

УДК: 532.783

Е. А. Данилова, А. А. Воронцова, Т. В. Меленчук, М. К. Исляйкин  
Г. А. Ананьева\*, Н. В. Жарникова\*, В. В. Быкова\*, Н. В. Усольцева\*

**СИНТЕЗ И МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА НЕЦИКЛИЧЕСКОГО  
СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ 1,3-БИС(*n*-АМИНОФЕНОКСИ)БЕНЗОЛА**

**SYNTHESIS AND MESOMORPHIC PROPERTIES OF ACYCLIC COMPOUND  
BASED ON 1,3-BIS(*p*-AMINOPHENOXY)BENZENE**

Ивановский государственный химико-технологический университет,  
153000 Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 7. E-mail: danilova@mail.ru

\* Ивановский государственный университет, НИИ Наноматериалов,  
153025 Иваново, ул. Ермака, 39. E-mail: nv\_usoltseva@mail.ru

*Осуществлен синтез и исследованы мезоморфные свойства нециклического соединения на основе 1,3-бис(*n*-аминофеноксид)бензола. Строение соединения установлено на основании данных масс-спектрологии, ИК- и ЯМР-спектрологии. Исследование мезоморфных свойств показало, что данное соединение проявляет мезоморфные свойства при нагревании и охлаждении.*

**Ключевые слова:** синтез, нециклическое соединение, 1,3-бис(*n*-аминофеноксид)бензол, мезоморфные свойства.

*The synthesis and mesomorphic properties of acyclic compound based on 1,3-bis(*p*-aminophenoxy)benzene were carried out and studied. The compound structure was established using the data of mass-spectroscopy, IR- and NMR-spectroscopies. The research of the mesomorphic properties shows that this compound possesses mesomorphic properties at heating and cooling.*

**Key word:** synthesis, acyclic compound, 1,3-bis(*p*-aminophenoxy)benzene, mesomorphic properties.

Направленный синтез так называемых бананоподобных соединений с нарушенной линейностью, представляющих собой новый класс термотропных соединений, отличных от классических типов – каламитных, дискообразных, и исследование их жидкокристаллических свойств, является актуальной задачей современной науки [1, 2].

Поэтому в настоящей работе осуществлен синтез нециклического соединения на основе 1,3-бис(*n*-аминофеноксид)бензола (**1**), представляющего собой полиядерный ароматический диамин, который интересен как предшественник синтеза нециклических трехзвенных продуктов (**2**) и макрогетероциклических соединений (Mc), состоящих из восьми малых циклов.

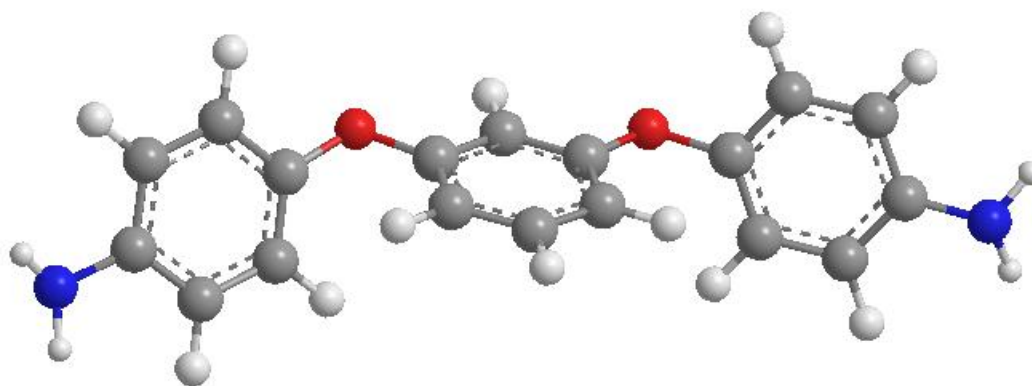
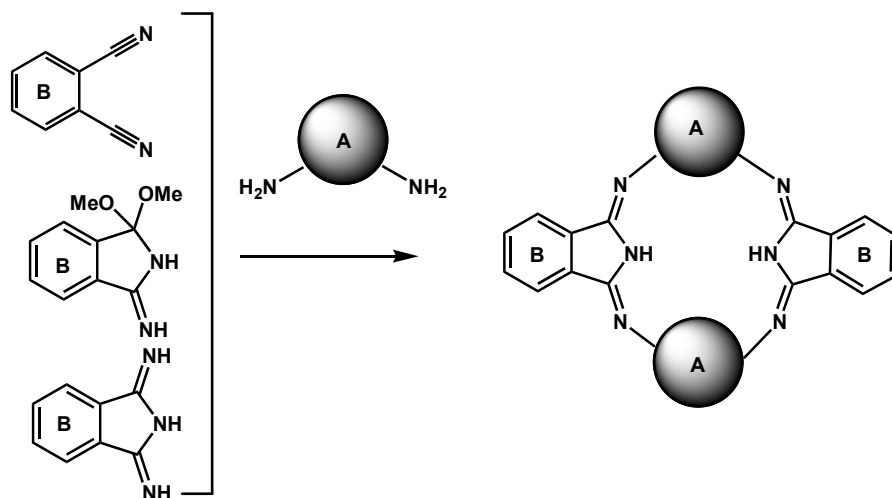


Рис. 1. Пространственное изображение соединения 1

В структуре диамина присутствуют два кислородных мостика, что делает молекулу структурно нежесткой, поэтому использование 1,3-бис(*n*-аминофенокси)бензола может привести к ряду затруднений и даже препятствию в образовании циклического соединения.

Для получения макроциклических объектов наиболее часто используют или метод ступенчатой, или темплатной конденсации [3 – 6]. Все известные к настоящему времени Mc АВАВ-типа получают по схеме 1 конденсацией фталонитрила, 1,1-диметокси-3-иминоизоиндолина или 1,3-дииминоизоиндолина с гетероароматическими диаминами.



где А – изоиндольные фрагменты, В – карбо- или гетеро-ароматические фрагменты

Схема 1

Эти реакции осуществляются обычно в органических растворителях, каковыми являются: бутанол, этиленгликоль, диметилформамид и др. Как правило, в ходе синтеза образуется широкий набор соединений, что требует разделения и тщательной очистки целевого продукта, выход которого не превышает 50 %. Поэтому используют второй путь: взаимодействие трехзвенных продуктов ВАВ-типа с ароматическим диамином.

Взаимодействием фталонитрила в среде метанола в присутствии метанолята и 1,3-бис(*n*-аминофенокси)бензола, взятых в мольном соотношении 2:1, в течение 10 часов при 45 – 50 °С было получено соединение **2** (схема 2).

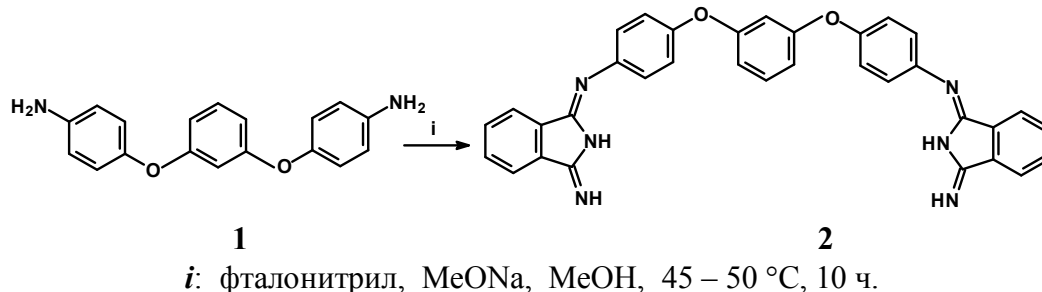


Схема 2

Продукт выделяли выливанием реакционной массы в воду, выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из бензола. Полученный желтый порошок растворяется в ацетоне, метаноле и бензоле, не растворяется в воде. Строение соединения установлено на основании данных электронной, ИК-, <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа.

В масс-спектре соединения **2** (рис. 2) присутствует молекулярный ион с  $m/z = 549 [M+H]^+$ . Изотопное распределение молекулярного иона полностью совпадает с теоретически рассчитанным ( $m/z = 549,2$  (100 %),  $550,2$  (37,1 %),  $551,2$  (7,8 %),  $550,19$  (2,2 %)). Полученные данные подтверждают состав соединения, в котором присутствует два изоиндольных и один 1,3-(дифенокси)бензольный фрагменты.

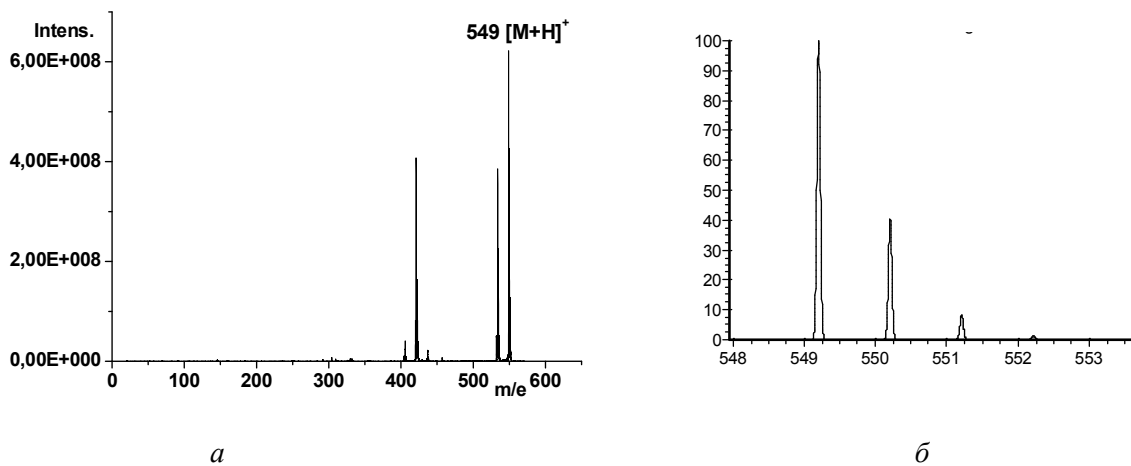


Рис. 2. Масс-спектр соединения **2** (а) и теоретическое изотопное распределение молекулярного иона (б)

В спектре протонного магнитного резонанса (рис. 3), измеренном в  $CDCl_3$ , наблюдаются сигналы различных протонов, присутствующих в данной молекуле. Дуплеты при 7,16 м.д и 7,00 м.д вызваны резонансом протонов, находящихся соответственно в *мета*- и *орто*-положениях по отношению к атому азота фрагмента диамина.

Химический сдвиг для двух ароматических протонов центрального бензольного кольца равен 6,66 м.д., 6,55 м.д. для протона в *мета*-положении по отношению к окигруппе. Для протона, находящегося между двумя оксигруппами наблюдается мультиплет в области 7,90 – 7,88 м.д. Сигналы ароматических протонов изоиндольных фрагментов расположены при 7,53 – 7,43 м.д.. Мультиплетность всех сигналов, вероятно, объясняется наличием пространственных изомеров в растворе.

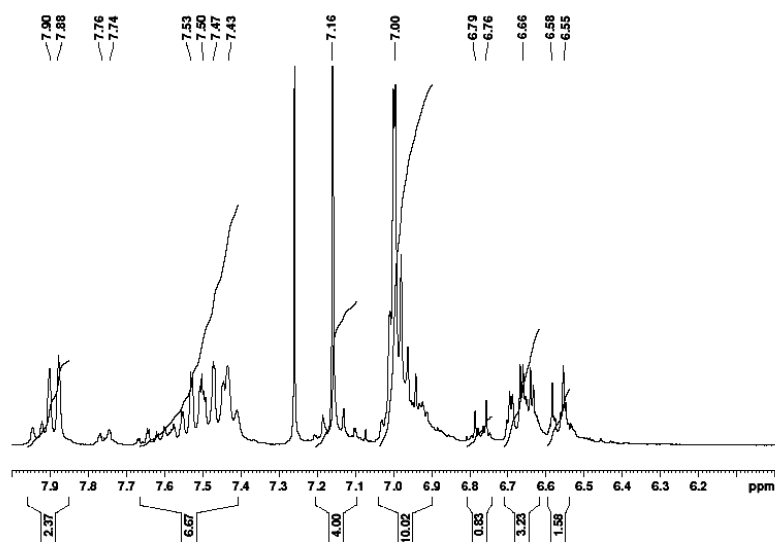


Рис. 3.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр соединения **2** в  $\text{CDCl}_3$

Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР данного соединения, измеренный в  $\text{CDCl}_3$ , приведен на рис. 4.

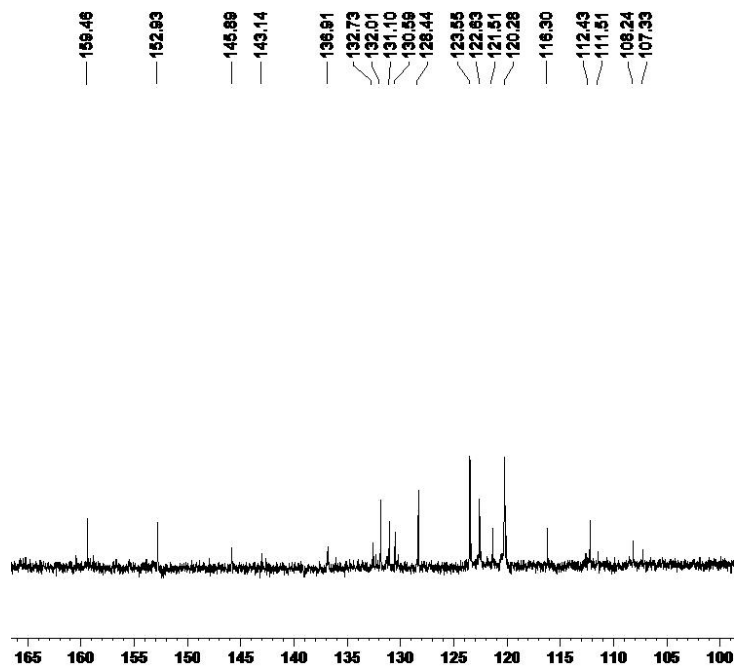


Рис. 4.  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр соединения **2** в  $\text{CDCl}_3$

По данным ИК-спектроскопии (рис. 5) видно, что характер спектра сложный. В области  $3400 - 3000 \text{ см}^{-1}$  нет поглощения, которое подчинялось бы уравнению  $\tilde{\nu}_{\text{сим}} = 345,5 + 0,876\tilde{\nu}_{\text{асим}}$  и отвечало бы симметричным и асимметричным колебаниям связи N-H в аминогруппе. Следовательно, 1,3-бис(*n*-аминофенокси)бензол полностью прореагировал. Поглощение в области 2923, 2855  $\text{см}^{-1}$  можно отнести к колебаниям связи C-H фенильных фрагментов [5].

В электронном спектре поглощения наблюдается одна интенсивная полоса в области 343 нм (рис. 6).

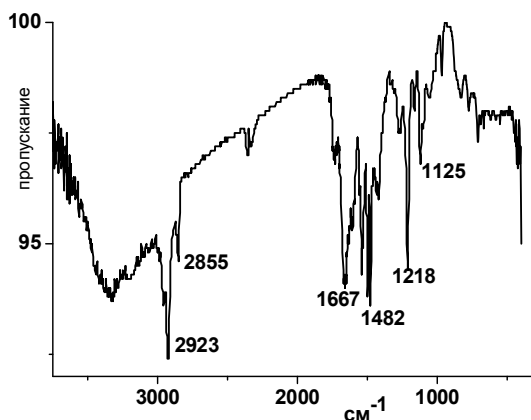


Рис. 5. ИК-спектр соединения **2** (KPC,  $\text{CHCl}_3$ )

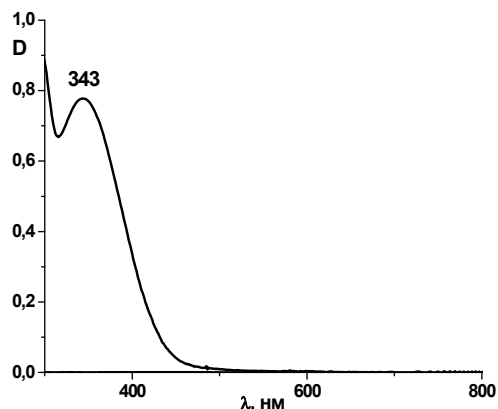


Рис. 6. ЭСП соединения **2** ( $\text{CHCl}_3$ ,  $c = 4,56 \cdot 10^{-4} \text{ моль л}^{-1}$ )

Молекула данного соединения имеет нежесткие координаты, по которым возможно вращение фрагментов и выход этих фрагментов из плоскости молекулы, что объясняет высокий желтый цвет этого соединения. Максимум полосы поглощения в электронном спектре соединения **2** расположен при 343 нм.

Таким образом, на основании полученных данных состав соединения **2** соответствует формуле  $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_2$ .

Методом оптической поляризационной микроскопии получены данные по мезоморфным свойствам соединения **2**. Установлено, что при нагревании (рис. 7) данное соединение обладает термотропным мезоморфизмом в температурном интервале  $129,7 \text{ }^\circ\text{C} - 148,0 \text{ }^\circ\text{C}$ . При сдвиговой деформации проявляется вязкая, но подвижная мезофаза, с негеометрической текстурой, которая переходит в псевдоизотроп. При охлаждении мезофаза существует в интервале температур  $148,7 - 134,0 \text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 8). При  $134,0 \text{ }^\circ\text{C}$  мезофаза стеклется с текстурой изотропной фазы и двулучепреломлением на дефектах.

Данные дифференциальной сканирующей калориметрии, проведенной в интервале температур от  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , подтвердили наличие в соответствующих температурных областях фазовых переходов кристалл – мезофаза и мезофаза – изотроп (рис. 9).

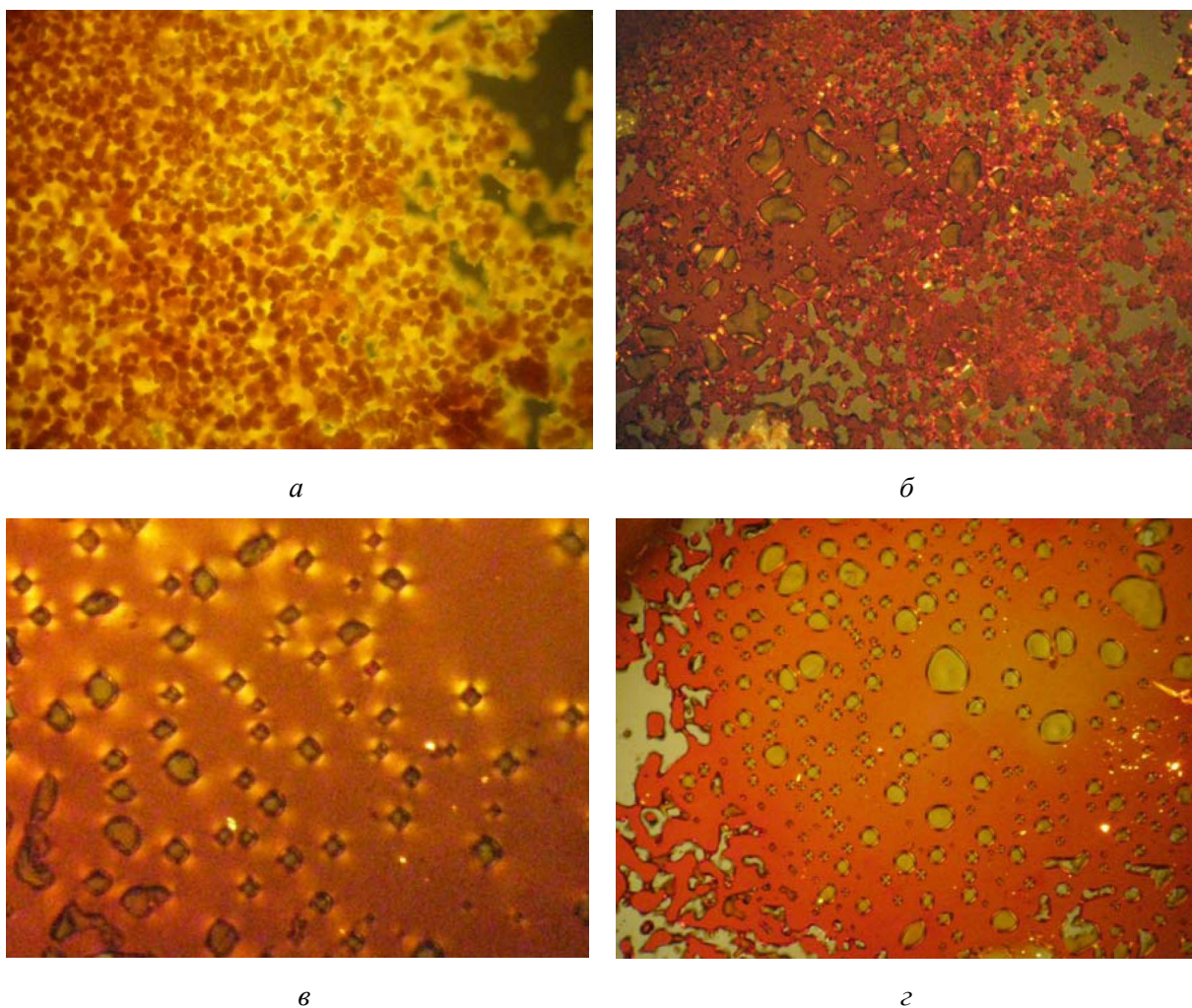


Рис. 7. Микрофотографии текстур соединения **2** при нагревании:  
*а* – 24,9 °С, *б* – 128,8 °С, *в* – 144,5°С (при сдвиговой деформации)  
*г* – 144,5 (без сдвиговой деформации). Николи скрещены, х 250

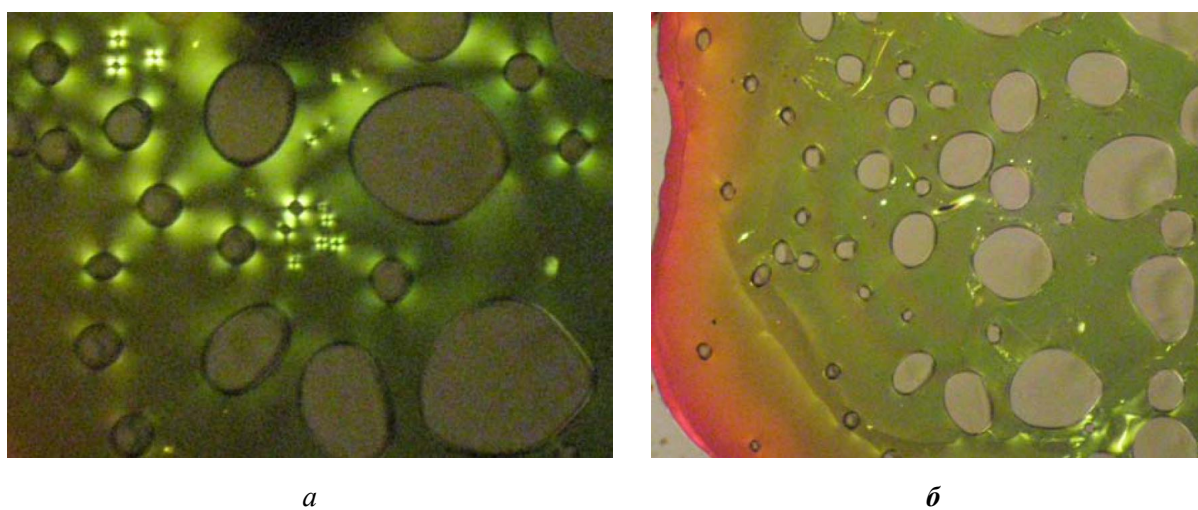


Рис. 8. Микрофотографии текстур соединения **2** при охлаждении:

$a - 136,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $b - 134,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Николи скрещены,  $\times 250$

Изучение методом контактных препаратов соединения **2** с бензолом, хлороформом, метанолом, ацетоном показало, что оно не обладает лиотропным мезоморфизмом.

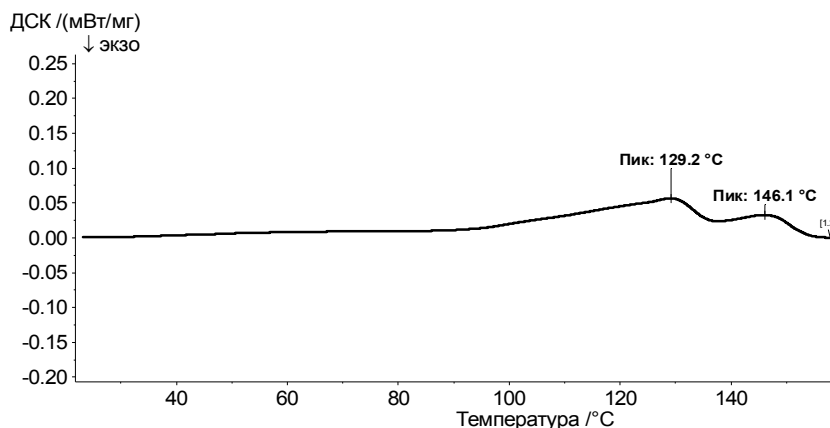


Рис. 9. Кривая ДСК для соединения **2** (скорость нагрева  $5\text{ }^{\circ}/\text{мин}$ )

### Экспериментальная часть

Электронные спектры поглощения (ЭСП) в УФ-области регистрировали на спектрофотометре HITACHI U-2001 при комнатной температуре в кварцевых прямоугольных кюветках толщиной 1–10 мм в ИГХТУ. ИК-спектры регистрировали на спектрометре AVATAR 360 FT-IR. Образцы для ИК-спектров в виде насыщенного раствора наносили на красное стекло и тщательно испаряли растворитель. Масс-спектр соединения **2** получен на масс-спектрометре Ultraflex фирмы Bruker Daltonics в режиме положительных ионов с использованием рефлектомы с напряжением мишени 20 мВ. Спектры ядерного магнитного резонанса записывали на спектрометре Bruker с рабочей частотой 300 МГц, 75,5 МГц (Мадридский автономный университет, г. Мадрид, Испания). Образцы готовили растворением в  $\text{CDCl}_3$ . Химические сдвиги ( $\delta$ , м.д.) измеряли при  $T = 295\text{ K}$  с использованием ГМДС ( $\delta = 0,037\text{ м.д.}$ ) или ТМС ( $\delta = 0,0\text{ м.д.}$ ) в качестве внутреннего стандарта.

Определение содержания углерода, водорода, азота и серы в образцах синтезированных соединений было проведено на приборе FlashEA 1112 CHNS–O Analyzer. Фазовое состояние образцов исследовали при помощи поляризационного микроскопа «Leitz Laborlux 12 Pol», оснащенного нагревательным столиком «Mettler FP 82» и микрофотонасадкой «Wild MPS 51»  $24 \times 36\text{ мм}^2$ , а также с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе DSC 200 PC/1/M/H Phox фирмы «NETZSCH». Лиотропный мезоморфизм изучали методом контактных препаратов с органическими растворителями: хлороформом, бензолом, толуолом, ДМФА при комнатной температуре.

#### Синтез соединения **2** на основе 1,3-бис(*n*-аминофенокси)бензола

В раствор метанолята натрия, приготовленного из 0,368 г (0,016 г-атом) металлического натрия и 20 мл метанола, вносили фталонитрил (1,997 г (0,016 моль)) и перемешивали при комнатной температуре в течение 2,5 часов. После выдержки добавля-

ли хлорид аммония 0,852 г (0,016 моль) и через 10 мин – 2,328 г (0,008 моль) 1,3-бис(*n*-аминофенокси)бензола **1**. Массу перемешивали при температуре 40 – 50 °С в течение 10 часов. Затем раствор выливали в дистиллированную воду, выпавший осадок отфильтровывали. Очистку соединения проводили перекристаллизацией из бензола. Целевой продукт, представлял собой порошок желтого цвета, растворимый в ацетоне, хлороформе, метаноле, в бензоле при нагревании. Выход: 0,99 г (22,7 %).

$T_{пл} = 135 - 139$  °С. ЭСП,  $\lambda_{max}$ , нм ( $I_{g\epsilon}$ ) ( $c = 4,108 \cdot 10^{-4}$  г-моль/л, ацетон): 370 (3,56). ЭСП,  $\lambda_{max}$ , нм ( $I_{g\epsilon}$ ) ( $c = 4,56 \cdot 10^{-4}$  г-моль/л, хлороформ): 343 (3,98). ИК спектр (табл. KBr),  $\bar{\nu}$ ,  $cm^{-1}$ : 3411 (N-H), 2923, 2855 (C-H), 1667, 1482 (C=N). Масс-спектр соединения **2**, (без матрицы),  $m/e$ : 549  $[M+H]^+$ . Найдено, %: С 74,42, Н 4,34; N 13,56; O 6,86.  $C_{34}H_{24}N_6O_2$ . Вычислено, %: С 74,44; Н 4,41; N 15,32; O 5,83. ММ 548,60.

$^1H$  ЯМР  $\delta_H$  ( $CDCl_3$ , 300 МГц) *м.д.*: 6,55 ( $H^1$ , 1H, с.); 7,16 ( $H^2$ , 1H, с.); 7,00 ( $H^3$ , 2H, м.); 6,90–7,00 ( $H^4$ , 4H, м.); 7,16 ( $H^5$ , 4H, м.); 7,88–7,90 ( $H^6$ , 4H, д.); 7,50–7,60 ( $H^7$ , 4H, м.); 8,45 (NH, 4H, с.) (рис. 10).

$^{13}C$  ЯМР  $\delta_C$  ( $CDCl_3$ , 75,7 МГц) *м.д.*: 107,33 (C1); 108,24 (C3); 111,51 (C7); 112,43 (C6); 116,30 (C10); 120,28 (C12); 121,51 (C13); 122,63 (C11); 123,55 (C14); 128,44 (C4); 132,01 (C8); 143,14 (C2); 145,89 (C5); 152,93 (C9); 159,46 (C15).

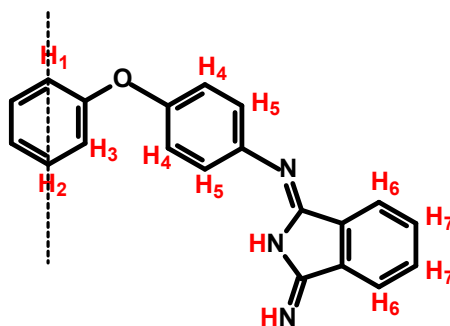


Рис. 10. Расположение протонов и нумерация углеродных атомов в структурной формуле соединения **2**

Таким образом, осуществлен синтез и исследованы мезоморфные свойства нециклического соединения на основе 1,3-бис(*n*-аминофенокси)бензола. Индивидуальность соединения подтверждена данными масс-спектрологии, ИК- и ЯМР-спектроскопии. Исследование мезоморфных свойств методом поляризационной микроскопии и ДСК показало, что данное соединение проявляет мезоморфные свойства при нагревании и охлаждении. Текстура проявляется при сдвиговой деформации. Тип возникающей мезофазы требует дополнительного изучения.

*В синтезе соединения принимала участие студентка ИГХТУ А. А. Смирнова.*

### Список литературы

1. Shen D., Diele S., Pelzl G. et al. // J. Mater. Chem. 1999. № 9. P. 661– 672.
2. Быкова В. В., Жарова М. А., Усольцева Н. В. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2002. Вып. 2. С. 13 – 19.



- ~~~~~
3. *Исляйкин М. К., Данилова Е. А., Кудрик Е. В.* // Успехи химии порфиринов / отв. ред. О. А. Голубчиков. СПб. : Изд-во НИИ Химии СПбГУ, 1999. Т. 2. С. 300 – 319.
  4. *Данилова Е. А., Исляйкин М. К.* // Успехи химии порфиринов / отв. ред. О. А. Голубчиков. СПб. : Изд-во НИИ Химии СПбГУ, 2004. Т. 4. С. 356 – 375.
  5. *Islyaikin M. K., Danilova E. A., Romanenko Yu.V. et al.* // Chemical Processes with Participation of Biological and Related Compounds / ed. by T. N. Lomova, G. E. Zaikov. BRILL, Leiden-Boston, 2008. P. 219 – 270.
  6. *Islyaikin M. K., Danilova E. A.* // Russian Chemical Bulletin. International Edition, 2007. Vol. 5. № 4. P. 689 – 706.
  7. *Гордон А.* Спутник химика / под ред. А. Гордон, Р. Форд. М. : Мир, 1976. 447 с.
  8. *Treacher K. E., Clarkson G. J., Mckeown N. B.* // Liq. Cryst. 1995. Vol. 19. № 6. P. 887 – 889.

*Поступила в редакцию 2.12.2010 г.*