Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2011. Вып. 2 (36). С. 36 – 41

УДК 547+532.783

Н. В. Бумбина, О. Б. Акопова, Н. В. Усольцева

СИНТЕЗ И ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 4-*н*-АЛКОКСИКОРИЧНЫХ КИСЛОТ

SYNTHESIS AND LIQUID CRYSTALLINE PROPERTIES OF 4-*n*-ALKOXYCYNNAMIC ACIDS

Ивановский государственный университет,
Научно-исследовательский институт наноматериалов
153025 Иваново, ул. Ермака, д. 39

Алкилированием 4-оксибензальдегида бромалканами получены 4-алкоксибензальдегиды. Конденсацией последних с малоновой кислотой синтезированы четыре 4-н-алкоксикоричные кислоты, при этом четырнадцатый гомолог синтезирован впервые. Изучены жидкокристаллические свойства полученных кислот с помощью оптической поляризационной микроскопии. Установлено наличие у них одной мезофазы, формируемой энантиотропно, которая идентифицирована как смектическая фаза С.

Ключевые слова: *синтез, 4-алкоксибензальдегиды, 4-н-алкоксикоричные кислоты, жидкокристаллические свойства.*

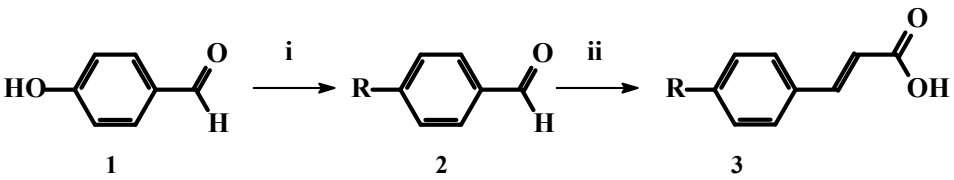
4-Alkoxybenzaldehydes were obtained by alkylation of 4-oxybenzaldehyde with bromoalkanes. They were condensed with malonic acid to form four 4-n-alkoxycynnamic acids. In this case the fourteenth homologue was synthesized for the first time. Liquid crystalline properties of these acids have been studied using optical polarizing microscopy. It was established, that the obtained compounds show enantiotropic mesomorphism of the smectic type (SmC).

Key words: *synthesis, 4-alkoxybenzaldehydes, 4-n-alkoxycynnamic acids, liquid crystalline properties.*

В настоящее время пристальное внимание исследователей привлекают жидкокристаллические димеры, тримеры и полимеры, сочетающие в себе различные мезогенные фрагменты [1 – 2]. Подобные соединения имеют перспективу применения в нанотехнологии [3]. Объектами наших исследований являются мезогенные димеры на основе холестерола, состоящие из собственно холестероловых фрагментов, ковалентно связанных через метиленовые мостики различной длины с оксиалкилпроизводными коричной кислоты [4]. Они до сих пор являются слабо изученными объектами, в частности, отсутствуют данные по реологическим свойствам, которые важны, например, при использовании таких мезогенов в трибологии. Одним из полупродуктов в синтезе несимметричных димеров являются алкоксизамещенные коричные кислоты, некоторые из которых описаны в работах [5 – 7].

Целью настоящей работы был синтез алкоксизамещенных коричных кислот, который осуществляли в две стадии (схема).

© Бумбина Н. В., Акопова О. Б., Усольцева Н. В., 2011



R = OC_nH_{2n+1}, n = 14, 16, 18, 22

i = алкилбромид, ДМФА, карбонат калия, 85 ºС, 12 ч.
ii = малоновая кислота, пиридин, пиперидин, кипение, 10 ч.

Схема

На первой стадии алкилированием алкилбромидами *п*-оксибензальдегида синтезировали *п*-алкоксибензальдегиды. На второй стадии их конденсацией с малоновой кислотой получали алкоксизамещенные коричные кислоты. Эта реакция носит название Кневенагеля – Дебнера и заключается в конденсации как алифатических, так и ароматических альдегидов с малоновой кислотой в присутствии основных катализаторов. В качестве катализатора Кневенагель использовал аммиак, первичные и вторичные амины. Но лучшие результаты были достигнуты при применении пиридина или смеси пиридина со следами пиперидина [8].

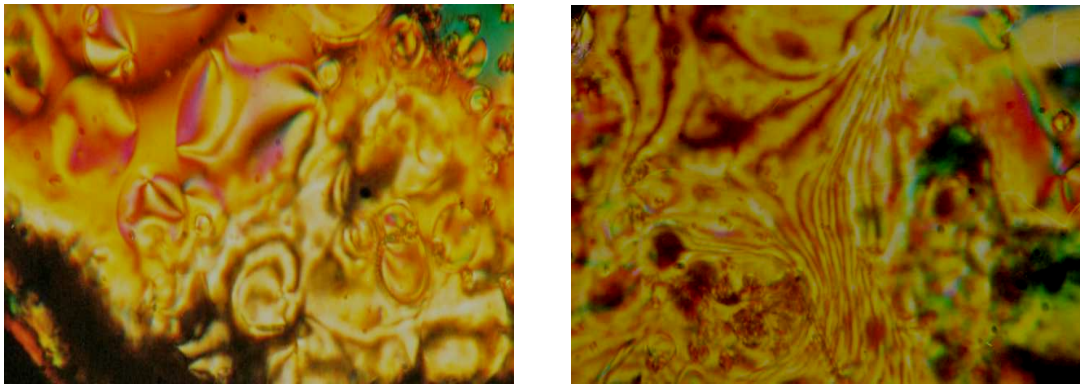
Нами впервые была получена 4-*н*-тетрадецилоксикоричная кислота, для которой найдены оптимальные условия синтеза и изучено влияние замены пиперидина на диметилформамид (ДМФА) в качестве катализатора [9]. Подробные методики синтеза полупродуктов для получения 4-*н*-алкоксикоричных кислот и самих кислот изложены в экспериментальной части. Выход длинноцепочечных 4-*н*-алкоксикоричных кислот (**3**) колеблется от 53 до 67 % в зависимости от длины углеводородного радикала.

Мезоморфизм синтезированных кислот (**3**) исследован нами с помощью термополяризационной микроскопии. Полученные данные сравнены с температурами фазовых переходов известных гомологов, а для четырнадцатого гомолога установлены впервые (табл.).

Температуры фазовых переходов 4-*н*-алкоксикоричных кислот

n	T, °C, лит. данные			T, °C, эксперимент. данные		
	Cr	SmC	I	Cr	SmC	I
14, нагрев	отсутствуют			• 122,0	• 154,0	•
охлаждение				• 121,5	• 152,0	•
16, нагрев	• 123,5	• 152,6	•	• 119,0	• 152,0	•
охлаждение	• 120,9	• 146,0	•	• 118,0	• 150,0	•
18, нагрев	• 120,8	• 154,1	•	• 120,4	• 152,0	•
охлаждение	• 117,4	• 151,7	•	• 117,0	• 149,4	•
22, нагрев	• 121,4	• 150,2	•	• 119,0	• 145,4	•
охлаждение	• 117,8	• 146,7	•	• 116,0	• 144,0	•

Исследование мезоморфизма вновь синтезированного четырнадцатого гомолога ряда 4-*н*-алкоксикоричных кислот показало, что так же, как и другие гомологи, при нагреве образца кислота переходит в жидкокристаллическое состояние (в данном случае при температуре 122 °С). Текстура, наблюдаемая в поле зрения микроскопа в скрещенных поляроидах характерна для смектической С-фазы (рис.). Соединение имеет в мезофазе один фазовый переход и является энантиотропным ЖК.



а *б*

Микрофотографии текстуры SmC-фазы
4-*n*-тетрадецилоксикоричной кислоты (**3**) в цикле охлаждения,
николи скрещены, увеличение ~ 200: *а* – 130 °С, *б* – 126 °С

Данные таблицы свидетельствуют также об удовлетворительном согласии температур фазовых переходов шестнадцатого, восемнадцатого и двадцать второго гомологов с литературными данными [4].

Экспериментальная часть

ИК-спектры были зарегистрированы на спектрометре AVATAR 360 FT-IR. Образцы для ИК-спектров в виде насыщенного раствора наносили на стекло и испаряли растворитель. Определение содержания углерода и водорода 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 FP82 и микрофотонасадкой Wold MPS 51 (24×36 мм^2).

Синтез 4-алкоксибензальдегидов

Общая методика

В коническую колбу объемом 250 мл, снабженную обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой, вносили расчетное количество осушенного и перегнанного ДМФА и прибавляли расчетные количества *n*-оксибензальдегида (предварительно перекристаллизованного из воды), алкилбромида и безводного карбоната калия. Реакционную массу перемешивали на магнитной мешалке при температуре 85 °С в течение 12 часов. По окончании синтеза осадок отфильтровывали и промывали небольшим количеством ДМФА. Затем фильтрат помещали в холодильник. Выпавший осадок 4-алкоксибензальдегида отфильтровывали, промывали на холоду небольшим количеством ИПС и сушили на воздухе.

4-тетрадецилоксибензальдегид: получали по общей методике из 3 г (0,025 моль) *п*-оксибензальдегида, 8 мл (0,027 моль) тетрадецилбромида и 3,73 г (0,027 моль) карбоната калия в 50 мл ДМФА. Выход: 5 г (64 %). $T_{пл}$ = 33 – 35 °С.
ИК-спектр, $см^{-1}$: 2918 (ν^{as} CH_2), 2848 (ν^{s} CH_2), 2733 (ν CH в альдегиде), 1692 (ν C=O в альдегиде), 1601, 1578, 1509, 1469 (скелетные колебания бензольного кольца), 1385 (δ^{s} CH_3), 1311 (δ C-H), 1253 (ν^{as} C-O-C), 1167 (ν^{s} C-O-C), 1038 (δ C-H бензольного кольца), 979 (δ C-H бензольного кольца, внеплоск.), 834 (δ C-H бензольного кольца, положение 1,4), 718 (δ $(CH_2)_x$). Элементный анализ, $C_{21}H_{34}O_2$: Найдено, %: C 78,49; H 10,68. Вычислено, %: C 79,19; H 10,76.

4-гексадецилоксибензальдегид: получали по общей методике из 2 г (0,016 моль) *п*-оксибензальдегида, 5,5 мл (0,018 моль) гексадецилбромида и 2,49 г (0,018 моль) карбоната калия в 30 мл ДМФА. Выход: 4,13 г (73 %). $T_{пл}$ = 36 – 38 °С.
ИК-спектр, $см^{-1}$: 2917 (ν^{as} CH_2), 2847 (ν^{s} CH_2), 2734 (ν CH в альдегиде), 1686 (ν C=O в альдегиде), 1604, 1578, 1509, 1469 (скелетные колебания бензольного кольца), 1384 (δ^{s} CH_3), 1311 (δ C-H), 1259 (ν^{as} C-O-C), 1168 (ν^{s} C-O-C), 1038 (δ C-H бензольного кольца), 992 (δ C-H бензольного кольца, внеплоск.), 833 (δ C-H бензольного кольца, положение 1,4), 718 (δ $(CH_2)_x$). Элементный анализ, $C_{23}H_{38}O_2$: Найдено, %: C 78,98; H 11,16. Вычислено, %: C 79,71; H 11,05.

4-октадецилоксибензальдегид: получали по общей методике из 1,23 г (0,01 моль) *п*-оксибензальдегида, 3,67 г (0,011 моль) октадецилбромида и 1,52 г (0,011 моль) карбоната калия в 30 мл ДМФА. Выход: 2,9 г (77 %). $T_{пл}$ = 39 – 41 °С.
ИК-спектр, $см^{-1}$: 2917 (ν^{as} CH_2), 2848 (ν^{s} CH_2), 2731 (ν CH в альдегиде), 1686 (ν C=O в альдегиде), 1603, 1578, 1509, 1470 (скелетные колебания бензольного кольца), 1384 (δ^{s} CH_3), 1311 (δ C-H), 1258 (ν^{as} C-O-C), 1168 (ν^{s} C-O-C), 1035 (δ C-H бензольного кольца), 986 (δ C-H бензольного кольца, внеплоск.), 832 (δ C-H бензольного кольца, положение 1,4), 719 (δ $(CH_2)_x$). Элементный анализ, $C_{25}H_{42}O_2$: Найдено, %: C 80,69; H 11,38. Вычислено, %: C 80,16; H 11,30.

4-докозаноксибензальдегид: получали по общей методике из 2,0 г (0,016 моль) *п*-оксибензальдегида, 7,02 г (0,018 моль) додецилбромида и 2,49 г (0,018 моль) карбоната калия в 30 мл ДМФА. Выход: 3,84 г (55 %). $T_{пл}$ = 52 – 54 °С.
ИК-спектр, $см^{-1}$: 2917 (ν^{as} CH_2), 2848 (ν^{s} CH_2), 2731 (ν CH в альдегиде), 1685 (ν C=O в альдегиде), 1604, 1579, 1509, 1470 (скелетные колебания бензольного кольца), 1384 (δ^{s} CH_3), 1312 (δ C-H), 1257 (ν^{as} C-O-C), 1167 (ν^{s} C-O-C), 1039 (δ C-H бензольного кольца), 982 (δ C-H бензольного кольца, внеплоск.), 832 (δ C-H бензольного кольца, положение 1,4), 717 (δ $(CH_2)_x$). Элементный анализ, $C_{29}H_{50}O_2$: Найдено, %: C 81,46; H 11,81. Вычислено, %: C 80,87; H 11,70.

Синтез 4-н-алкоксикоричных кислот

Общая методика

В коническую колбу объемом 100 мл, снабженную обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой, вносили расчетное количество пиридина и определенную навеску 4-алкоксибензальдегида. Затем с полуторократным избытком от стехиометрии прибавляли малоновую кислоту и в каталитических количествах пиперидин. Реакционную массу перемешивали на магнитной мешалке в течение 10 часов при температуре кипения растворителя. По окончании синтеза реакционную массу выливали на смесь льда и соляной кислоты. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили на воздухе. Очистку проводили перекристаллизацией из смеси этанол : этилацетат = 10 : 1.

4-н-тетрадецилоксикоричная кислота: получали по общей методике из 2 г (0,006 моль) 4-тетрадецилоксибензальдегида, 0,98 г (0,009 моль) малоновой кислоты в 30 мл пиридина в присутствии пиперидина. Выход: 1,5 г (67 %). ИК-спектр, $см^{-1}$: 2919 (ν^{as} CH_2), 2849 (ν^{s} CH_2), 2596 (ν O-H карбокси-группе), 1677 (ν C=O в карбокси-группе), 1623 (ν C=C), 1603, 1574, 1511, 1470 (скелетные колебания бензольного кольца), 1384 (δ^{s} CH_3), 1306 (δ C-H), 1244 (ν^{as} C-O-C), 1173 (ν^{s} C-O-C), 1022 (δ C-H бензольного кольца), 981 (δ C-H бензольного кольца, внеплоск.), 830 (δ C-H бензольного кольца, положение 1,4), 721 (δ $(CH_2)_x$). Элементный анализ, $C_{23}H_{36}O_3$: Найдено, %: C 76,46; H 10,15. Вычислено, %: C 76,62; H 10,06.

4-н-гексадецилоксикоричная кислота: получали по общей методике из 1 г (0,003 моль) 4-гексадецилоксибензальдегида, 0,45 г (0,004 моль) малоновой кислоты в 15 мл пиридина в присутствии пиперидина. Выход: 0,62 г (55 %). ИК-спектр, $см^{-1}$: 2918 (ν^{as} CH_2), 2849 (ν^{s} CH_2), 2595 (ν O-H в карбокси-группе), 1675 (ν C=O в карбоси-группе), 1630 (ν C=C), 1603, 1572, 1512, 1471 (скелетные колебания бензольного кольца), 1384 (δ^{s} CH_3), 1307 (δ C-H), 1248 (ν^{as} C-O-C), 1175 (ν^{s} C-O-C), 1020 (δ C-H бензольного кольца), 980 (δ C-H бензольного кольца, внеплоск.), 830 (δ C-H бензольного кольца, положение 1,4), 723 (δ $(CH_2)_x$). Элементный анализ, $C_{25}H_{40}O_3$: Найдено, %: C 76,98; H 10,44. Вычислено, %: C 77,27; H 10,38.

4-н-октадецилоксикоричная кислота: получали по общей методике из 1 г (0,003 моль) 4-октадецилоксибензальдегида, 0,42 г (0,004 моль) малоновой кислоты в 15 мл пиридина в присутствии пиперидина. Выход: 0,66 г (60 %). ИК-спектр, $см^{-1}$: 2918 (ν^{as} CH_2), 2849 (ν^{s} CH_2), 2593 (ν O-H в карбокси-группе), 1677 (ν C=O в карбокси-группе), 1628 (ν C=C), 1605, 1574, 1512, 1471 (скелетные колебания бензольного кольца), 1384 (δ^{s} CH_3), 1304 (δ C-H), 1247 (ν^{as} C-O-C), 1172 (ν^{s} C-O-C), 1022 (δ C-H бензольного кольца), 980 (δ C-H бензольного кольца, внеплоск.), 831 (δ C-H бензольного кольца положение 1,4), 715 (δ $(CH_2)_x$). Элементный анализ, $C_{27}H_{44}O_3$: Найдено, %: C 77,98; H 10,75. Вычислено, %: C 77,84; H 10,64.

4-н-докозаноксикоричная кислота: получали по общей методике из 1 г (0,002 моль) 4-докозаноксибензальдегида, 0,36 г (0,003 моль) малоновой кислоты в 15 мл пиридина в присутствии пиперидина. Выход: 0,68 г (53 %). ИК-спектр, $см^{-1}$: 2916 (ν^{as} CH_2), 2847 (ν^{s} CH_2), 2593 (ν O-H в карбокси-группе), 1678 (ν C=O в в карбокси-группе), 1628 (ν C=C), 1602, 1573, 1508, 1469 (скелетные колебания бензольного кольца), 1386 (δ^{s} CH_3), 1304 (δ C-H), 1247 (ν^{as} C-O-C), 1169 (ν^{s} C-O-C), 1019 (δ C-H бензольного кольца), 981 (δ C-H бензольного кольца внеплоск.), 831 (δ C-H бензольного кольца, положение 1,4), 718 (δ $(CH_2)_x$). Элементный анализ, $C_{31}H_{52}O_3$: Найдено, %: C 78,40; H 11,19. Вычислено, %: C 78,76; H 11,09.

Список литературы

1. *Do E. D., Kim K. N., Kwon Y-W., Jin J-I.* // Liq. Cryst. 2006. Vol. 33. № 5. P. 511 – 519.
2. *Yelamaggad C. V., Shanker G., Hiremath U. S., Prasad S. K.* // J. Mater. Chem. 2008. № 18. P. 2927 – 2949.
3. *Velonia K., Cornelissen J. J. L. M., Feiters M. C., Rowan A. E., Nolte R. J. M.* // Nanostructure Sci. and Technol. 2005. P. 119 – 185.
4. *Yelamaggad C. V., Shanker G.* // Liq. Cryst. 2007. Vol. 34. № 9. P. 1045 – 1057.
5. *Gray G. W., Jones B.* // J. Chem. Soc. 1954. P. 683.
6. *Bennet G. M., Jones B.* // J. Chem. Soc. 1939. P. 420.

7. *Kang Y.-S., Kim H., Zin W.-C.* // Liq. Cryst. 2001. Vol. 28. № 5. P. 709 – 715.
8. *Серей А.* Справочник по органическим реакциям. М. : Гос. науч.-техн. изд. 1962. 299 с.
9. *Бумбина Н. В., Акопова О. Б., Усольцева Н. В.* // Сб. науч. тр. по матер. междунар. науч.-практ. конф. «Современные проблемы и пути их решения в науке, транспорте, производстве и образовании ‘2010». Одесса, 2010. Т. 30. С. 77 – 79.

Поступила в редакцию 3.05.2011 г.