

УДК 547.571+532.783

С. А. Кувшинова*, К. М. Литов*, И. В. Новиков*, В. В. Александрийский**,
В. А. Бурмистров**

**СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ И МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА
НЕМАТИЧЕСКИХ 4-ЭТИЛОКСИ-4'-(ω -ГИДРОКСИАЛКИЛОКСИ)АЗО-
И АЗОКСИБЕНЗОЛОВ**

**SYNTHESIS, SPECTRAL AND MESOMORPHIC PROPERTIES OF NEMATIC
4-ETHYLOXY-4'-(ω -HYDROXYALKYLOXY)AZO- AND AZOXYBENZENES**

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений
153000 Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7. E-mail: burmistrov@isuct.ru

**Институт химии растворов Российской академии наук,
153045 Иваново, ул. Академическая, 1

Разработаны оптимальные условия синтеза и впервые получены гомологи рядов 4-этилокси-4'-(ω -гидроксиалкилокси)азобензолов и 4-этилокси-4'-(ω -гидроксиалкилокси)азоксибензолов (C₃, C₆, C₈, C₉). Методами элементного анализа, ИК и ЯМР ¹H спектроскопии проведена их структурная идентификация. Методами поляризационной термомикроскопии и дифференциально-сканирующей калориметрии изучены мезоморфные свойства синтезированных соединений. Проанализировано влияние мостиковой группы и терминального заместителя на их мезоморфные свойства.

Ключевые слова: синтез, структурная идентификация, мезоморфные свойства, нематические жидкие кристаллы, поляризационная термомикроскопия, дифференциально-сканирующая калориметрия.

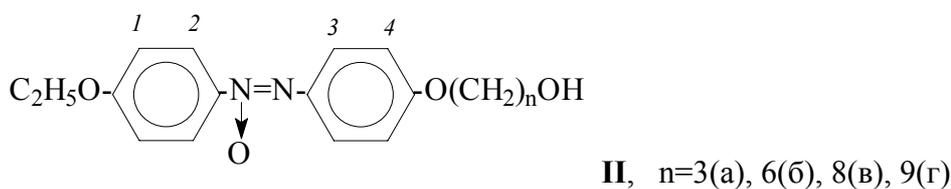
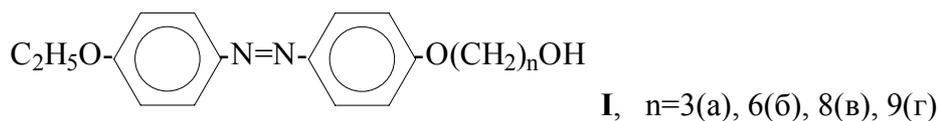
Optimum conditions of synthesis of 4-ethyloxy-4'-(ω -hydroxyalkyloxy)azobenzenes and 4-ethyloxy-4'-(ω -hydroxyalkyloxy)azoxybenzenes homologues were developed (C₃, C₆, C₈, C₉). Their structural characterization was carried out by the methods of element analysis and IR and ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy. Mesomorphic properties of the synthesized compounds were studied by polarizing thermomicroscopy and differential scanning calorimetry. The influence of the bridge groups and terminal substitutions on their mesomorphic properties was analyzed.

Keywords: synthesis, structural characterization, mesomorphic properties, nematic liquid crystals, polarizing thermomicroscopy, differential scanning calorimetry.

Среди многообразия жидкокристаллических структур особую нишу занимают мезогены с полярными и, в частности, с протонодонорными заместителями. Такие вещества способны к сильным специфическим селективным взаимодействиям, существенно изменяющим свойства мезофаз за счет образования супермолекул и супрамолекулярных ансамблей [1, 2]. Жесткое ядро азо- и азоксибензолов было выбрано нами для химического конструирования по двум основным причинам. Во-первых, замещенные азо- и азоксибензолы обладают высокой термостабильностью мезофаз и широким тем-

пературным интервалом их существования [3, 4]. Вторая причина интереса к этим соединениям заключается в высокой структурной селективности стационарных фаз на их основе при хроматографическом разделении и анализе позиционных изомеров [5, 6].

Учитывая это, нами с целью изучения влияния природы жесткого ядра и терминальной гидроксильной группы на мезоморфные свойства соединений были синтезированы 4-этилокси-4'-(ω -гидроксиалкилокси)азобензолы (**I**) и 4-этилокси-4'-(ω -гидроксиалкилокси)азоксибензолы (**II**):



Получение указанных соединений проходило по следующим стадиям: алкилирование 4-нитрофенола йодистым этилом в диметилформамиде в присутствии поташа [7]; восстановление 4-этилоксинитробензола хлористым оловом в изопропиловом спирте [8]; диазотирование полученного амина с последующим азосочетанием с фенолом; окисление азогруппы перекисью водорода в уксусной кислоте; алкилирование 4-этилокси-4'-гидроксиазо- и азоксибензолов соответствующими хлорспиртами в диметилформамиде в присутствии поташа.

В процессе окисления количество уксусной кислоты не оказывает существенного влияния на выход продукта, тогда как использование избытка концентрированной, а именно 42 %-й, перекиси водорода способствует полному окислению за более короткое время (30 мин).

Оптимальными для алкилирования 4-этилокси-4'-гидроксиазо- и азоксибензолов являются температура 110 °С и количество соответствующего хлорспирта 1,12 моль на 1 моль азо- и азоксипродукта.

Полученные азо- и азоксибензолы представляют собой оранжево-красные (**I**) и оранжево-желтые (**II**) кристаллические вещества, которые были перекристаллизованы последовательно из этанола и хлороформа и очищены методом колоночной хроматографии (Al_2O_3 , элюент-хлороформ) и вакуумированы до постоянства температур фазовых переходов и отсутствия в спектрах ЯМР ^1H сигналов примесей.

Состав и структура полученных соединений (**I**) и (**II**) подтверждены методами элементного анализа (табл. 1), ИК и ЯМР ^1H спектроскопии.

ИК-спектры синтезированных соединений схожи между собой. На спектрах наблюдаются полосы валентных колебаний связей С–Н (2800 – 3000 см^{-1}), –N=N– (1570 см^{-1}) и N→O (1270 см^{-1}) азоксигруппы, О–Н (3310 см^{-1}).

Таблица 1

Данные элементного анализа и температуры фазовых переходов соединений I и II

№	Формула	Содержание элементов, найденно/вычислено, %			Температуры фазовых переходов, °С	
		С	Н	N	С→N	N→I
Ia , n=3	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O ₃	67,95/67,97	6,71/6,72	16,01/15,98	145,3	146,7
Iб , n=6	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O ₃	70,11/70,14	7,68/7,67	14,05/14,02	122,3	133,0
Iв , n=8	C ₂₂ H ₃₀ N ₂ O ₃	71,29/71,31	8,21/8,18	12,94/12,95	118,9	127,9
Iг , n=9	C ₂₃ H ₃₂ N ₂ O ₃	71,82/71,83	8,39/8,40	12,50/12,48	123,0	124,3
IIa , n=3	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O ₄	64,51/64,53	6,41/6,38	20,22/20,23	62,9	140,0
IIб , n=6	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O ₄	66,99/67,01	7,35/7,33	17,86/17,85	87,0	140,9
IIв , n=8	C ₂₂ H ₃₀ N ₂ O ₄	68,35/68,36	7,85/7,84	16,55/16,56	80,9	121,4
IIг , n=9	C ₂₃ H ₃₂ N ₂ O ₄	68,97/68,96	8,05/8,07	15,99/15,98	84,1	127,9

Особенности спектров ЯМР¹H соединений (II) свидетельствуют об образовании в условиях синтеза смеси позиционных изомеров в эквивалентном соотношении.

Так, кроме расщепления резонансных сигналов ароматических протонов полученных соединений, обусловленного спин-спиновым взаимодействием, наблюдается расщепление, равное приблизительно 2 Гц, связанное с наличием двух изомеров азоксибензола. При этом интенсивности указанных сигналов равны, что говорит о равном вкладе обоих позиционных изомеров.

Этот факт не вызывает удивления, поскольку выход каждого изомера в реакции окисления азобензола зависит от электронной плотности на каждом атоме азота и стерической доступности последних. Учитывая близость электронных свойств терминальных заместителей и отсутствие их заметного стерического влияния на мостиковую группу, можно предполагать примерно равную реакционную способность обоих атомов азота полупродуктов синтеза. Следует отметить, что попытки разделить изомеры азоксибензолов (II) методами тонкослойной и препаративной хроматографии не привели к положительному результату, что, по нашему мнению, свидетельствует о близости свойств этих позиционных изомеров.

Температуры фазовых переходов полученных веществ (I) и (II) измерены методами поляризационной термомикроскопии и приведены в табл. 1. Исследования показали, что все синтезированные азо- и азоксибензолы обладают жидкокристаллическими свойствами, причем текстуры мезоморфных состояний дают картины, характерные для нематиков. Исследования также показали, что все мезофазы являются энантиотропными. При изучении нематико-изотропного перехода соединений (I) и (II) термомикроскопическим методом отсутствовал эффект расслаивания, что свидетельствует об их высокой чистоте.

Для подтверждения данных, полученных методом поляризационной термомикроскопии, и изучения термодинамики фазовых переходов нами проведено исследование соединений **Iб**, **IIa** и **IIб** методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Измерения проводили в интервале температур от 25 до 200 °С со скоростью 10 °С/мин. На рис. 1 приведены кривые ДСК для соединений **Iб** (а), **IIa** (б) и **IIб** (в).

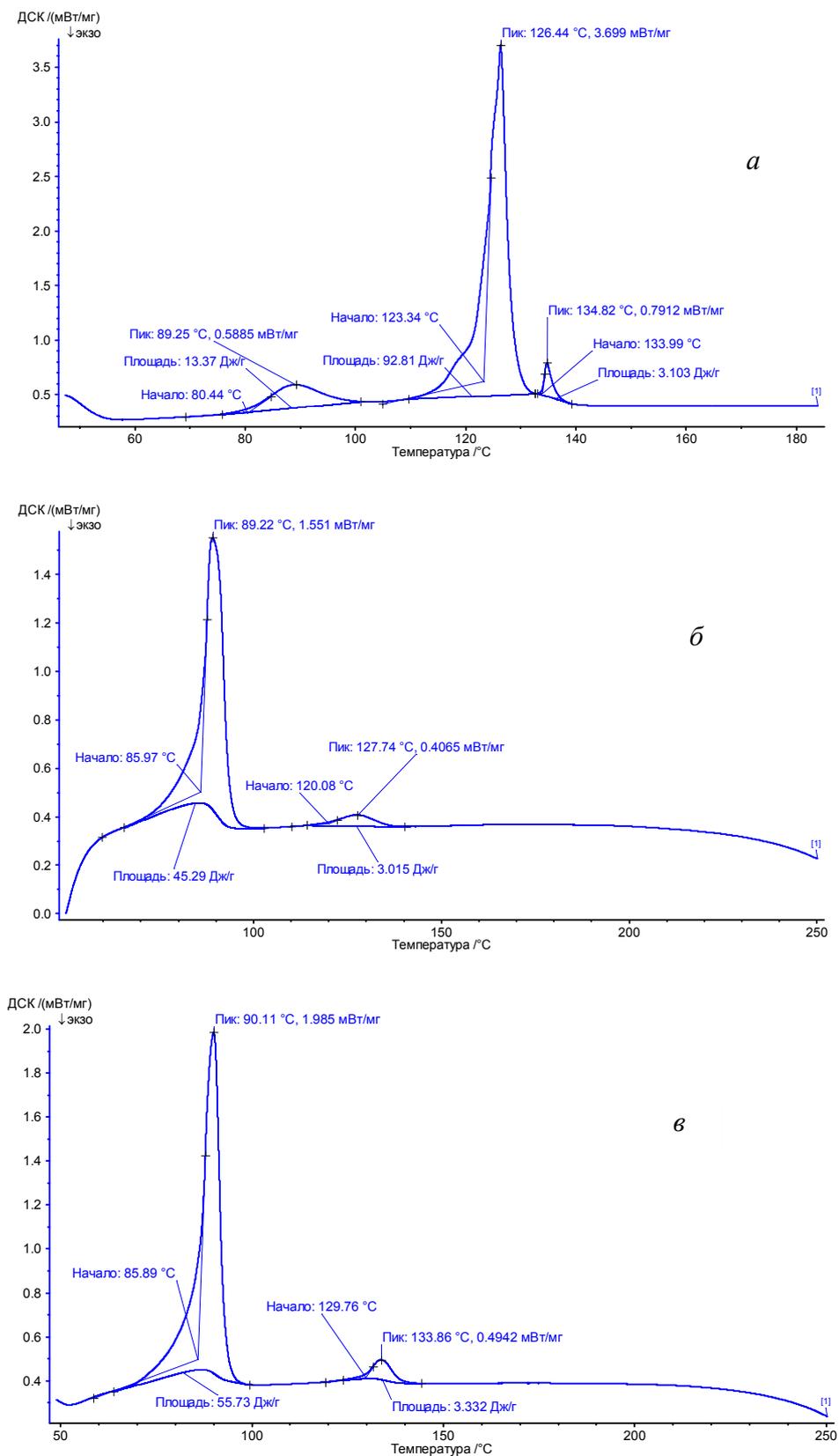
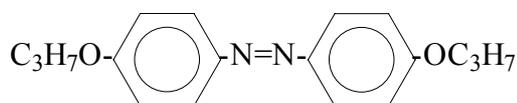


Рис. 1. Кривые ДСК для соединений **1б** (а), **1а** (б) и **1б** (в)

На кривой ДСК для соединения **Iб** (рис. 1,а) отчетливо видно несколько фазовых переходов. Эндотермический пик при 89,3 °С ($\Delta H = 13,37$ Дж/г) соответствует переходу между кристаллическими модификациями. Пик при 126,4 °С ($\Delta H = 92,81$ Дж/г) можно отнести к переходу из кристаллического состояния в нематическое, пик при 134,8 °С ($\Delta H = 3,11$ Дж/г) – к нематико-изотропному переходу.

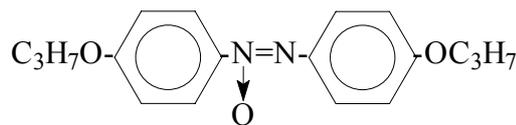
На рис. 1,б и 1,в представлены кривые ДСК для соединений (**IIa**) и (**IIб**). Для этих соединений отсутствуют переходы в кристаллическом состоянии в отличие от мезогена (**I**). Пики 89,2 °С ($\Delta H = 45,29$ Дж/г) для **IIa** и 90,1 °С ($\Delta H = 55,73$ Дж/г) для (**IIб**) соответствуют переходу из кристаллического состояния в нематическое. Фазовому переходу из мезофазы и изотропную жидкость соответствуют пики 127,7 °С ($\Delta H = 3,02$ Дж/г) для (**IIa**) и 133,9 °С ($\Delta H = 3,33$ Дж/г) для (**IIб**).

Сравнение мезоморфных свойств полученных веществ и их аналогов, а именно 4,4'-дипропилоксиазобензола [9],



$$T_{\text{пл.}}=146,1 \text{ } ^\circ\text{C}, \quad T_{\text{пр.}}=112,1 \text{ } ^\circ\text{C},$$

проявляющего свойства монотропного нематика, и 4,4'-дипропилоксиазоксибензола [3]



$$T_{\text{пл.}}=115,5 \text{ } ^\circ\text{C}, \quad T_{\text{пр.}}=123,6 \text{ } ^\circ\text{C},$$

свидетельствует о весьма существенном влиянии концевой гидроксильной группы на температуры фазовых переходов. При этом активный заместитель в гораздо большей степени повышает температуру нематико-изотропного перехода по сравнению с температурой плавления, что приводит к заметному расширению температурного интервала нематической фазы как азо- (**I**), так и азоксибензолов (**II**). Причиной этого явления служит, очевидно, усиление когезионных взаимодействий как в кристалле, так и в мезофазе; при этом в последнем случае, учитывая увеличение ее термостабильности, дополнительные межмолекулярные взаимодействия имеют существенно анизотропный характер. Учитывая слабую ориентационную упорядоченность алифатических заместителей [10] и ориентацию дипольного момента гидроксильной группы, заметный вклад диполь-дипольных взаимодействий с ее участием может быть исключен. В этом случае эффект гидроксильного заместителя может быть обусловлен лишь возникновением достаточно прочных межмолекулярных водородных связей.

Введение кислорода в мостиковую группу (соединения **II**) приводит к значительному понижению температуры плавления из-за наличия изомеров несимметрично замещенных диалкоксиазоксибензолов, возникновения акомпланарности колец и понижения симметрии. Термостабильность мезофазы при этом несколько повышается, что может быть вызвано возникновением дипольного момента связи $\text{N}\rightarrow\text{O}$ и усилением ориентационных взаимодействий.

Экспериментальная часть

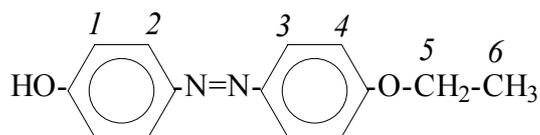
4-этилокси-4'-гидроксиазоксибензол. 24,4 г (0,1 моль) 4-этилокси-4'-гидроксиазоксибензола растворяли в 250 мл ледяной уксусной кислоты и добавляли 27,2 г (0,8 моль) пероксида водорода в виде 42 %-ного раствора. Смесь выдерживали при 75 – 80°C в течении 0,5 – 1 ч., охлаждали, продукт высаждали водой и отфильтровывали.

Выход: 18,58 г (72,02 %). $T_{пл.} = 78\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Найдено, %: С 64,88; Н 5,62; N 10,53.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: С 65,12; Н 5,43; N 10,85.

Спектр ЯМР¹Н в CDCl_3 , δ , м.д. относительно ГМДС: 6,92д (2Н, 1); 8,22д (2Н, 2); 8,10д (2Н, 3); 6,82д (2Н, 4); 3,95т (2Н, 5); 1,67с (3Н, 6).



4-этилокси-4'-гидроксипропилоксиазоксибензол (IIa). Смесь 25,8 г (0,1 моль) 4-этилокси-4'-гидроксиазоксибензола, 11,34 г (0,12 моль) хлоропропанола и 16,68 г (0,12 моль) поташа в 400 мл диметилформаида кипятили при интенсивном перемешивании 4 ч. Горячую реакционную смесь выливали в 600 мл ледяной воды, отфильтровывали, осадок высушивали на воздухе. Затем пропускали через колонку с Al_2O_3 (элюент – хлороформ), перекристаллизовывали из этанола.

Выход: 23,73 г (91,98 %). $T_{пл.} = 63\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Найдено, %: С 64,33; Н 6,59; N 8,58.

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С 64,56; Н 6,33; N 8,86.

Спектр ЯМР¹Н в CDCl_3 , δ , м.д. относительно ГМДС: 8,18д (2Н, 3); 8,30 (2Н, 2); 6,90д (2Н, 1); 7,03д (2Н, 4); 3,85т (2Н, -O-CH₂-); 4,03т (HO-CH₂-, 2Н); 4,27т (2Н, -CH₂-O-); 2,12с (3Н, -CH₃).

Гомологи (IIб–г) получены аналогично.

Спектры ЯМР¹Н измерены в CDCl_3 на спектрометре «Bruker-AC 200» с рабочей частотой 200,13 МГц; химические сдвиги ¹Н определяли относительно ТМС.

ИК-спектры измерены в таблетках безводного КВг на спектрометре «Avatar 360 FT-IR ESP».

Для измерения температур фазовых переходов и изучения текстур полученных соединений использовали поляризационный микроскоп «Полам Р-211», снабженный термостолником. Погрешность измерений температур фазовых переходов $\pm 0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Кривые ДСК записывали с помощью дифференциального сканирующего калориметра «DSC 204 F1 Phoenix».

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 20 «Создание и совершенствование эффективных методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов» и гранта РФФИ 09-03-00556а.

Список литературы

1. Paleos C. M., Tsiourvas D. // Liq. Cryst. 2001. Vol. 28. P. 1127 – 1161.
2. Kato T. // Liquid Crystalline Assemblies and Their Supramolecular Structures / Eds. D. M. O. Mingos, T. Kato. Structure and Bonding. 2008. Vol. 218. 237 p.

- ~~~~~
3. Demus D., Zschke H. // Flüssige kristalle in tabellen. II. Leipzig. VEB Deut. Sch. Verlag, 1984. 468 с.
 4. Dabrowski R. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1980. Vol. 63. № 1/2. P. 61 – 63.
 5. Вигдергауз М. С., Вигалок Р. В., Дмитриева Г. В. // Успехи химии. 1981. Т. 50. Вып. 5. С. 943 – 972.
 6. Патент РФ № 2339616: 4-(4-цианофенил)-4'-(4-гидроксигексилокси)-бензилиденанилин, проявляющий свойства жидкокристаллической стационарной фазы для газовой хроматографии / С. А. Кувшинова, В. А. Бурмистров, Д. С. Фокин, О. И. Койфман, С. В. Блохина, М. В. Ольхович, А. В. Шарапова. Опубликовано 27.11.2008. Бюл. № 33.
 7. Бурмистров В. А., Кареев В. Ю., Корженевский А. Б., Койфман О. И. // ЖАХ. 1990. Т. 45. С. 1781.
 8. Руолене Ю. И., Адоменас П. В., Адоменене О. К., Денис Г. И. // ЖОрХ. 1984. Т. 20. № 6. С. 1310 – 1314.
 9. Dabrowski R., Rzepka Z. Liquid crystalline azo- and azoxycompounds. Comparison properties of nitroazo- and nitroazoxycompounds with cianazo- and cianazoxycompounds // Buil. WAT J. Dabrowskyego. 1982. Vol. 31. № 1. P. 63 – 70.
 10. Forster P., Fung B. M. // J. Chem. Soc. Faradey Trans. 1988. Vol. 2. № 84. P. 1083.

Поступила в редакцию 17.03.2009 г.