

Н. С. Новикова, Р. В. Кондратьева, С. И. Максименко,
Б. А. Ковальчук

Синтез кислородсодержащих гетероциклических бананоподобных соединений

(Представлено академиком НАН Украины С. А. Андронатю)

For the first time, the banana-shaped compounds 1,3-benzenedicarboxylic acid diesters containing 1,3-dioxane cycle have been synthesized. Analogs to these compounds, but on the basis of 3-hydroxybenzoic acid, have not been prepared. The separated final reaction products according to NMR¹H measurements are 4(5-nonyl-[1,3]-dioxane-2-yl)phenyl esters of 3-bromine-4(4-alkoxybenzoyloxy)benzoic acids. These compounds possess the mesomorphic properties.

Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал свидетельствует о том, что наличие гетероциклов, в частности азотсодержащих, в структуре молекул благоприятно сказывается на электрооптических характеристиках жидкокристаллических соединений. Жидкие кристаллы стержнеобразного типа на основе пиридина или пиримидина являются компонентами композиций дисплеев [1]. В работе [2] описаны бананоподобные соединения, содержащие в качестве центрального фрагмента 2,6-дизамещенный пиридиновый цикл и в качестве боковых фрагментов 2,5-дизамещенные фенилпиримидины. Общим недостатком всех этих соединений является наличие мезофазы в довольно высокотемпературной области (> 200 °C), что затрудняет исследование физических параметров и их практическое применение. Кроме того, синтез 2,5-дизамещенных фенилпиримидинов очень сложен, а 2,5-дизамещенные 1,3-диоксаны, которые также используются в качестве компонентов в жидкокристаллических материалах, получают доступными методами [3–8].

В литературе отсутствуют сведения о бананоподобных соединениях, в структуре которых включены кислородсодержащие гетероциклы. С целью изучения связи между строением и мезоморфизмом были синтезированы сложные эфиры 1,3-бензолдикарбоновой кислоты, структурным элементом которых являлся 1,3-диоксанный цикл. 1,3-Бис-{4(5-октил-[1,3]-диоксан-2-ил)-феноксикарбонил}-бензол (VII) был получен по схеме.

Синтез 2-октилпропан-1,3-диола (III) осуществлялся в две стадии: получение соответствующего замещенного малонового эфира (II) и последующее его восстановление. Каждая из стадий указанной схемы достаточно полно описана в литературе и может быть осуществлена в различных вариантах в зависимости от реакционной способности исходных соединений [3–6].

Конденсацию 2-октилпропан-1,3-диола (III) с *p*-гидроксibenзальдегидом осуществляли в среде абсолютного бензола в присутствии ионообменной смолы КУ-2.

Транс-изомер 4(5-октил-[1,3]диоксан-2-ил)фенола (IV) выделен вымораживанием при -18 °C из смеси гексан — этанол (3 : 1) до постоянной температуры плавления, строение доказано данными ЯМР ¹H спектроскопии. Необходимость выделения *транс*-изомера промежуточного фенола (IV) обусловлена тем, что, согласно литературным данным [6, 8], мезофазу способны образовывать только *транс*-изомеры 2,5-дизамещенных 1,3-диоксанов.

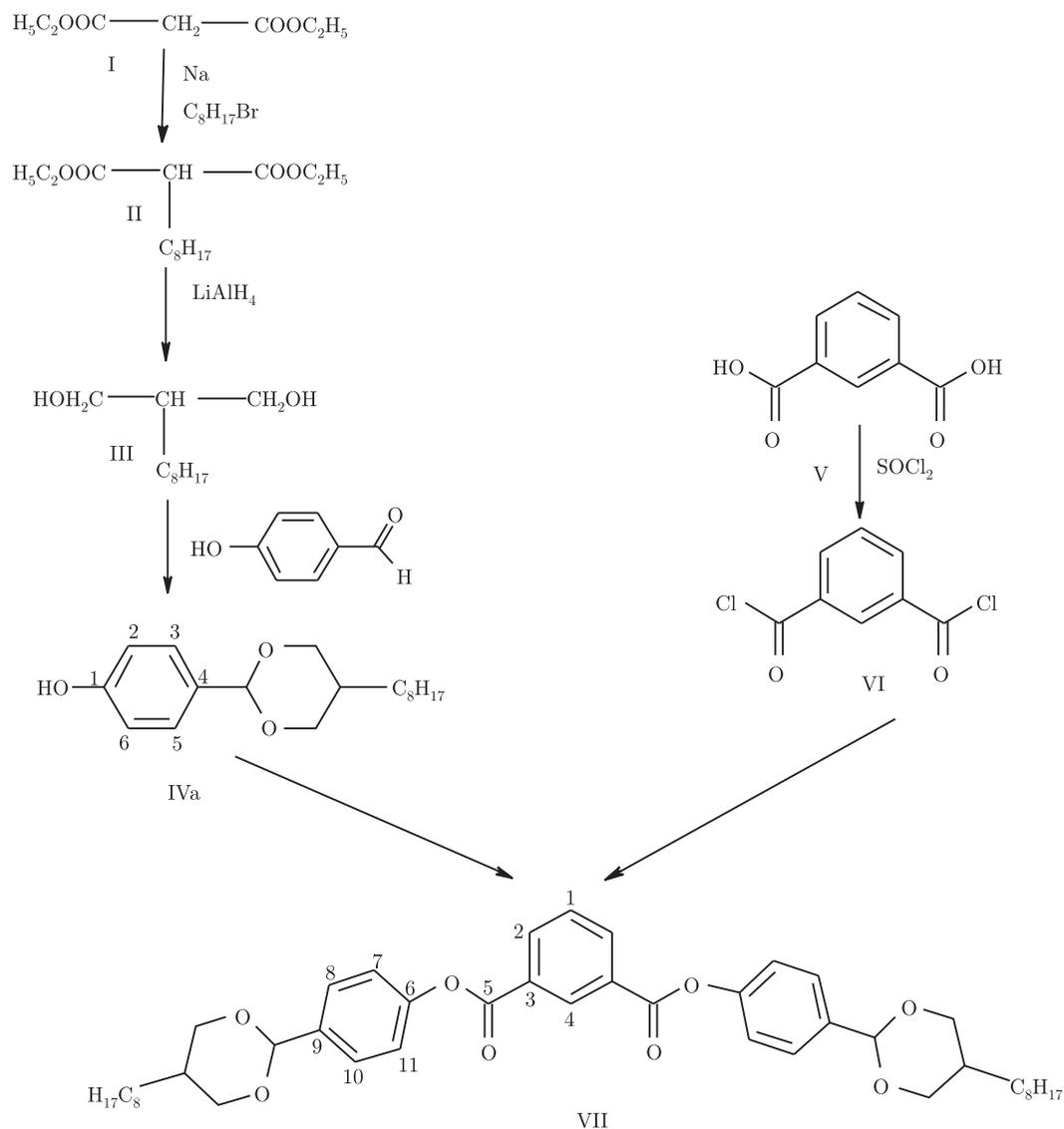


Схема 1

Тот факт, что *cis*-изомеры производных 1,3-диоксанов не образуют жидкокристаллических фаз, связан, по-видимому, с нарушением геометрической анизотропии молекулы.

Хлороангидрид 1,3-бензолдикарбоновой кислоты (VI) синтезировали по известной методике [9] взаимодействием с хлористым тионилем. 1,3-Бис-{4(5-октил-[1,3]-диоксан-2-ил)-феноксикарбонил}бензол (VII) получали взаимодействием хлороангидрида 1,3-бензолдикарбоновой кислоты (VI) с 4(5-октил-[1,3]диоксан-2-ил)фенолом (IV) в среде абсолютного бензола в присутствии триэтиламина.

Строение синтезированного соединения доказано данными масс-спектрометрии, ИК и ЯМР¹H спектроскопии (табл. 1). В спектре ЯМР¹H наряду с сигналами протонов H_α, H_A, H_B и H_X диоксанового цикла и двух дублетов протонов ароматического цикла, связанного с диоксановым фрагментом, в слабом поле появляются сигналы ароматических протонов остатка 1,3-бензолдикарбоновой кислоты (H-1, H-2, H-4).

Исследование 1,3-бис-{4(5-октил-[1,3]-диоксан-2-ил)феноксикарбонил}бензола (VII) методом поляризационной микроскопии показало отсутствие мезоморфизма, что может быть обусловлено недостаточной длиной концевых алкильных заместителей.

Поэтому далее была предпринята попытка синтезировать бананоподобные соединения, содержащие 1,3-диоксанный цикл, на основе 3-гидроксибензойной кислоты. Согласно терминологии, принятой в химии жидких кристаллов, бананоподобные соединения с различ-

Таблица 1. Спектральные данные соединений (IV, VII, XII)

Соединение	ИК-спектр, ν , см^{-1} (CHCl_3)	Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.
IVa	3580 (OH); 1605 (C=C аром); 1160, 1150, 1110, 1080 (C-O-C ацеталей)	DMSO-D6 0,86 т (3H, CH ₃ , J = 6,78), 1,00–1,35 м (14H, CH ₂), 1,56–1,95 м (1H _X), 3,45 т (2H _A , J = 11,3), 4,08–4,11 д. д (2H _B , J ¹ = 11,26, J ² = 4,52), 5,29 с (1H _α), 6,70 д (д, 2H, H-2,6, J = 8,35), 7,18 д (2H, H-3,5, J = 8,35), 9,42 с (1H, OH)
IVб	3585 (OH); 1605 (C=C аром); 1160, 1150, 1115, 1080 (C-O-C ацеталей)	CDCl ₃ 0,88 т (3H, CH ₃ , J = 6,24), 1,00–1,45 м (16H, CH ₂) 2,04–2,18 м (1H _X), 3,51 т (2H _A , J = 10,71), 4,20, 4,24 д. д (2H _B , J ¹ = 11,19, J ² = 4,76), 5,35 с (1H _α), 6,72 д (2H, H-2,6, J = 8,62), 7,33 д (2H, H-3,5, J = 8,93)
VII	1720 (C=O) 1160, 1140, 1105, 1060 (C-O-C ацеталей)	DMSO-D6 0,86 т (6H, CH ₃ , J = 6,05), 1,01–1,23 м (4H, CH ₂), 1,19–1,42 м (20H, CH ₂), 1,88–2,05 м (м, 2H, H _X), 3,53 т (т, 4H, H _A , J = 11,03), 4,12–4,17 д. д (д, 4H, H _B , J ¹ = 11,57, J ² = 4,45), 5,48 с (с, 2H, H _α), 7,31 д (д, 4H, H-8,10, J = 8,54), 7,5 д (д, 4H, H-7,11, J = 8,19), 7,85 т (т, 1H, H-1, J = 8,01), 8,48, 8,45 д. д (2H, H-2, J ¹ = 8,12, J ² = 1,78), 8,78 с (1H, H-4)
XIIa		CDCl ₃ 0,85–0,95 м (6H, CH ₃ + CH ₃), 1,05–1,55 м (26H, CH ₂) 1,75–1,90 м (2H, OCH ₂ CH ₂), 2,05–2,25 м (1 H _X), 3,54 т (2H _A , J = 11,81), 4,06 т (2H, OCH ₂ , J = 6,7), 4,23, 4,27 д. д (2H, H _B , J ¹ = 11,13, J ² = 4,79), 5,44 с (1 H _α), 7,00 д (2H, H-2,6, J = 8,62), 7,22 д (2H, H-16,20, J = 8,3), 7,44 д (1H, H-13, J = 8,61), 7,57 д (2H, H-17,19, J = 8,94), 8,15–8,25 м (2H, H-3,5 + 1H, H-12), 8,49 д (1H, H-10, J = 1,82)
XIIб		CDCl ₃ 0,93–0,84 м (6H, CH ₃ + CH ₃), 1,53–1,02 м (30H, CH ₂), 1,89–1,76 м (2H, OCH ₂ CH ₂), 2,25–2,05 м (1H _X), 3,55 т (2H _A , J = 11,72), 4,06 т (2H, OCH ₂ , J = 6,73), 4,27, 4,23 д. д (2H, H _B , J ¹ = 11,06, J ² = 4,74), 5,44 с (1 H _α), 7,00 д (2H, H-2,6, J = 9,46), 7,22 д (2H, H-16,20, J = 8,91), 7,44 д (1H, H-13, J = 8,23), 7,57 д (2H, H-17,19, J = 8,91), 8,24–8,16 м (2H, H-3,5 + 1H, H-12), 8,49 д (1H, H-10, J = 2,14)

ными функциональными группами в центральном фрагменте принято называть несимметричными. Предполагалось провести синтез по схеме:

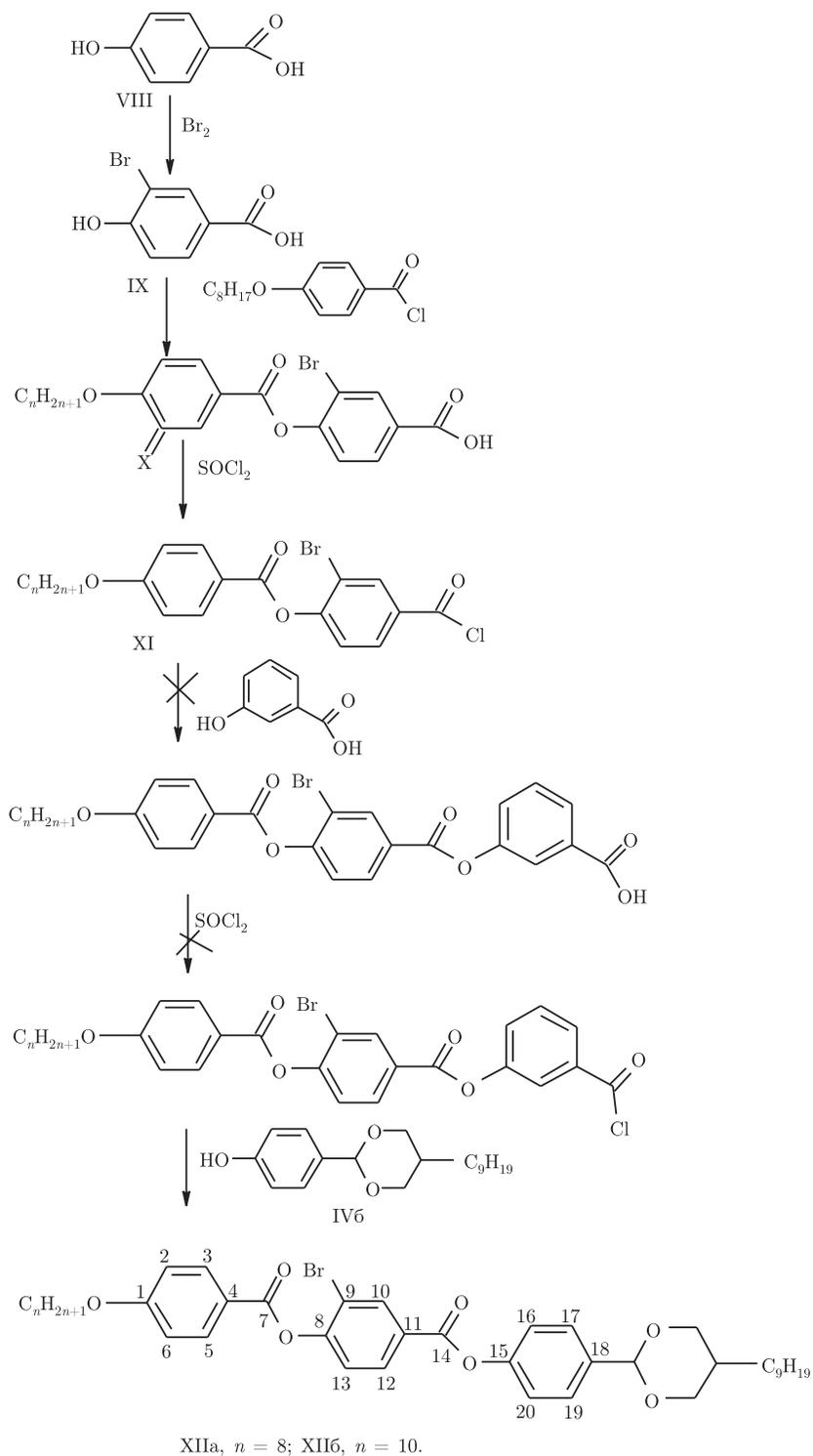


Схема 2

3-Бром-4-гидроксibenзойную кислоту (IX) получали по известной методике [10] и далее проведено ее ацилирование хлороангидридами 4-н-алкилоксибензойных кислот в среде безводного пиридина. Синтезированные 4(4-н-алкоксибензоилокси)-3-бромбензойные кислоты (X) образуют нематическую фазу [11].

Хлороангидриды 4(4-н-алкоксибензоилокси)-3-бромбензойных кислот (XI) получали аналогично методике [9] взаимодействием с хлористым тиоилом. Ацилирование 3-гидроксibenзойной кислоты хлороангидридами (XI) проводили в безводном пиридине при комнатной температуре.

Сопоставление ЯМР¹ Н-спектров описанных соединений и кислот (X) показало, что они практически идентичны (см. табл. 1). Вероятность прохождения гидролиза при выделении ацилированной 3-гидроксibenзойной кислоты заставила нас отказаться от использования соляной кислоты. Осадок был многократно промыт водой, затем холодным спиртом, высушен и подвергнут воздействию хлористого тиоила. Полученный хлороангидрид использовали в последующей стадии без предварительной очистки.

Согласно данным ЯМР¹ Н-спектра, наблюдались сигналы 11-ти ароматических протонов вместо ожидаемых 15-ти, в том числе сигналы трех неэквивалентных протонов ароматического цикла, содержащего бром. При этом сигналы протона в положении 12 накладываются на сигналы протонов Н 3–5 ароматического цикла, содержащего алкоксильный заместитель. Наличие диоксанового цикла подтверждено сигналами соответствующих протонов: протон Н_α прописывается в виде синглета при 5,44 м. д., протон Н_β — в виде дублета дублетов в области 4,2–4,3 м. д., протон Н_δ — в виде триплета 3,54 м. д. и сигнал протона Н_χ представляет собой мультиплет в диапазоне 2,22–2,05 м. д. Дублет при 7,00 м. д. идентифицируется как сигнал ароматических протонов 2–6 ароматического цикла, содержащего алкоксигруппу. В спектре также наблюдаются два сигнала концевых метильных групп. Все изложенное выше дает нам основание считать, что строение соединений (XIIa, б) согласуется с данными ЯМР¹ Н-спектров.

Синтезированные эфиры 4(4-н-алкоксибензоилокси)-3-бромбензойных кислот (XIIa, б) обладают мезоморфными свойствами — образуют энантиотропную нематическую мезофазу в широком температурном интервале, у соединения XIIб помимо энантиотропной нематической мезофазы обнаружена монотропная смектическая фаза, что связано с увеличением длины алкильного фрагмента исходной кислоты (Xб). Температуры фазовых переходов приведены ниже.

Экспериментальная часть. Спектры ¹Н ПМР 5–10%-х растворов изученных соединений записаны на спектрометре Varian VXR-300 с рабочей частотой 300 МГц. Масс-спектры получены на спектрометре МХ-1321 с применением системы прямого ввода при энергии ионизирующих электронов 70 эВ и температуры камеры ионизации 220 °С, а также на масс-спектрометре VG 70–70EQ в режиме ББА с использованием пучка атомов Хе с энергией 8 кВ.

Алкилмалоновые эфиры (IIa, б) получали, согласно методике [12].

Октилмалоновый эфир (IIa): В = 50%; $t_{\text{кип.}} = 148 \text{ }^\circ\text{C}/399,97 \text{ Па}$, $n_D^{20} = 1,4326$.

Нонилмалоновый эфир (IIб): В = 55%; $t_{\text{кип.}} = 150\text{--}152 \text{ }^\circ\text{C}/399,97 \text{ Па}$.

2-Алкилпропандиолы-1,3 (IIIa, б) синтезировали по известной методике [13].

2-Октил-пропандиол-1,3 (IIIa): В = 26%; $t_{\text{пл.}} = 50 \text{ }^\circ\text{C}$.

2-Нонил-пропандиол-1,3 (IIIб): В = 29%; $t_{\text{пл.}} = 52\text{--}53 \text{ }^\circ\text{C}$.

Транс-4(5-октил-[1,3]диоксан-2-ил)фенол (IVa). Смесь 7,5 г (0,04 моль) 2-октилпропандиола-1,3, 5,3 г (0,05 моль) 4-оксibenзальдегида, 1,5 г КУ-2 в Н⁺-форме в 75 мл

сухого бензола кипятили с насадкой Дина-Старка 6 ч. Ход реакции контролировали методом тонкослойной хроматографии и по количеству выделяющейся воды. После окончания реакции при охлаждении реакционной смеси выпал осадок, который очищали пятикратной кристаллизацией из смеси гексан — этанол (3 : 1) до постоянной температуры плавления. Масса 6 г (53%), $t_{пл.} = 100\text{--}101\text{ }^\circ\text{C}$.

Транс-4(5-нонил[1,3]диоксан-2-ил)фенол (IVб) получен аналогично.

$V = 26\%$; $t_{пл.} = 113\text{--}114\text{ }^\circ\text{C}$.

Хлороангидрид 1,3-бензолдикарбоновой кислоты (VI) синтезировали в соответствии с методикой [9] из 5 г 1,3-бензолдикарбоновой кислоты, 15 мл SOCl_2 и 2 мл диметилформамида. $V = 93\%$; $t_{кип.} = 110\text{--}112\text{ }^\circ\text{C}/533,29\text{ Па}$, $t_{пл.} = 43\text{--}44\text{ }^\circ\text{C}$.

1,3-Бис-{4(5-октил-[1,3]-диоксан-2-ил)-феноксикарбонил}бензол (VII). К 1,46 г (0,005 моль) 4(5-октил-[1,3]диоксан-2-ил)фенола в 8 мл сухого бензола при перемешивании и охлаждении добавили 0,8 г (0,008 моль) свежеперегнанного триэтиламина и затем раствор 0,5 г (0,0025 моль) дихлороангидрида 1,3-бензолдикарбоновой кислоты в 2 мл. Охлаждение убрали и перемешивали реакционную смесь при $20\text{ }^\circ\text{C}$ 3 ч. Ход реакции контролировали методом тонкослойной хроматографии. Затем реакционную смесь выливали в воду, органический слой отделяли в длительной воронке, водный экстрагировали эфиром (три раза по 20 мл). Органический слой и объединенные эфирные вытяжки сушили безводным MgSO_4 ; фильтровали от осушителя, отгоняли эфир, а остаток промывали на фильтре Шота холодным этанолом, затем очищали методом колоночной хроматографии (силикагель L 100/160; элюент бензол — ацетон (10 : 1)). После отгонки растворителя остаток кристаллизовали из бензола. Масса конечного продукта 0,44 г, $V = 29\%$; $t_{пл.} = 126\text{ }^\circ\text{C}$. Масс-спектр ББА; $[M + Na]^+ = 737$.

3-Бром-4-гидроксибензойная кислота (IX). Выход 65%, т. пл. $178\text{ }^\circ\text{C}$ (лит.: т. пл. $177,5\text{ }^\circ\text{C}$ [10]).

4(4-н-алкоксибензоилокси)-3-бромбензойные кислоты (X) получали по методике, приведенной в [11].

Хлороангидриды 4(4-алкоксибензоилокси)-3-бромбензойных кислот (XI) синтезировали, согласно методике [9]. В последующий синтез брали без дополнительной очистки.

3-Бром-4(4-октилоксибензоилокси)бензойной кислоты 4(5-нонил[1,3]диоксан-2-ил-фениловый эфир (XIIa). К 1,2 г (0,0039 моль) фенола (IVб), растворенного в 5 мл абсолютного бензола, прибавляли по каплям 1,2 г (0,002 моль) хлороангидрида 4(4-октилоксибензоилокси)-3-бромбензойной кислоты (XI) в 5 мл сухого бензола. При перемешивании добавили 0,5 мл (0,0039 моль) триэтиламина, затем перемешивали 10 ч при комнатной температуре. Реакционную массу вылили на измельченный лед, добавили 20 мл эфира, отделили органический слой, водный экстрагировали эфиром (3×20 мл). Эфирные вытяжки, объединенные с органическим слоем, сушили над MgSO_4 , отгоняли эфир при пониженном давлении. Остаток промыли спиртом и подвергали колоночной очистке на окисиалюминия L 40/250, элюент бензол — ацетон (10 : 1). Кристаллизовали из смеси этанол — гексан (1 : 3). Выход 0,6 г. $V = 35,3\%$; $T_g 89,3\text{ }^\circ\text{C}$ N $181\text{ }^\circ\text{C}$ I.

3-Бром-4(4-децилоксибензоилокси)бензойной кислоты 4(5-нонил[1,3]диоксан-2-ил-фениловый эфир (XIIб) получали аналогично. $V = 18,0\%$; $T_g 88,0\text{ }^\circ\text{C}$ N $209\text{ }^\circ\text{C}$ I $207\text{ }^\circ\text{C}$ N $66\text{ }^\circ\text{C}$ Sm $47,8\text{ }^\circ\text{C}$ Cr*.

*Cr — твердый кристалл, N — нематическая фаза, Sm — смектическая фаза, I — изотропная жидкость.

1. Гребенкин М. Ф., Иващенко А. В. Жидкокристаллические материалы. – Москва: Химия, 1989. – 288 с.
2. Matraszek J., Mieczkowski J., Szydłowska J., Gorecka E. Nematic phase formed by banana-shaped molecules // Liquid Crystals. – 2000. – **27**, No 3. – P. 429–436.
3. Pat. 139852 DDR. Int. Cl³ C07D 319/04. Verfahren zur Herstellung kristallin – flüssiger substituierter 1,3-Dioxane / Н. – М. Vorbrodt, S. Deresch, D. Demus, Weißflog. – No 209707. – Publ. 23.01.80.
4. Kresse H., Wiegeleben A., Demus D., Zschke H. Synthese und Eigenschaften substituierter 1,3-Dioxane // J. prakt. Chem. – 1981. – В. 323. – S. 902–913.
5. Pat. 4200580 US Int. Cl² C07D 319/04. Dioxanylphenylbenzoate liquid compounds / Y. Hsu. – No 17634. – Publ. 29.04.80.
6. Мурза М. М., Сафаров М. Г. Синтез и мезоморфные свойства производных 1,3-диоксана // V Конф. соцстран по жидким кристаллам: Тез. докл. (Одесса, 1983). – Одесса, Б. и., 1983. – Т. 1, ч. 1. – 40 с.
7. Безбородов В. С., Петрович А. П., Гринкевич О. А., Мартишонюк В. В. Синтез и мезоморфные свойства *транс*-2-алкил-5-карбоксит-1,3-диоксанов и их производных // Журн. орган. химии. – 1985. – **21**, вып. 2. – С. 440–442.
8. Безбородов В. С. Синтез и мезоморфные свойства *цис-транс*-2-алкил-5-метил-5-карбоксит-1,3-диоксанов и их производных // Там же. – 1989. – **25**, вып. 2. – С. 337–359.
9. Вейганд-Хильгеттаг. Методы эксперимента в органической химии. – Москва: Химия, 1968. – 944 с.
10. Gray G. W., Brynmor J. Mesomorphism and chemical constitution. Part III. The effect of halogen substitution on the mesomorphism of the 4-alkoxibenzoic acids // J. Chem. Soc. – 1954. – P. 2556.
11. Пат. 5633 (2005). Україна. Бюл. изобрет. 2005. – № 3. – / Новікова Н. С. Кіліменчук О. Д., Кіндраг'єва Р. В., Деркач Л. Г. 4(4-н-Алкоксibenзоілокси)-3-бромбензойні кислоти, як проміжні сполуки для синтезу рідкокристалічних матеріалів.
12. Органикум. Практикум по органической химии. – Москва: Мир, 1979. – Т. 1. – 543 с.
13. Nystron R. F., Brown W. G. Reduction of organic compounds by lithium aluminium hydride. I. Aldehydes, ketones, esters, acid chlorides and acid anhydrides // J. Amer. Chem. Soc. – 1947. – **69**. – P. 1197–1199.

Фізико-хімічний інститут
ім. А. В. Богатського НАН України, Одесса

Поступило в редакцію 27.02.2007

УДК 661.728.8:539.2

© 2007

В. І. Штомпель, В. О. Овсянкіна, член-кореспондент НАН України
Ю. Ю. Керча

Особливості структури сумішей карбоксиметилцелюлози та карбоніл- або гідроксилвмісного полімеру

By using methods of x-ray structural analysis, we have established that there is a small amount of intermolecular hydrogen bonds between polar groups of carboxymethylcellulose and polyvinylpyrrolidone. As a result, the structure of these blends is homogeneous. This is a consequence of the noncompatibility of the blend components. The intensity of intermolecular hydrogen bonds is increased in the blends of carboxymethylcellulose and poly(vinyl alcohol) that leads to the appearance of the microheterogeneous structure of blends which are enriched by poly(vinyl alcohol). It's the sign of a partial compatibility of components of this compound.

Одним з простих методів модифікації полімерів для досягнення заданих властивостей є створення на їх основі бінарних сумішей з відповідним полімером (олігомером), який проявляє