,38^\circ$ (с 1,9, CHCl₃). ИК-спектр (ТГФ, см⁻¹): 3565–3000 (O-H), 1725, 1270, 1030 (COOAlk), 1600, 1500 (C=C_{аром}). Спектр ПМР (CDCl₃, δ, м. д.): 0,86 (3H, т, J 5,5 Гц, CH₃), 1,18–1,64 (13H, м, CH₃- и CH₂-группы), 3,58 (1H, дд, J₁ 7,0 Гц, J₂ 16,8 Гц, 4-CH), 3,72 (1H, дд, J₁ 11,0 Гц, J₂ 16,8 Гц, 4-CH), 4,94 (1H, секстет, J 6,3 Гц, 2-CH_(алкил)), 5,14 (1H, дд, J₁ 7,0 Гц, J₂ 11,0 Гц, 5-CH), 6,88 (2H, д, J 8,5 Гц, аром. протоны), 7,56 (2H, д, J 8,5 Гц, аром. протоны).

(S)-1-Метилгептиловый эфир 3-[4-(3-хлор-4-децилбифенил-4-карбоксо)фенил]-4,5-дигидроизоксазол-5-карбоновой кислоты (XI а) получен аналогично соединению VIII из 0,50 г (15,7 ммоль) (S)-1-метилгептилового эфира 3-(4-гидроксифенил)-4,5-дигидроизоксазол-5-карбоновой кислоты IX, 0,56 г (15,0 ммоль) 3-хлор-4-децилбифенил-4-карбоновой кислоты X а (по-

лучена по методике [11]) и 0,34 г (16,6 ммоль) *N,N'*-дициклогексилкарбодиимида. Выход составил 52,3 %. Температуры фазовых переходов, °C: нагревание: *Cr* 124 I; охлаждение: *Cr* 52 *SmB* 84 *SmA* 124 I. $[\alpha]_D^{25} +0,04^\circ$ (*c* 0,07, CHCl_3). ИК-спектр (CHCl_3 , cm^{-1}): 3010 ($\text{C-H}_{\text{аром}}$), 2950, 2925, 2845 ($\text{C-H}_{\text{алкил}}$), 1725, 1255, 1195, 1055 (COO), 1600, 1500 ($\text{C=C}_{\text{аром}}$). Спектр ПМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 0,86 (3H, т, J 6,3 Гц, CH_3), 0,89 (3H, т, J 6,3 Гц, CH_3), 1,14–1,40 (25H, м, CH_3 - и CH_2 -группы), 1,59–1,62 (4H, м, CH_2 -группы), 2,77 (2H, т, J 7,4 Гц, Ar-CH_2), 3,64 (2H, д, J 9,2 Гц, 4- CH_2), 5,01 (1H, секстет, J 6,0 Гц, 2- $\text{CH}_{\text{алкил}}$), 5,16 (1H, т, J 9,2 Гц, 5-CH), 7,22–7,40 (3H, м, аром. протоны), 7,54–7,60 (1H, м, аром. протоны), 7,73–7,80 (5H, м, аром. протоны), 8,25 (2H, д, J 8,2 Гц, аром. протоны).

(**S**)-1-Метилгептиловый эфир 3-[4-(4-нонилоксибензоилокси)фенил]-4,5-дигидроизоксазол-5-карбоновой кислоты (**XI b**) получен аналогично соединению **XI a**. Выход составил 54,7 %. Температуры фазовых переходов, °C: *Cr* 48,3 *SmA* 68,2 I. $[\alpha]_D^{25} +0,56^\circ$ (*c* 0,91, CHCl_3). ИК-спектр (CHCl_3 , cm^{-1}): 3030, 3010 ($\text{C-H}_{\text{аром}}$), 2925, 2855 ($\text{C-H}_{\text{алкил}}$), 1730, 1250, 1065 (COOAr), 1715, 1165 (COOOct^*), 1600, 1505 ($\text{C=C}_{\text{аром}}$). Спектр ПМР (CDCl_3 , δ , м. д.): 0,83 (3H, т, J 6,5 Гц, CH_3), 0,86 (3H, т, J 6,5 Гц, CH_3), 1,10–1,86 (30H, м, CH_3 - и CH_2 -группы), 3,59 (2H, д, J 9,0 Гц, 4- CH_2), 4,00 (2H, т, J 6,5 Гц, CH_2 -группа), 4,97 (1H, секстет, J 6,5 Гц, 2- $\text{CH}_{\text{алкил}}$), 5,12 (1H, т, J 9,0 Гц, 5-CH), 6,93 (2H, д, J 8,5 Гц, аром. протоны), 7,22 (2H, д, J 8,5 Гц, аром. протоны), 7,70 (2H, д, J 8,5 Гц, аром. протоны), 8,09 (2H, д, J 8,5 Гц, аром. протоны).

1. Nagashima Y., Ichihashi T., Noguchi K. et al. // *Liq. Cryst.* 1997. Vol. 23. № 4. P. 537.
2. Brettell R., Dunmur D.A., Marson C.M. et al. // *Ibid.* 1993. Vol. 13. № 4. P. 515.
3. Friedman M.R., Toyne K.J., Goodby J.W., Hird M. // *Ibid.* 2001. Vol. 28. № 6. P. 901.
4. Iglesias R., Serrano J. L., Sierra T. // *Ibid.* 1997. Vol. 22. № 1. P. 37.
5. Bezborodov V.S., Lee C.J., Uh K.H. 6th International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals. Conference Summaries. Brest, 1997. P. 152.
6. Безбородов В.С., Ковганко Н.Н., Лапанник В.И. // *Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук.* 2003. № 1. С. 48.
7. Минько А.А., Безбородов В.С., Ковганко Н.Н., Лапанник В.И. // *Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 1.* 2002. № 3. С. 44.
8. Kanemasa S., Tsuge O. // *Heterocycles.* 1990. Vol. 30. № 1. P. 719.
9. Bergmann E D., Sulzbacher M. // *J. Org. Chem.* 1951. Vol. 16. № 1. P. 84.
10. Holland H.L., Kumaresan S., Tan L., Njar V.C.O. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* 1992. № 5. P. 585.
11. Sasnovski G., Bezborodov V., Lapanik V. et al. // *Ferroelectrics.* 1998. Vol. 212. P. 373.

Поступила в редакцию 30.01.2003.

Владимир Степанович Безбородов – доктор химических наук, главный научный сотрудник.
Николай Николаевич Ковганко – младший научный сотрудник.
Валерий Иванович Лапанник – старший научный сотрудник.

УДК 546.26-162:678.01

Г.И. КУРНЕВИЧ, Т.А. САДОВА, Л.С. БОГИНСКИЙ, Д.И. БОЖКО

ПРЕССОВАННЫЕ КОМПОЗИТЫ ТЕРМИЧЕСКИ РАСЩЕПЛЕННОГО ГРАФИТА С ПОЛИАМИДОМ

A teg/polyamide composite has been prepared by method of pressure. Condition of their forming and heating, mechanical parameters has been investigated.

Термически расщепленный графит (ТРГ) используется для решения различных технических задач [1], в том числе и для получения уплотнительных материалов [2, 3], принципы создания которых изучены достаточно хорошо

