УДК 544.25:66.022.362

К. М. Литов, С. А. Кувшинова, В. А. Бурмистров, В. В. Александрийский, О. В. Потемкина^{*}, О. И. Койфман

МЕЗОГЕННЫЕ 4-АЛКОКСИ- И 4-(*н*-ГИДРОКСИАЛКОКСИ)-4'-(2,2-ДИЦИАНОЭТЕНИЛ)АЗОБЕНЗОЛЫ. І. СИНТЕЗ МЕТОДОМ БЕСКАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНДЕНСАЦИИ КНЕВЕНАГЕЛЯ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

MESOGENIC 4-ALKOXY AND 4-(*n*-HYDROXYALKOXY)-4'-(2,2-DICYANOETHENYL)AZOBENZENES. I. SYNTHESIS BY NONCATALYTIC KNOEVENAGEL CONDENSATION METHOD AND SPECTRAL CHARACTERISTICS

Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ Макрогетероциклических соединений, 153000 Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7 *Ивановский институт государственной противопожарной службы МЧС РФ, 153040 Иваново, пр. Строителей, 33. E-mail: SEVERUS_87@mail.ru

Разработаны оптимальные условия синтеза соединений двух гомологических рядов: 4-алкокси- (C_6 , C_7 , C_8 , C_9) и 4-(н-гидроксиалкокси)-4'-(2,2-дицианоэтенил)азобензолов (C_6 , C_8 , C_9 , C_{10}). Методами элементного анализа, спектроскопии ИК, ЯМР ¹Н и ¹³С проведена их структурная идентификация. Определены температуры плавления. Получены УФ-спектры синтезированных соединений, определены молярные коэффициенты экстинкции.

Ключевые слова: конденсация Кневенагеля, элементный анализ, спектроскопия ИК, ЯМР, УФ-спектроскопия, максимум поглощения, коэффициент экстинкции.

Optimum conditions for the synthesis of compounds of two homologous series: 4-alkoxy- (C_6, C_7, C_8, C_9) and 4-(n-hydroxyalkoxy)-4'-(2,2-dicyanoethenyl)azobenzene (C_6, C_8, C_9, C_{10}) were worked out. Structural characterization of the compounds was carried out by the methods of elemental analysis, IR-, ¹H and ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy. UV-spectra of the synthesized compounds were obtained. Melting points and molar extinction coefficients were determined.

Key words: Knoevenagel condensation, elemental analysis, IR-spectroscopy, NMR, UV-spectroscopy, maximum absorption, extinction coefficient.

Конденсация Кневенагеля как алифатических, так и ароматических альдегидов или кетонов с соединениями, содержащими метиленовую группу, активированную карбонильной, нитрильной или нитрогруппой, является важным и широко используемым методом в органическом синтезе [1—4]. Этим методом получено большое количество интересных с научной точки зрения и важных в плане практического применения продуктов тонкого органического синтеза [5], а также карбоциклических и гетероциклических соединений биологической значимости [6]. Реакция Кневенагеля, как правило, протекает в органических растворителях (диметилформамид, пиридин и др.) и катализируется основаниями, такими как аммиак, первичные и вторичные амины, пиперидин или этилат натрия [2, 7—9]. Для ускорения реакции синтетики также используют

[©] Литов К. М., Кувшинова С. А., Бурмистров В. А., Александрийский В. В., Потемкина О. В., Койфман О. И., 2013.

кислоты Льюиса [10], поверхностно-активные вещества [11], цеолиты [12] и гетерогенные катализаторы [13, 14].

Использование экологически безопасных растворителей, таких как вода, этанол или их смеси, и реакции без растворителя представляют собой мощный инструмент «зеленой» химической технологии как с экономической, так и с синтетической точек зрения. При этом происходит не только снижение количества отходов органических растворителей, но и увеличение выхода и чистоты целевых продуктов. Однако конденсация Кневенагеля в водной среде, а также в отсутствие растворителей требует присутствия катализатора [15—17], достаточно жестких условий [18—20] и в некоторых случаях осуществляется при действии инфракрасного [21], ультрафиолетового или микроволнового нагрева [22, 23].

В органической химии жидких кристаллов методом конденсации Кневенагеля синтезируют разнообразные производные коричных кислот. Так, ранее нами были получены и охарактеризованы 4-(4'-алкоксифенилазо)- [24], 4-[4'-(ω-гидроксиалкокси)фенил]диазенил-[25] и 4-(4'-алкоксибензоилокси)коричные кислоты [26].

В случае азокоричных кислот реакцию соответствующих альдегидов с малоновой кислотой проводили в абсолютном пиридине в присутствии пиперидина при t = 100 – 110 °C в течение 5 часов. Бензоилоксикоричные кислоты получали в диметилформамиде в присутствии пиперидина при t = 60—65 °C в течение 6 часов.

В продолжение интереса к созданию новых мезогенных структур, изучению свойств и поиску перспективных областей их практического использования в настоящей работе мы сообщаем очень простой и очень эффективный метод бескаталитической конденсации мезогенных формилазобензолов с активными производными метилена, а именно малононитрилом, в этаноле:



R = C_nH_{2n+1} - (Ia, n = 6; I6, n = 7; IB, n = 8; Ir, n = 9); HO(CH₂)_n- (IIa, n = 6; II6, n = 8; IIB, n = 9; IIr, n = 10); CH₂=CH-COO- (III).

Методика синтеза проста и удобна в исполнении. Раствор эквимолярных количеств соответствующих альдегидов [27, 28] и малононитрила кипятили в этаноле в течение 1 часа, затем растворитель отгоняли. Целевые продукты получали с хорошим выходом (табл. 1) и такой степени чистоты, что в качестве модификаторов полимерных материалов их можно использовать без дополнительной очистки. В то же время для изучения мезоморфных и физических свойств индивидуальных соединений и систем мезоген – мезоген на их основе синтезированные 2,2-дицианоэтенилазобензолы (I—III) очищали кипячением их растворов в хлороформе или метиленхлориде с активированным углем с последующей отгонкой растворителя.

Для подтверждения структуры синтезированных веществ был проведен их элементный анализ (табл. 1) и рассмотрены спектральные характеристики: УФ, ИК и ЯМР (1 H и 13 C).

Таблица 1

	Брутто формула	М, г/моль	Выход, %	Элементный анализ				
№				найдено/вычислено, %				
				С	Н	Ν		
Ia	$C_{22}H_{22}ON_4$	358,44	89,21	73,057/73,719	5,975/6,186	15,952/15,630	123,8	
Ιб	$C_{23}H_{24}ON_4$	372,47	92,34	73,671/74,168	6,159/6,495	15,851/15,042	118,8	
Ів	$C_{24}H_{26}ON_4$	386,50	96,45	73,772/74,584	6,217/6,780	15,214/14,496	106,3	
IΓ	$C_{25}H_{28}ON_4$	400,52	93,57	74,143/74,970	6,561/7,046	14,782/13,989	104,3	
IIa	$C_{22}H_{22}O_2N_4$	374,44	93,26	70,541/70,569	5,554/5,922	15,241/14,963	100,8	
IIб	$C_{24}H_{26}O_2N_4$	402,50	91,75	71,562/71,619	6,025/6,511	14,104/13,920	113,8	
IIв	$C_{25}H_{28}O_2N_4$	416,52	92,65	71,952/72,091	6,338/6,776	13,548/13,451	94,8	
IIΓ	$C_{26}H_{30}O_2N_4$	430,55	95,15	72,541/72,532	6,752/7,023	13,109/13,013	91,3	
III	$C_{19}H_{12}O_2N_4$	328,33	98,64	69,349/69,506	3,605/3,684	17,261/17,065	147,8	

Характеристики синтезированных соединений

Ультрафиолетовые спектры, которые регистрировали на спектрофотометре VV/VIS Lambda 20 в хлороформе в кюветах толщиной 1 см и 2 мм, представляют интерес для изучения влияния структурной модификации азобензолов путем введения –ОН группы в терминальный заместитель, а также для качественной оценки возможности использования синтезированных веществ в качестве модификаторов полимерных материалов. Анализ экспериментальных данных (табл. 2, рис. 1) показывает, что 2,2-дицианоэтенил-азобензолы имеют максимум поглощения в видимой области спектра, причем параметры спектров у них почти одинаковые, что вполне закономерно, учитывая практически полную идентичность их хромофорных систем. Введение гидроксильной группы на периферии терминального заместителя приводит к заметному возмущению ароматического хромофора, что отображается на значениях *loge* в сторону снижения (табл. 2).



Рис. 1. Ультрафиолетовые спектры синтезированных соединений

Таблица 2

	Ia	Іб	Ів	Ιг	IIa	IIб	Пв	IIг	III
λ_{max}	401	401	401	402	398	402	401	401	368
loge	4,29	4,25	4,26	4,32	4,19	4,14	4,19	4,14	4,15

Параметры электронных спектров

ИК-спектры синтезированных соединений регистрировались на приборе «Avatar 360 FT-IR ESP» в таблетках с KBr и достаточно схожи для членов каждого гомологического ряда. Полосы поглощения в области 700—1600 см⁻¹, относящиеся к валентным колебаниям связей С–Н и С–С замещенных бензолов, присущи для всех структур (рис. 2). Также имеются характерные полосы поглощения колебаний связей –N=N– в области 1400 – 1600 см⁻¹, цииано-групп при 2200—2300 см⁻¹, характерное усиление поглощения в области 3200—3500 см⁻¹, обусловленное валентными колебаниями гидроксильной группы в терминальном заместителе.



Рис. 2. ИК-спектр соединения 4-(6-гидроксигексилокси)-4'-(2,2-дицианоэтенил)азобензола (IIa) в КВг

Регистрация спектров ЯМР синтезированных соединений на ядрах ¹Н и ¹³С и измерения химических сдвигов велось на спектрометре высокого разрешения Bruker – AVANCE III с рабочей частотой 500 МГц при измерениях на ядрах ¹Н и 125 МГц при измерениях на ядрах ¹³С. Протонная и углеродная стабилизация проводилась по CDCl₃. Химические сдвиги измерялись относительно тетраметилсилана в миллионных долях (δ-шкала TMC). Химические сдвиги ядер ¹³С также измерялись относительно циклогексана (27,6 м.д.) с последующим переводом в δ-шкалу TMC. В экспериментах по наблюдению спектров ЯМР¹³С применялась развязка от протонов (полное подавление спинспинового взаимодействия с протонами). Экспериментальные спектры ЯМР¹Н и ¹³С для (Іг) и (ІІа) представлены на рис. 3, *a*, 4 и 5. Спектры остальных членов гомологических рядов носят аналогичный характер и в статье не приводятся.



Рис. 3. Экспериментальный (*a*) и теоретический (б) ЯМР ¹Н спектр 4-(6-гидроксигексилокси)-4'-(2,2-дицианоэтенил)азобензола (IIa) в CDCl₃

≈≈≈≈≈≈



Рис. 4. Экспериментальный ЯМР ¹³С спектр 4-(6-гидроксигексилокси)-4'-(2,2-дицианоэтенил)азобензола (IIa) в CDCl₃



Рис. 5. Экспериментальный ЯМР¹Н спектр 4-нонилокси-4'-(2,2-дицианоэтенил)азобензола (Іг) в CDCl₃

Для расчета теоретических химических сдвигов 1 Н и 13 С синтезированных веществ использовался метод B3LYP/6-311G (D, P) [29], константы экранирования рассчитаны методом GIAO [30]. Из констант экранирования пересчитывались химические сдвиги ядер относительно ТМС. Для всех молекул теоретические химические сдвиги несколько завышены по сравнению с экспериментальными. Это объясняется тем, что расчет проводится для изолированных молекул в газовой фазе и не учитывает влияние сольватационного окружения на химические сдвиги. В то же время наблюдается устойчивая корреляция между рассчитанными и экспериментальными величинами химических сдвигов (табл. 3).

Таблица 3

Теоретические и экспериментальные значения химических сдвигов в спектре ЯМР ¹³С 4-(2-пропенилокси)-4'-(2,2-дицианоэтенил)азобензола (III)

δ, м.д.	1	2	3	4	5	6	7	8
экспер.	137,01	132,49	159,26	159,98	113,85	123,45	146,58	153,09
теор.	141,13	135,51	168,22	166,43	125,22	131,99	155,57	161,21
δ, м.д.	9	10	11	12	13	14	15	
экспер.	122,49	129,01	133,11	159,35	78,82	115,23	114,64	
теор.	129,57	139,02	140,43	165,12	86,36	117,17	118,10	

Таким образом, в данной работе предложен очень простой и эффективный метод конденсации Кневенагеля мезогенных ароматических альдегидов с активными производными метилена, а именно, малононитрилом для получения новых объектов исследования с отличным выходом и интересными свойствами. Мы полагаем, что данный способ позволит вытеснить другие методы, которые используют высококипящие органические растворители и катализаторы.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 24, Гранта РФФИ № 12-03-00370-а.

Список использованной литературы

- 1. Вацуро К. В., Мищенко Г. Л. Именные реакции в органической химии. М. : Химия, 1976. 528 с.
- 2. *Физер Л., Физер М.* Органическая химия. Углубленный курс : пер. с англ. / под ред. Н. С. Вульфсона. М. : Химия, 1969. Т. 1. 688 с.
- 3. Jones G. // Organic Reactions. Wiley : New York, 1967. Vol. 15. P. 204-599.
- 4. *Tietze L. F., Beifuss U. //* Comprehensive Organic Synthesis / eds. B. M. Trost, I. Fleming. Pergamon Press : Oxford, 1991. Vol. 2. P. 341—394.
- 5. Freeman F. // Chem. Rev. 1981. Vol. 80. P. 329-350.
- 6. Tietze L. F. // Chem. Rev. 1996. Vol. 96. P. 115-136.
- 7. Ayoubi S. A.-E., Texier-Boullet F., Hamelin J. // Synthesis. 1994. P. 258-260.
- Binev I. G., Binev Y. G., Stamboliyska B. A., Juchnovski I. N. // J. Mol. Struct. 1997. Vol. 435. P. 235–239.
- 9. Brufola G., Fringuelli F., Piermatti O., Pizzo F. // Heterocycles. 1997. Vol. 45. P. 1715-1721.

Prajapati D., Lekhok K. C., Sandhu J. S., Ghosh A. C. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1996. Vol. 1. P. 959—960.

- 11. Bose D. S., Narsaiah A. V. // J. Chem. Res. (S). 2001. P. 36-38.
- 12. Reddy T. I., Verma R. S. // Tetrahadron Lett. 1997. Vol. 38. P. 1721-1724.
- 13. Kubota Y., Nishizaki Y., Ikeya H. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2004. Vol. 70. P. 135-149.
- 14. Bennazha J., Zahouilly M., Boukhari A., Hol E. A. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2003. Vol. 202. P. 247-252.
- 15. Thakur A. J., Prajapati D., Gogoi B., Sandhu J. S. // Chem. Lett. 2003. Vol. 32. P. 258-259.
- 16. Cao Y.-Q., Dai Z., Zhang R., Chen B.-H. // Synth. Commun. 2004. Vol. 34. P. 2965-2971.
- 17. Jin T.-S., Zhang J.-S., Wang A.-Q., Li T.-S. // Synth. Commun. 2004. Vol. 34. P. 2611-2616.
- 18. Bigi F., Conforti M. L., Maggi R., Piccinno A., Sartori G. // Green Chem. 2001. Vol. 3. P. 101-104.
- 19. Hangarge R. V., Sonwane S. A., Jarikote D. V., Shingarce M. S. // Green Chem. 2001. Vol. 3. P. 310-312.
- 20. Kaupp G., Naimi-Jamal M. R., Schmeyers J. // Tetrahedron. 2003. Vol. 59. P. 3753-3760.
- 21. Obrador E., Castro M., Tamariz J. et al. // Synth. Commun. 1998. Vol. 28. P. 4649-4663.
- 22. Ayoubi S. A.-E., Texier-Boullet F. // J. Chem. Res. (S). 1995. P. 208-209.
- 23. Xu X.-M., Li Y.-Q., Zhou M.-Y., Tan Y.-H. // Chun. J. Org. Chem. 2004. Vol. 24. P. 184-186.
- 24. Лобанова С. А., Бурмистров В. А., Койфман О. И. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1990. Т. 63, № 5. С. 1223—1226.
- 25. Кувшинова С. А., Фокин Д. С., Бурмистров В. А., Койфман О. И. // ЖОХ. 2009. Т. 45, № 2. С. 94—96.
- 26. Кувшинова С. А., Фокин Дм. С., Новиков И. В., Литов К. М., Бурмистров В. А. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2008. № 3 (25). С. 5—12.
- 27. Бурмистров В. А., Кареев В. Ю., Корженевский А. Б., Койфман О. И. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1986. Т. 29, № 4. С. 34—36.
- 28. Кувшинова С. А., Завьялов А. В., Александрийский В. В., Бурмистров В. А., Койфман О. И. // ЖОХ. 2004. Т. 40, № 8. С. 1161—1164.
- 29. Becke A. D. // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98. P. 5648-5652.
- 30. Ditchfield R. // Mol. Phys. 1974. Vol. 27, № 4. P. 789-807.

Поступила в редакцию 30.10.2012 г.