

УДК 547.565.2 : 582 + 544.25

СИНТЕЗ И МЕЗОГЕННАЯ СПОСОБНОСТЬ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ 1,3-ДИГИДРОКСИБЕНЗОЛА, СОДЕРЖАЩИХ ЛАТЕРАЛЬНЫЙ ЗАМЕСТИТЕЛЬ

Н.С.Новикова, Р.В.Кондратьева, Е.Д.Килименчук, А.В.Мазепа

Физико-химический институт им. А.В.Богатского НАН Украины, 65080, г. Одесса, Люстдорфская дорога, 86. E-mail: physchem@paco.net

Ключевые слова: 4(4-н-алкоксибензоилокси)-3-бромбензойные кислоты; бананоподобные соединения; мезоморфные свойства

Ранее неизвестные 1,3-бис [4(4-н-алкоксибензоилокси)-3-бромбензоилокси]бензолы получены взаимодействием 1,3-дигидроксибензола с 4(4-н-алкоксибензоилокси)-3-бромбензоилхлоридами. Приведены данные исследования ПМР и мезоморфных свойств. Высказаны предположения о влиянии строения на мезогенную способность синтезированных бананоподобных соединений.

THE SYNTHESIS AND MESOGENIC ABILITY OF 1,3-DIHYDROXYBENZENE ESTERS WITH THE LATERAL SUBSTITUTE

N.S.Novikova, R.V.Kondratyeva, Ye.D.Kilimenchuk, A.V.Mazepa

The previously unknown 1,3-bis[4(4-n-alkoxybenzoyloxy) 3-bromobenzoyloxy]benzenes have been prepared by the interaction of 1,3-dihydroxybenzene with 4(4-n-alkoxybenzoyloxy)-3-bromobenzoylchlorides. The research data of NMR and mesomorphic properties have been given. The suggestions about the influence of the structure on the mesogenic ability of the banana-like compounds synthesized have been made.

СИНТЕЗ ТА МЕЗОГЕННА ЗДАТНІСТЬ СКЛАДНИХ ЕСТЕРІВ 1,3-ДИГІДРОКСИБЕНЗОЛУ, ЩО МІСТЯТЬ ЛАТЕРАЛЬНИЙ ЗАМІСНИК

Н.С.Новікова, Р.В.Кондратьєва, О.Д.Килименчук, О.В.Мазєпа

Раніше невідомі 1,3-біс[4(4-алкоксибензоїлокси)бензоли отримано взаємодією 1,3-дигідроксибензолу з 4(4-н-алкоксибензоїлокси)-3-бромбензоїлхлоридами. Наведені дані досліджень ПМР та мезоморфних властивостей. Висловлено припущення про вплив будови на мезогенну здатність синтезованих бананоподібних сполук.

Известно, что введение в ароматические циклы бананоподобных соединений латеральных заместителей, связанных с концевыми алкил- либо алкоксигруппами, обычно не приводит к потере жидкокристаллических свойств [1, 2]. Например, 1,3-бис[4(4-алкокси-2,3-дифторфенилэтинил)бензоилокси] бензолы (1a) в зависимости от длины концевого алкоксильного фрагмента образуют мезотропную мезофазу смектического А-типа (n=4) либо метастабильную антиферроэлектрическую фазу [1] (схема 1).

Относительно влияния на мезоморфные свойства бананоподобных молекул заместителей, находящихся в ароматическом цикле, прилегающем к центральному фрагменту, известны сложные эфиры 1,3-гидроксибензола (1 с, 1 d), которые содержат семь ароматических циклов [3].

Незамещенные соединения серии 1 с обладают банановой смектикой модификации В₁ и В₂ (n=11, 12) в высокотемпературной области. Введение фтора понижает температуру фазового перехода в изотропную жидкость на 40°С, хлора — на 60°С, метильной или метоксигруппы — примерно в

1,5-1,7 раза, но при этом В₂-мезофаза становится монотропной и узкотемпературной.

Перечисленные факторы отрицательно влияют на возможность практического применения подобных соединений в композициях для жидкокристаллических дисплеев, поэтому представлялось целесообразным синтезировать сложные эфиры 1,3-гидроксибензола, включающие пять ароматических циклов и содержащие в бензольном цикле, связанном центральным фрагментом, бром в качестве латерального заместителя с целью понизить температурную область существования мезофазы.

Синтез 1,3-бис [4(4-н-алкоксибензоилокси)-3-бромбензоилокси]бензолов был осуществлен по следующей схеме (см. схему 2).

3-Бром-4-бензойная кислота 2 была получена по известной методике [4] и было проведено её ацилирование хлорангидами 4-н-алкоксибензойных кислот 3 а-d [5] в среде безводного пиридина. В качестве промежуточных соединений были получены 4(4-н-алкоксибензоилокси)-3-бромбензойные кислоты 4 а-d [6]. Индивидуальность

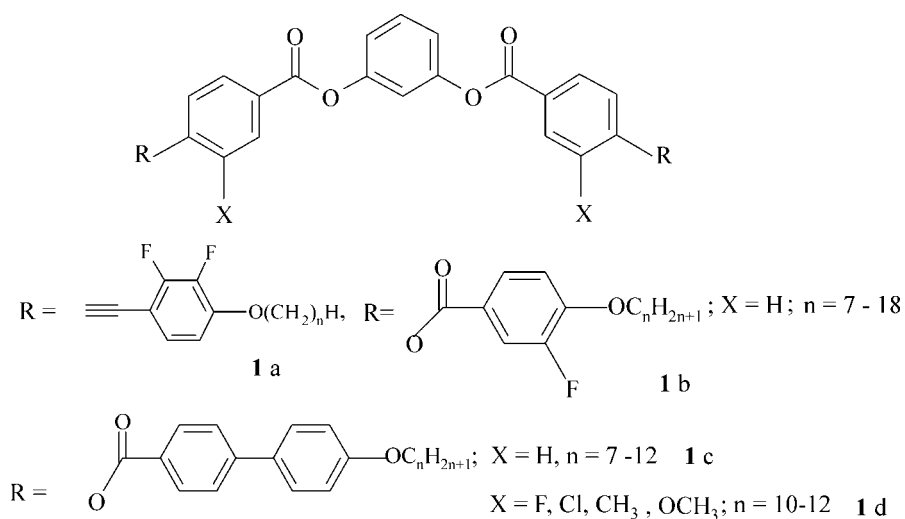


Схема 1

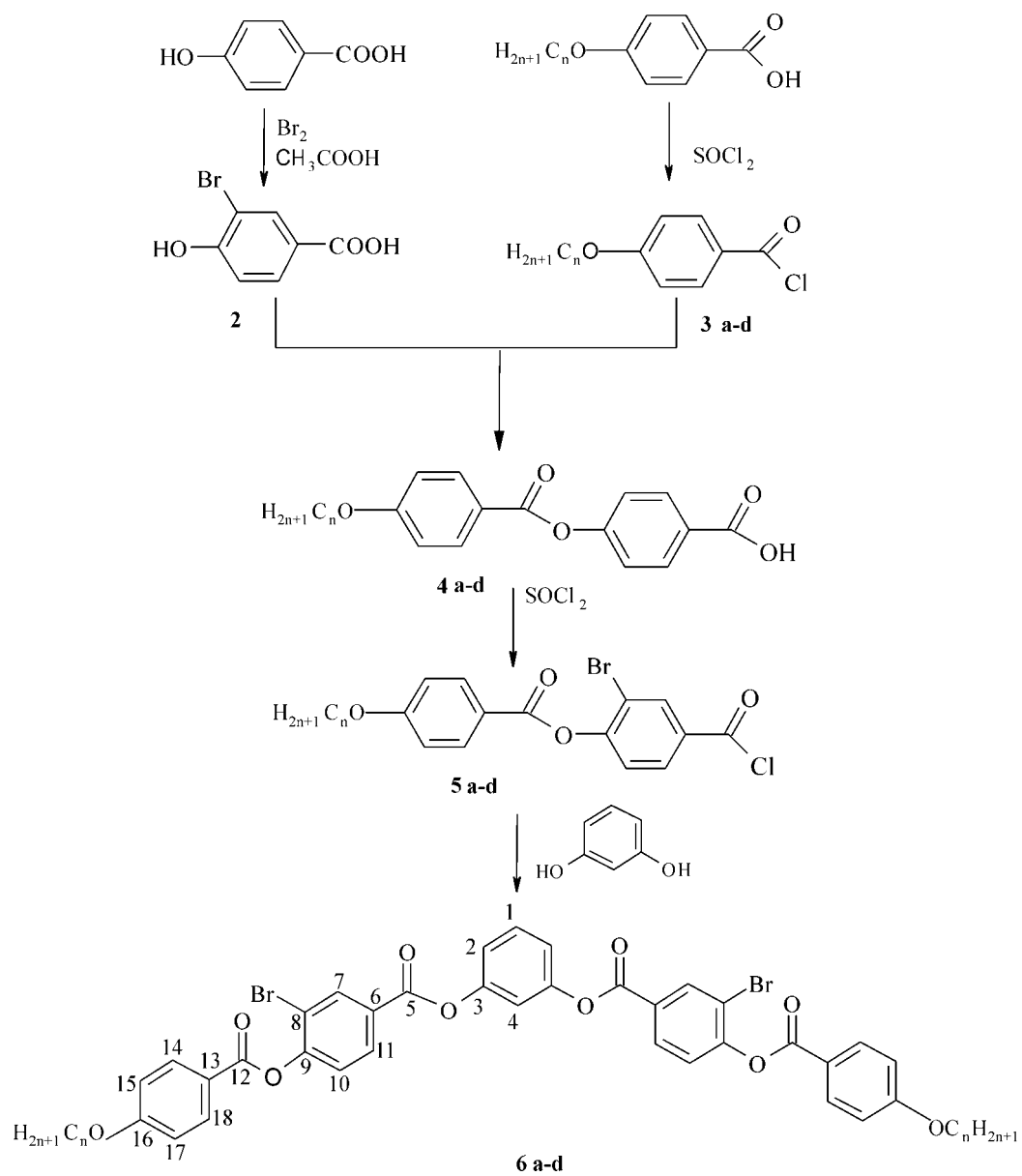


Схема 2

Таблица 1

Физико-химические и мезоморфные свойства 4(4-н-алкоксибензоилокси)-3-бромбензойных кислот 4 a-d

№ соед.	R	ИК-спектр, см ⁻¹ , ν C=O	Масс-спектр	Температуры фазовых переходов				
				Cr	°C	N	°C	I
4 a	C ₈ H ₁₇	1690, 1730	448	•	111,0 (93,0)	•	173	•
4 b	C ₉ H ₁₉	1690, 1725	462	•	144 (117)	•	182,8	•
4 c	C ₁₀ H ₂₁	1690, 1730	476	•	117 (103,4)	•	186,6	•
4 d	C ₁₆ H ₃₃	1690, 1730	561	• •	113,3 97,4 (SmC 110,6)	• •	161,4 160,8	••

- a) Cr - твердый кристалл;
 b) N - нематическая фаза;
 c) Sm - смектическая фаза;
 d) I - изотропная жидкость;
 e) (•) - монотропная мезофаза, наблюдаемая при охлаждении образца.

соединений 4 a-d подтверждена методом тонко-слойной хроматографии, а строение доказано данными ИК- и ЯМР ¹H-спектроскопии. Значения температур фазовых переходов, определенные методом поляризационной микроскопии, и тип мезофазы соединений 4 a-d представлены в табл. 1.

Все синтезированные 4(4-н-алкоксибензоилокси)-3-бромбензойные кислоты 4 a-d являются мезоморфными, им присущ нематический мезоморфизм, у высшего гомолога 4 d дополнительно появляется смектическая фаза.

Конечные 1,3-бис[4(4-н-алкоксибензоилокси)-3-бромбензоилокси]бензолы 6 a-d получены взаимодействием 1,3-дигидроксибензола с хлорангидридами соответствующих 4(4-н-алкоксибензоилокси)-3-бромбензойных кислот 5 a-d в среде абсолютного эфира с использованием триэтиламина в качестве основания для связывания хлористого водорода. Строение соединений 6 a-d установлено методами ИК- и ЯМР ¹H-спектроскопии и масс-спектрометрии в режиме бомбардировки быстрыми атомами (ББА).

Физико-химические свойства и спектральные данные 1,3-бис-[4(4-н-алкоксибензоилокси)-3-бромбензоилокси]бензолов 6 a-d представлены в табл. 2.

Известны незамещенные аналоги соединений 6 a ("банановая" мезофаза модификации В₁ в

Таблица 2

Характеристики синтезированных соединений 6 a-d

№ соед.	R	ИК-спектр, см ⁻¹ , ν C=O	Масс-спектр [M+Na] ⁺	Т. пл., °C
6 a	C ₈ H ₁₇	1735	995	90,0
6 b	C ₉ H ₁₉	1730	1023	104,0
6 c	C ₁₀ H ₂₁	1730	1051	86,6
6 d	C ₁₆ H ₃₃	1730	1219	79,0 M _x 79,2 (51,6)

- a) M_x - неидентифицированная мезофаза.

области 111-121°C) [7] и 6d (сегнетоэлектрическая мезофаза В₂ в интервале 108-120°C)[8].

Таким образом, введение атома брома в ароматический цикл, примыкающий к центральному фрагменту, понижает температуру плавления ~ на 20°C по сравнению с незамещенными аналогами и приводит к исчезновению мезоморфных свойств у соединений с длиной концевого алкильного фрагмента C₈H₁₇-C₁₀H₂₁, высший гомолог (C₁₆H₃₃) проявляет мезоморфные свойства в узкотемпературном интервале, мезофазу идентифицировать не удалось. Вероятно, наличие такого объемного латерального заместителя как бром привело к взаимному отталкиванию боковых фрагментов друг от друга и к изменению конформации молекулы в целом, вследствие чего послойная упаковка молекул, необходимая для образования "банановой" мезофазы, не смогла быть реализована. Соединение 6 d отличается от предыдущих гомологов тем, что в качестве боковых фрагментов использована кислота 4 a, которая обладает не только нематической, но и смектической модификацией мезофазы.

Кроме того, методом компьютерного моделирования в работе [9] было показано, что при формировании мезофазы молекулами изогнутой формы должны учитываться такие факторы как угол изгиба между боковыми фрагментами и отношение длины бокового фрагмента к его ширине (L/D). Авторы пришли к заключению, что оптимальными для образования "банановой" мезофазы будут молекулярные структуры с углом изгиба 90-135° и отношением L/D ≥ 5.

Экспериментальная часть

ИК-спектры записаны на спектрофотометре Specord IR-75 в растворах CHCl₃.

Спектры ЯМР ¹H изученных соединений записаны на спектрометре Varian VXR-300 с рабочей частотой 300 МГц, внутренний стандарт — TMS. Масс-спектры получены на спектрометре

МХ-1321 с применением системы прямого ввода при энергии ионизирующих электронов 70 эВ и температуры камеры ионизации 220°C, а также на масс-спектрометре VG 70-70EQ в режиме ББА с использованием пучка атомов Хе с энергией 8 кВ. Температуры фазовых переходов изучали методом поляризационной микроскопии на микроскопе ПОЛАМ Р-312.

Контроль за протеканием реакций и чистотой синтезированных соединений проводили методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 с последующим проявлением в УФ-свете. Очистка соединений осуществлялась перекристаллизацией из смеси спирта с бензолом (4:1) и последующей колоночной хроматографией (силикагель L 5/40, элюент хлороформ : ацетон = 10 : 1). Температуры фазовых переходов изучали методом поляризационной микроскопии на микроскопе ПОЛАМ Р-312.

3-Бром-4-гидроксibenзойная кислота 2. Получена в условиях, описанных в работе [6]. Выход — 65%, Т.пл. — 178°C (лит.: Т.пл. — 177.5°C [4]).

Хлорангидриды 4-алкоксибензойных кислот (3 а-д) получали по методике [5].

Соединение 3 а. Выход — 83,7%, Т.кип. — 208-9°C (1 мм рт. ст.) $n_D^{20} = 1,5350$.

Соединение 3 в. Выход — 68,4%, Т.кип. — 215°C (1 мм рт. ст.).

Соединение 3 с. Выход — 78%, Т.кип. — 196°C (3 мм рт. ст.) $n_D^{20} = 1,5230$.

Соединение 3 d. Выход — 95,2%, Т.пл. — 50°C.

4(4-н-Алкоксибензоилокси)-3-бромбензойные кислоты (4 а-д) [6].

К суспензии 0,024 Моль 3-бром-4-гидроксibenзойной кислоты 2 в 30 мл безводного пиридина по каплям прибавляли 0,024 Моль хлорангидрида соответствующей алкоксибензойной кислоты и перемешивали при 20°C в течении 21 часа. Реакционную смесь выливали в ледяную воду, которая подкислялась соляной кислотой до pH 2. Выпал белый кристаллический осадок, который отфильтровали, промыли водой до pH 7,0, сушили и суспендировали в холодном спирте (~300 мл) и снова отфильтровали. Сушили и кристаллизовали из бензола.

4(4-н-Октилоксибензоилокси)-3-бромбензойная кислота (4 а). Выход — 77,3%. Спектр ЯМР ^1H , CDCl_3 , δ , м.д.: 0,89 т (3H, CH_3), 1,16-1,40 м (8H, CH_2), 1,41-1,56 м (2H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{O}$), 1,75-1,89 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4,06 т (2H, CH_2O), 7,00 д (2H, Ar), 7,43 д (1H, ArBr), 8,11-8,13 д.д (1H, ArBr), 8,20 д (2H, Ar), 8,42 д (1H, ArBr).

4(4-Нонилоксибензоилокси)-3-бромбензойная кислота (4 в). Выход — 64%. Спектр ЯМР ^1H , CDCl_3 , δ , м.д.: 0,89 т (3H, CH_3), 1,19-1,41 м (10H, CH_2), 1,41-1,55 м (2H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{O}$), 1,77-1,89 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4,06 т (2H, CH_2O), 6,99 д (2H, Ar), 7,43 д (1H, ArBr), 8,12-8,14 д.д (1H, ArBr), 8,20 д (2H, Ar), 8,42 д (1H, ArBr).

4(4-н-Децилоксибензоилокси)-3-бромбензойная кислота (4 с). Выход — 5,7 г (46%). Спектр ЯМР ^1H , CDCl_3 , δ , м.д.: 0,89 т (3H, CH_3), 1,15-1,41 м (12H,

CH_2), 1,41-1,55 м (2H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{O}$), 1,76-1,89 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4,06 т (2H, CH_2O), 6,99 д (2H, Ar), 7,43 д (1H, ArBr), 8,11-8,13 д.д (1H, ArBr), 8,20 д (2H, Ar), 8,42 д (1H, ArBr).

4(4-н-Гексадецилоксибензоилокси)-3-бромбензойная кислота (4 d). Выход — 73%. Спектр ЯМР ^1H , CDCl_3 , δ , м.д.: 0,88 т (3H, CH_3), 1,18-1,41 м (24H, CH_2), 1,42-1,56 м (2H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{O}$), 1,74-1,92 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4,06 т (2H, CH_2O), 7,00 д (2H, Ar), 7,42 д (1H, ArBr), 8,11-8,13 д.д (1H, ArBr), 8,19 д (2H, Ar), 8,42 д (1H, ArBr).

Хлорангидриды 4(4-алкоксибензоилокси)-3-бромбензойных кислот (5 а-д). Получали взаимодействием 0,0074 Моль соответствующей 4(4-н-алкоксибензоилокси)-3-бромбензойной кислоты с 0,0148 Моль хлористого тионила в 30 мл абсолютного бензола. К раствору кислоты в абсолютном бензоле при охлаждении и постоянном перемешивании по каплям прибавляли хлористый тионил. Через 30 мин охлаждение убирали и 9 часов кипятили реакционную смесь на водяной бане. Избыток бензола и хлористого тионила отгоняли при пониженном давлении, к остатку добавляли 15 мл абсолютного бензола и снова отгоняли при пониженном давлении. В последующий синтез брали без дополнительной очистки.

1,3-Бис-4[(4-н-алкоксибензоилокси)3-бромбензоилокси]бензолы (6 а-д). В раствор 0,0028 Моль 1,3-дигидроксibenзола в 10 мл абсолютного эфира прибавляли 0,8 мл триэтиламина. Затем по каплям добавляли в течение часа раствор 0,0056 Моль хлорангидрида 4(4-н-алкоксибензоилокси)-3-бромбензойной кислоты в абсолютном эфире при комнатной температуре. Реакционную смесь оставляли на ночь, после этого снова перемешивали 4 часа. Осадок, который выпал, отфильтровали, фильтрат отогнали при пониженном давлении. В полученное густое масло добавляли спирт для кристаллизации. Затем кристаллизовали из смеси этанол : бензол = 2 : 1 и подвергали очистке методом колоночной хроматографии (силикагель L5/40, элюент хлороформ : бензол = 2 : 1). После этого кристаллизовали дважды из смеси абсолютного спирта с безводным бензолом.

1,3-Бис 4 [(4-н-октилоксибензоилокси)-3-бромбензоилокси]бензол (6 а). Выход — 27,1%. Спектр ЯМР ^1H , $\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.: 0,86 т (6H, CH_3); 1,15-1,52 м (20H, CH_2); 1,68-1,85 м (4H, CH_2); 4,11 т (4H, CH_2O); 7,14 д (4H, H-15-17); 7,32-7,34 д.д (2H, H-2); 7,42 т (1H, H-4); 7,60 т (1H, H-1); 7,68 д (2H, H-10); 8,12 д (4H, H-14-18); 8,21-8,24 д.д (2H, H-11); 8,44 с (2H, H-7).

1,3-Бис-4[(4-н-нонилоксибензоилокси)-3-бромбензоилокси]бензол (6 в). Выход — 25,4%. Спектр ЯМР ^1H , $\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.: 0,86 т (6H, CH_3); 1,52-1,15 м (24H, CH_2); 1,85-1,68 м (4H, CH_2); 4,11 т (4H, CH_2O); 7,14 д (4H, H-15-17); 7,34-7,32 д.д (2H, H-2); 7,42 т (1H, H-4); 7,60 т (1H, H-1); 7,68 д (2H, H-10); 8,12 д (4H, H-14-18); 8,24-8,21 д.д (2H, H-11); 8,44 с (2H, H-7).

1,3-Бис 4 [(4-н-децилоксибензоилокси)-3-бром-бензоилокси]бензол (6с). Выход — 27,8%. Спектр ЯМР ^1H , DMSO- d_6 , δ , м.д.: 0,86 т (6H, CH_3); 1,52-1,15 м (28H, CH_2); 1,85-1,68 м (4H, CH_2); 4,11 т (4H, CH_2O); 7,14 д (4H, H-15-17); 7,34-7,32 д.д (2H, H-2); 7,42 т (1H, H-4); 7,60 т (1H, H-1); 7,68 д (2H, H-10); 8,12 д (4H, H-14-18); 8,24-8,21 д.д (2H, H-11); 8,44 с (2H, H-7).

1,3-Бис-4[(4-н-гексадецилоксибензоилокси)бром-бензоил]бензол (6d). Выход — 23,1%. Спектр ЯМР ^1H , DMSO- d_6 , δ , м.д.: 0,86 т (6H, CH_3); 1,54-1,20 м (52H, CH_2); 1,85-1,68 м (4H, CH_2); 4,11 т (4H, CH_2O); 7,14 д (4H, H-15-17); 7,34-7,32 д.д (2H, H-2); 7,42 т (1H, H-4); 7,60 т (1H, H-1); 7,68 д(2H,

H-10); 8,12 д (4H, H-14-18); 8,24-8,21 д.д (2H, H-11); 8,44 с (2H, H-7).

Выводы

1. Впервые синтезированы сложные эфиры 1,3-дигидроксибензола бананоподобной формы, содержащие бром в боковых фрагментах, и изучены их мезоморфные свойства.

2. Установлено, что введение брома в качестве латерального заместителя приводит к потере мезогенной способности 1,3-бис[4(4-н-алкоксибензоилокси)-3-бромбензоилокси] бензолами, которая восстанавливается у высшего гомолога, содержащего шестнадцать атомов углерода в концевой алкоксигруппе.

Литература

1. Kan Wang, Antal Jakli, Hengfeng Li et al. // *Liquid Crystals*. — 2001. — Vol. 28, №11. — P.1705-1708.
2. Amaranatha R., Sadashiva B.K. // *J. Mater. Chem.* — 2002. — Vol. 12. — P. 2627-2632.
3. Sadashiva B.K., Shreenivosa Murthy H.N., Surajit Dhara // *Liquid Crystals*. — 2001. — Vol. 28, №12. — P. 483-487.
4. Gray G.W., Brynmor J. // *J. Chem. Soc.* — 1954. — P. 2556-2562.
5. Вейганд-Хильгетаг. *Методы эксперимента в органической химии*. — М.: Химия, 1968. — 944 с.
6. Новікова Н.С. Кулименчук О.Д., Кондратьєва Р.В., Деркач Л.Г. Пат. UA5633(2005)Україна. — БИ. — 2005. — №3.
7. Pelzl G., Diele S., Weissflog W. // *Advanced Mat.* — 1999. — Vol. 11, №9. — P. 707-725.
8. Remko A., Ruud C., Marcel G. // *Liquid Crystals*. — 2004. — Vol. 31, №8. — P. 1167-1174.
9. Yves Lansac, Prabal K.Maiti, Noel A. Clark et al. // *Phys.Rev.* — 2003. — Vol. 67. — 011703.

Надійшла до редакції 27.06.2007 р.