

УДК 547.565.2:582+544.25

С.И. Максименко, инженер,
 Н.С. Новикова, канд. хим. наук, ст. научн. сотр.,
 Физ.-хим. ин-т им. А.В. Богатского НАН Украины,
 г. Одесса,
 В.П. Шендрик, канд. хим. наук, доц., Одес. нац.
 политехн. ун-т

СИНТЕЗ И МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА БАНАНОПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ — СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ 1,3-ДИГИДРОКСИБЕНЗОЛА

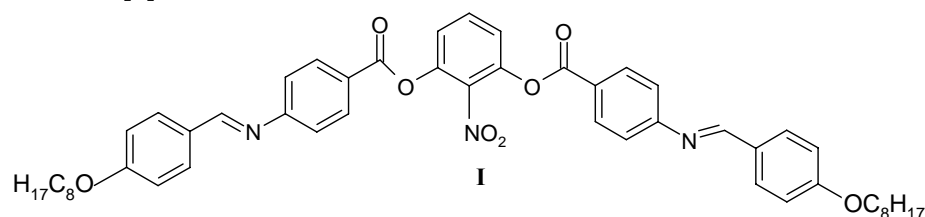
С.І. Максименко, Н.С. Новикова, В.П. Шендрик. Синтез і мезоморфні властивості бананоподібних з'єднань — складних ефірів 1,3-дігидроксибензола. Синтезовано нові складні ефіри 1,3-дігидроксибензола та досліджено вплив їх будови на мезоморфні властивості залежно від місця розташування полярного заступника та кількості ароматичних циклів у бічних фрагментах.

С.І. Максименко, Н.С. Новикова, В.П. Шендрик. Синтез и мезоморфные свойства бананоподобных соединений — сложных эфиров 1,3-дигидроксибензола. Синтезированы новые сложные эфиры 1,3-дигидроксибензола и исследовано влияние их строения на мезоморфные свойства в зависимости от местоположения полярного заместителя и числа ароматических циклов в боковых фрагментах.

S.I. Maksimenko, N.S. Novikova, V.P. Shendrik. Synthesis and mesomorphic properties of banana-shaped compounds — the esters of 1,3-dihydroxybenzene. The novel esters of 1,3-dihydroxybenzene are synthesized and their influence on mesomorphic properties depending from the position of polar substituent and number of aromatic cycles in the lateral fragments is studied.

Изучение связи между химическим строением бананоподобных соединений и их мезогенной способностью является актуальной задачей. Из существующих модификаций “банановой” мезофазы практический интерес представляют лишь три — В₂, В₅ и В₇, обладающие сегнето-электрическими свойствами. Модификация В₂ широко распространена среди производных 1,3-дигидроксибензола, в то время как В₇ встречается крайне редко у бананоподобных соединений, содержащих нитро- или циано-группу во втором положении 1,3-дигидроксибензола или первом положении 2,7-дигидроксинафталина [1...3].

Описан сложный эфир 2-нитро-1,3-дигидроксибензола (I), обладающий модификацией фазы В₇, который может найти применение в качестве искусственных мускулов, поскольку при воздействии электрического поля молекулы совершают колебания в горизонтальной и вертикальной плоскостях [3].



Недостатком этого соединения является разделение син- и анти-изомеров, поэтому необходимо заменить азометиновую группу на сложноэфирную и изучить изменения в мезоморфных свойствах полученных соединений. Синтез сложных эфиров 2-нитро-1,3-дигидроксибензола, содержащих 5 ароматических циклов (VI), представлен на схеме 1.

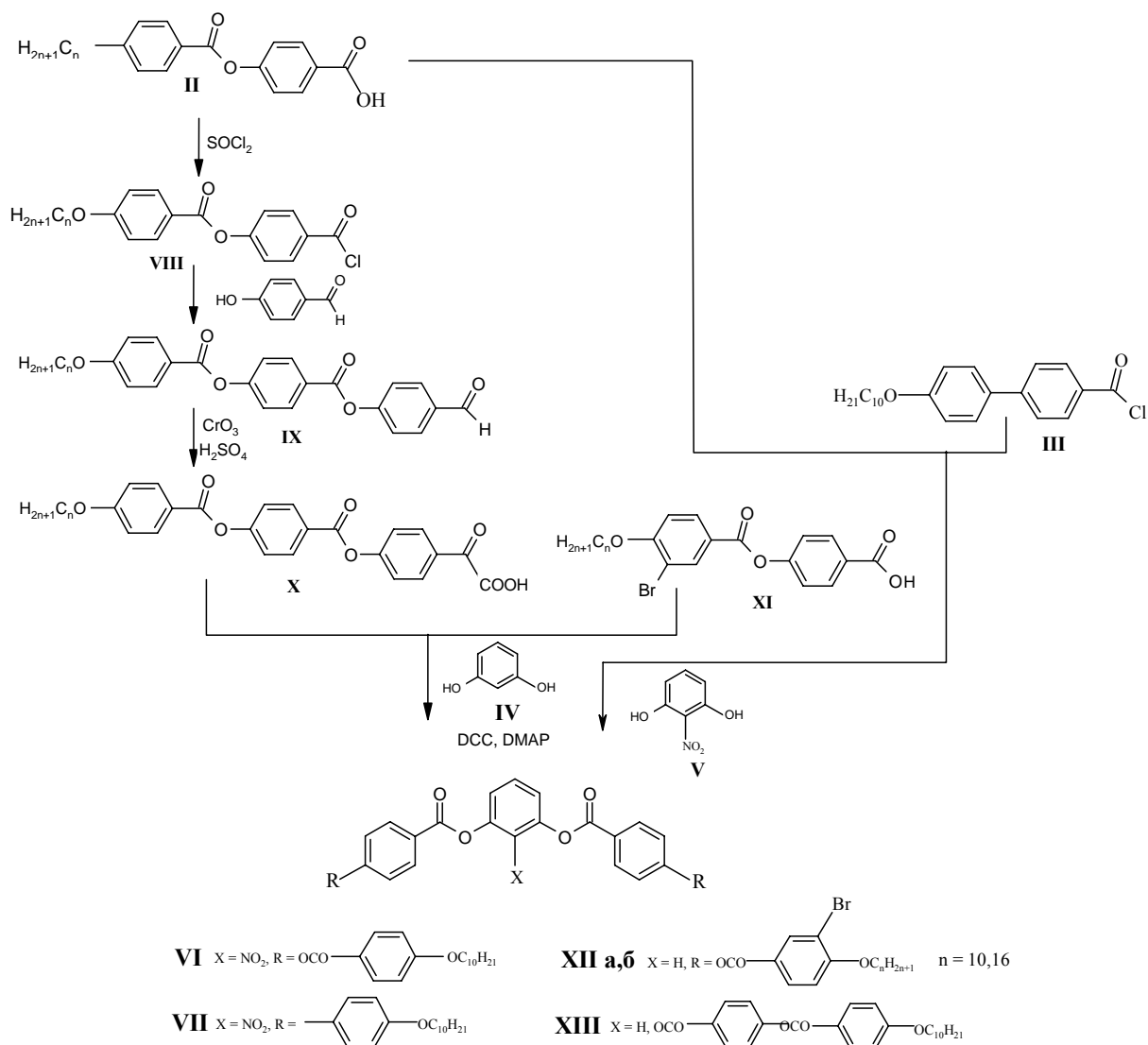


Схема 1

2-Нитро-1,3-дигидроксибензол (V) был синтезирован по методике [4]. Описан синтез 4(4-децилоксибензоилокси) бензойной кислоты (II) [5], а способ синтеза хлорангирида 4-децилоксибифенил-4'-карбонной кислоты (III) приведен в патенте Украины [6]. Заключительная стадия — этерификация 2-нитро-1,3-дигидроксибензола кислотой (II) проводилась по карбодиимидному способу в присутствии 4-диметиламинопиридина. 2-Нитро-1,3-бис-(4-децилоксибифенил-4'-карбонилокси)бензол (VII) синтезирован ацилированием 2-нитро-1,3-дигидроксибензола (V) хлорангидридом 4-децилоксибифенил-4'-карбонной кислоты (III). Индивидуальность синтезированных соединений подтверждена методом тонкослойной хроматографии, а их строение установлено на основании данных ЯМР ^1H -спектроскопии.

2-Нитро-1,3-бис-4[(4-децилоксибензоилокси)бензоилокси]бензол (VI) не проявляет мезоморфных свойств, в то время как его аналог, не содержащий нитро-группы в резорциновом фрагменте, образует мезофазу модификации B_1 [1]. Вероятно, замена азометиновой группы на сложноэфирную приводит к увеличению подвижности внешних ароматических циклов молекулы, вследствие чего не может быть реализована послойная упаковка молекул в мезофазе. Этого можно избежать, введя в молекулу бифениловый фрагмент.

Исследование соединения (VII) методом поляризационной микроскопии показало наличие неидентифицированной мезофазы в температурной области 107,6...120 °С. Возможно, длина боковых фрагментов недостаточна, поскольку известными условиями для формирования мезофазы бананоподобными молекулами является соотношение диаметра боковых фрагментов к их длине не менее пяти и угол изгиба между боковыми фрагментами в пределах 105...135 °С [7]. Можно предположить, что для получения бананоподобных мезогенных соединений, содержащих бифенил в боковых фрагментах, потребуется дополнительное введение третьего ароматического цикла.

Ранее нами было установлено, что введение брома в ароматический цикл, прилегающий к центральному фрагменту, приводит к потере мезогенной способности бананоподобных сложных эфиров на основе 1,3-дигидроксибензола [5].

Согласно литературным данным, при введении полярных заместителей небольшого объема, например F, во внешний ароматический цикл бананоподобных соединений, мезоморфизм сохраняется [8].

Для изучения влияния объема заместителя во внешнем ароматическом цикле на мезоморфизм сложных эфиров на основе 1,3-дигидроксибензола были синтезированы 1,3-бис[4(3-бром-4-алкоксибензоилокси)бензоилокси]бензолы (XII а,б) (схема 1). Метод синтеза 4-(3-бром-4-алкоксибензоилокси)бензойных кислот (XI) и их мезоморфизм описаны ранее [9]. Конечные соединения (XII а,б) синтезировали по карбодиимидному методу как вышеописанное соединение (VI). Как следует из данных поляризационной микроскопии наличие полярного объемного заместителя в концевом ароматическом цикле отрицательно сказывается на мезоморфизме бананоподобных соединений.

4[4(4-Додецилоксибензоилокси)бензоилокси]бензальдегид (IX) синтезировали по разработанной нами ранее методике и подвергали окислению реактивом Jones [10, 11].

Синтезированная 4[4(4-додецилоксибензоилокси)бензоилокси]бензойная кислота (X) образует наклонную смектику С в широком температурном интервале, начиная со 175 °С, температуру фазового перехода в изотропную жидкость не удалось определить, т.к. диапазон термодинамики поляризационного микроскопа ограничен 250 °С. Синтез конечного сложного эфира (XIII) осуществляли также по карбодиимидному способу. Индивидуальность синтезированных соединений (X, XII а,б, XIII) подтверждена методом тонкослойной хроматографии, а их строение установлено на основании данных ЯМР ¹H-спектроскопии.

1,3-бис{4[4(4-Додецилоксибензоилокси)бензоилокси]бензоилокси}бензол (XIII), согласно данным поляризационной микроскопии, обладает “банановой” мезофазой модификации В₁ в интервале 104,1...208,1 °С.

Экспериментальные исследования проведены следующим образом: спектры ЯМР ¹H изученных соединений записаны на спектрометре Varian VXR-300 с рабочей частотой 300 МГц, внутренний стандарт — ТМС. Температуры фазовых переходов изучали методом поляризационной микроскопии на микроскопе ПОЛИАМ Р-312. Контроль за протеканием реакций и чистотой синтезированных соединений проводили методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 с последующим проявлением в УФ-свете.

2-Нитро-1,3-дигидроксибензол (V) получали по методике [5]. Выход продукта = 62 %, $T_{пл.} = 83$ °С. (83,5 °С [5]).

Общая методика синтеза конечных сложных эфиров по карбодиимидному методу.

Смесь (1,8 ммоль) 2-нитро-1,3-дигидроксибензола (V), (3,6 ммоль) соответствующей кислоты, (0,36 ммоль) 4-диметиламинопиридина в 20 см³ безводного хлороформа перемешивали 10 мин. Затем прибавляли (3,6 ммоль) N,N'-дициклогексилкарбодиимида и продолжали перемешивать при комнатной температуре 13 ч. Осадок отфильтровывали и промывали 10 см³ безводного хлороформа. Хлороформ отгоняли при пониженном давлении. Остаток переосаждали водой из 1,4-диоксана и очищали с помощью колоночной хроматографии (хлороформ : метанол = 5 : 1).

2-Нитро-1,3-бис-[4(4-децилоксибензоилокси)бензоилокси]бензол (VI). Выход продукта = 18 %. $T_{пл.} = 122$ °С.

Спектр ЯМР- ^1H , δ , м.д. (CDCl_3): 0,89 т (6H, CH_3), 1,17-1,55 м (28H, CH_2), 1,75-1,90 м (4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4,05 т (4H, CH_2O), 6,98 д (4H, H-17,19,), 7,35-7,50 м (4H, H-10,12, 2H, H-4,6), 7,68 т (1H, H-5), 8,16 д (4H, H- 16,20), 8,24 д (4H, H-9,13).

2-Нитро-1,3-бис-(4-децилоксибифенил-4'-карбонилокси)бензол (VII). В раствор 1,295 г (0,0035 моль) хлорангидрида 4-децилоксибифенил-4'-карбоновой кислоты (III) в 15 cm^3 абсолютного бензола прибавляли 1,5 cm^3 пиридина. Затем добавляли 0,269 г (0,00175 моль) 2-нитро-1,3-дигидроксибензола (V) при охлаждении. Перемешивали реакционную смесь при 25 $^\circ\text{C}$ в течение 15 ч. Ход реакции контролировали методом тонкослойной хроматографии. Реакционную смесь выливали в измельченный лед, затем экстрагировали хлороформом ($2 \times 20 \text{ cm}^3$). Объединенные органические слои сушили безводным MgSO_4 . После отделения осушителя растворитель удаляли при пониженном давлении. Остаток пересаждали водой из 1,4-диоксана и очищали с помощью колоночной хроматографии (хлороформ : метанол = 5 : 1). Вес 0,39 г, выход продукта = 77 %. $T_{\text{пл}}$ 107,6 $^\circ\text{C}$, M_x 120 $^\circ\text{C}$ I.*

Спектр ЯМР- ^1H , δ , м.д. (CDCl_3): 0,89 т (6H, CH_3), 1,15-1,55 м (28H, CH_2), 1,72-1,90 м (4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4,01 т (4H, CH_2O), 7,01 д (4H, H-16,18,), 7,41 д (2H, H-4,6), 7,55-7,83 м (9H, H-5, 9,12, 15,19), 8,18 д (4H, H-9,13).

1,3-бис[4(4-Децилокси-3-бромбензоилокси)бензоилокси]бензол (XII а). Синтезирован по приведенной общей методике. Выход продукта = 44,5 %. $T_{\text{пл}}$ = 107,6 $^\circ\text{C}$.

Спектр ЯМР- ^1H , δ , м.д. (CDCl_3): 0,89 т (6H, CH_3), 1,20-1,55 м (28H, CH_2), 1,83-1,96 м (4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4,13 т (4H, CH_2O), 6,98 д (2H-17), 7,16-7,23 м (3H, H-2,4,6), 7,38 д (4H, H-10,12), 7,50 т (3H, H-5), 8,11, 8,14 д.д (2H, H-17), 8,29 д (4H, H-9,13), 8,41 д (2H, H-20).

1,3-бис[4(4-Гексадецилокси-3-бромбензоилокси)бензоилокси]бензол (XII б).

Синтезирован по аналогичной методике. Выход продукта = 49 %, $T_{\text{пл}}$ = 107,4 $^\circ\text{C}$.

Спектр ЯМР- ^1H , δ , м.д. (CDCl_3): 0,88 т (6H, CH_3), 1,20-1,55 м (52H, CH_2), 1,83-1,97 м (4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4,13 т (4H, CH_2O), 6,97 д (2H-17), 7,16-7,23 м (3H, H-2,4,6), 7,38 д (4H, H-10,12), 7,50 т (3H, H-5), 8,11, 8,14 д.д (2H, H-17), 8,29 д (4H, H-9,13), 8,41 д (2H, H-20).

4[4(4-Додецилоксибензоилокси)бензоилокси]бензойная кислота (X). К раствору 7,9 ммоль альдегида (IX) в 100 cm^3 абсолютного ацетона при охлаждении прибавляли 20 cm^3 реактива Jones [13] и перемешивали реакционную массу 4 ч при комнатной температуре. Затем выливали в воду со льдом, выпавший осадок отфильтровывали и промывали водой до $\text{pH} = 7$, сушили, перекристаллизовывали из этанола. Выход продукта = 77 %, $T_{\text{пл}}$ 175 $^\circ\text{C}$, $T_{\text{м}}$ $>250 \text{ }^\circ\text{C}$ I.

Спектр ЯМР- ^1H , δ , м.д. (CDCl_3): 0,89 т (3H, CH_3 , J 7,16), 1,20-1,53 м (18H, CH_2), 1,76-1,90 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4,06 т (2H, CH_2O , J 6,53), 7,00 д (2H, ArAlkO, J 9,03), 7,34-7,47 м (2H, Ar, 2H, ArCOOH), 8,00 д (2H, ArAlkO, J 8,40), 8,15 д (2H, Ar, J 8,71), 8,28 д (2H, ArCOOH, J 8,71).

1,3-бис{4[4(4-Додецилоксибензоилокси)бензоилокси]бензоилокси}бензол (XIII).

Выход продукта = 50 %.

Спектр ЯМР- ^1H , δ , м.д. (CDCl_3): 0,89 т (6H, CH_3), 1,23-1,50 м (36H, CH_2), 1,77-1,88 м (4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4,06 т (4H, CH_2O), 6,99 д (2H-24, 26), 7,18-7,27 м (3H, H-2,4,6), 7,38-7,44 м (8H, H-10,12,17,19), 7,50 т (1H, H-5), 8,16 д (4H, H-23,27), 8,28-8,35 м (8H, H-9,13, 16,20).

$T_{\text{пл}}$ 104,1 $^\circ\text{C}$, $T_{\text{м}}$ 208,1 $^\circ\text{C}$ I.

Таким образом, исследовано влияние на мезоморфизм сложных эфиров 1,3-дигидроксибензола полярного заместителя в центральном и внешнем ароматических циклах, замены связующей азометиновой группы на сложноэфирную и введения третьего ароматического цикла в боковые фрагменты молекулы. Показано, что удлинение боковых фрагментов положительно влияет на мезогенную способность молекул сложного эфира 1,3-дигидроксибензола, сохраняется модификация "банановой" фазы V_1 и температурный интервал ее существования расширяется до 104 $^\circ\text{C}$.

* $T_{\text{пл}}$ — твердый кристалл, M_x — неидентифицированная мезофаза, I — изотропная жидкость.

*ти пектина от активности
пероксидазы (pH 7)*

Литература

1. Pelzl, G. Banana-shaped compounds – a new field of liquid crystals / G. Pelzl, S. Diele, W. Weissflog // *Advanced Materials*. — 1999. — Vol. 11, № 9. — P. 707 — 725.
2. Preliminary communication Sm A – Sm C – B₂ polymorphism in an achiral cyano substituted banana-shaped mesogen / W. Weissflog, L. Kovalenko, J. Wirth and others // *Liquid Crystals*. — 2000. — Vol. 27, № 5. — P. 677 — 681.
3. Jakli, A. Liquid crystal fibers of bent-core molecules / A. Jakli, D. Krüerke, G.G. Nair // *Phys. Rev.* — 2003. — E 67. — P. 051702-1 — 051702-6.
4. Patent 633982. Deutsches Reich Verfahren zur Darstellung von 4-Nitroresorcin / I.G.Farbenindustrie. — Выдан 08.09.36.
5. Синтез и мезогенная способность сложных эфиров 1,3-дигидроксибензола, содержащих латеральный заместитель / Н.С. Новикова, Р.В. Кондратьева, Е.Д. Килименчук и др. // *Журн. орган. та фармац. хімії*. — 2008. — Т. 6, вип.1(2). — С. 42 — 46.
6. Патент на корисну модель 26189. Спосіб одержання 4-алкоксибіфеніл-4'-карбонових кислот / С.И. Максименко, Н.С. Новікова // *Бюл.* — 2007. — № 14.
7. Camp, P.J. Theory and computer simulation of bent-core molecules / P.J. Camp, M.P. Allen, A.J. Masters // *J. Chem. Phys.* — 1999. — Vol. 111, № 21. — P. 9871 — 9881.
8. Amaranatha Reddy, R. Ferroelectric properties exhibited by mesophases of compounds composed of achiral banana-shaped molecules / R. Amaranatha Reddy, B.K. Sadashiva // *J. Mater. Chem.* — 2002. — P. 2627 — 2632.
9. Максименко, С.И. Синтез и мезогенная способность бананоподобных бромсодержащих сложных эфиров 2,7-дигидроксинафталина / С.И. Максименко, Н.С. Новикова // *Доп. НАН України*. — 2009. — № 1, С. 130 — 136.
10. Деклараційний патент 66140 А, Україна, 4[4(4-н-Алкоксибензоїлокси)бензоїлокси] бензальдегиди як синтони для одержання бананоподібних рідкокристалічних сполук / Р.В Кондратьєва, Н.С.Новікова, М.Ю Яркова // *Бюл.* — 2004. — № 4.
11. Kelly, M. Ferroelectric Liquid Crystals. Part 3. Achiral phenyl benzoates incorporating a *trans*-4-pentylcyclohexyl moiety / M. Kelly, R. Buchecker // *Helv. Chim. Acta.* — 1988. — Vol. 2. — P. 461 — 466.

Рецензент д-р хим. наук, проф. Одес. нац. политехн. ун-та Куншенко Б.В.

Поступила в редакцию 8 апреля 2009 г.