

39

-1-

(39)

Український
Хімічний
журнал

1996, т. 62, № 5, с. 52-56.

УДК 547.922.5"532.783 + 547.558.1

В. М. Листван

ХОЛЕСТЕРИЛОВІ ЕСТЕРИ НЕНАСИЧЕНИХ КИСЛОТ
ЯК РІДКІ КРИСТАЛИ І ЇХ СИНТЕЗ ЗА РЕАКЦІЄЮ ВІТТІГА

Фосфонієва сіль, що утворюється з холестерилхлорацетату і трифенілфосфіну, реагує в присутності триетиламіну з аліфатичними і ароматичними альдегідами (через відповідний ілід). Реакція здійснюється в простих умовах при кімнатній температурі. В результаті добути холестерилестери $\alpha\beta$ -ненасичених аліфатичних і ароматично-аліфатичних кислот (в тому числі коричної кислоти і аналогів), які мають властивості рідких кристалів, а деякі з них — і люмінесцентні властивості.

Холестеричні рідкі кристали складають одну з найчисленніших груп речовин з рідкокристалічними властивостями, а серед них найбільше, хоч і не виключно, похідних холестерину. Перш за все це естери холестерину, власне, рідкокристалічні властивості і були відкриті на одному з них — холестерилбензоаті. Була звернута увага на естери ненасичених карбонових кислот [1—5]. Наявність подвійних зв'язків, особливо спряжених, сприяє утворенню холестеричної мезофази [2]. В роботі [4] досліджувались холестерилестери ряду заміщених коричних кислот. Інтерес до цих сполук

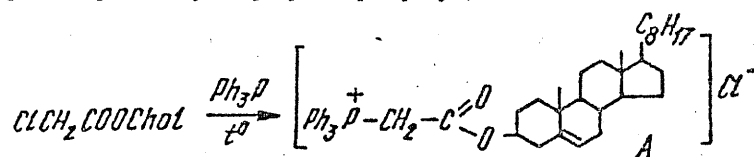
© В. М. Листван, 1996

обумовлений тим, що вони утворюють високотемпературну 150—200 °С і термодинамічно стійку мезофазу.

Добавка оптично активної сполуки до мезоморфних розчинів або ж наявність хірального центру в молекулах самих мезогенів приводить до сегнетоелектричних рідких кристалів, що викликають зараз значний інтерес [1,6—12]. Холестериновий фрагмент вже містить у собі хіральний центр і тому його введення в інші, більш складні молекули, — це один з напрямків синтезу нових сегнетоелектричних рідких кристалів.

Щодо синтезу холестериллових естерів ненасичених кислот, то холестерилциннамат був добутий [13] прямою етерифікацією холестеролу коричною кислотою (2 моль) при 200 °С. В таких умовах ненасичені кислоти малостійкі і тому їх естери добувають переважно ацилуванням холестеролу ангідридами або, частіше, хлорангідридами кислот, наприклад, нагріванням останніх з холестеролом у бензолі в присутності піридину протягом 4 год [2]. Такі кислоти, а тим більше їх хлорангідриди, є не завжди доступними.

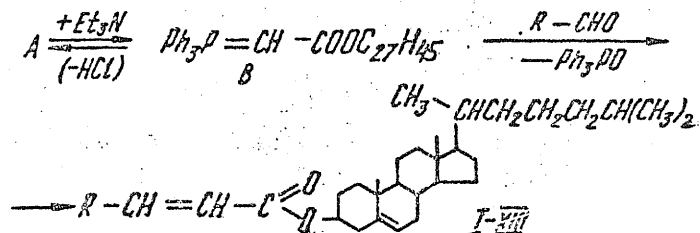
Нами розроблений простий метод синтезу холестериллових естерів α,β -ненасичених кислот з допомогою реакції Віттіга. Вихідною речовиною служить холестерилвмісна фосфонієва сіль (А) [14], що одержується з холестерилхлорацетату і трифенілфосфіну



Кислотність солі (А) достатня для перетворення у відповідний ілід (А) навіть при дії такої основи як триетиламін. Можливо, цей процес є оборотним, але рівновага в достатній мірі зміщена в сторону утворення іліду (В), щоб обумовити його реакцію з альдегідами. З другого боку, основність іліду (В) ще не настільки низька, щоб зробити його стабільним у вологовмісних розчинниках. Його основність вища, ніж у метоксикарбонілметилтрифенілфосфорану $Ph_3P=CH-COOC_2H_5$ чи подібної етоксипохідної $Ph_3P=CH-COOC_2H_5$, які можна виділяти і зберігати у звичайних умовах.

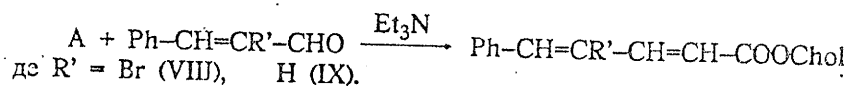
Холестериллоксикарбонілметилтрифенілфосфоран (В) не придатний для виділення і зберігання в нормальних умовах, але це і не є необхідним. Його відносна стабільність і разом з тим висока реакційна здатність достатні для проведення реакцій в розчині без попереднього виділення іліду (В) і для цього переважно не треба ні абсолютних розчинників, ні атмосфери інертного газу. Звичайно, мова йде про ті реакції, що відбуваються з більшою швидкістю, ніж взаємодія іліду з водою (гідроліз). Так, розчинивши сіль (А) в хлороформі і додавши туди триетиламіну, можна здійснити ацилування фосфорану (В) ацилхлоридами. Ще легше провести реакцію Віттіга, це можна робити навіть у звичайному 95%-му етанолі.

Сіль (А) та фосфоран (В) несуть синтон $CHCOOChol$, введення якого в молекули альдегідів (із заміщенням карбонільного кисню) дає холестериллові естери ненасичених карбонових кислот I—XIII, окремі представники яких випускаються промисловістю як рідкі кристали [15].

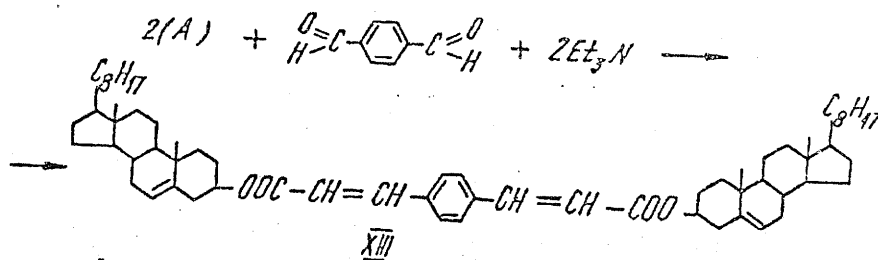


Реакція здійснюється надзвичайно легко в простих умовах: достатньо до розчину фосфонієвої солі (А) і альдегіду додати триетиламін. Кристалізація продуктів I—XIII починається в більшості випадків через декілька секунд, при меншій активності альдегіду або більшій розчинності продукту — протягом декількох хвилин і закінчується переважно через 1—2 год. При менш активних альдегідах для завершення реакції потрібно трохи більше часу (декілька годин при 20 °С) або ж, при потребі прискорити процес, — реакційну суміш можна підігріти. Якщо ж альдегід настільки малоактивний, що вимагає реакційного часу 10 — 20 год, як 3-індолкарбальдегід, то в таких умовах (водний спирт) йде конкурентна реакція гідролізу фосфорану (В) і утворюється холестерилацетат.

У реакцію вступають як аліфатичні, так і ароматичні альдегіди, причому альдегіди бензольного ряду дають холестериллові естери коричної і заміщених коричних кислот. Сполука I відома під назвою "рідкий кристал X-13" [15]. Виходячи з коричневого і α -бромкоричного альдегіду, добути естери 2,4-дієнових кислот VIII, IX:



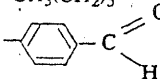


Терефталевий альдегід в залежності від співвідношення реагентів може взаємодіяти як по одній, так і за участю обох альдегідних груп. Перша реакція йде в присутності надлишку альдегіду і повільному додаванні триетиламіну для підтримки невеликої концентрації фосфорану (В) в реакційній суміші. Утворюється при цьому холестерилестер 4-формілкоричної кислоти (VII). Біс-реакцію Віттіга за участю обох альдегідних груп краще проводити, навпаки, при недостатці альдегіду, повільно добавляючи його в реакційну суміш, причому сіль і альдегід брали у молярному співвідношенні 2:1 з деяким надлишком першої. Добутий дихолестерилловий естер 3,3'-(*n*-фенілен)-біс-пропенової кислоти (XIII), який в УФ-світлі показує синю флуоресценцію. Тобто це рідкий кристал з люмінесцентними властивостями.



Всі синтезовані холестерилестери I—XII — кристалічні сполуки, не розчинні при кімнатній температурі (а іноді і при нагріванні) в етанолі та інших нижчих спиртах, добре розчинні у бензолі, хлороформі. Більшість речовин безбарвна, продукти XI і XII з антраценовим і піреновим циклами мають жовте забарвлення. В ході реакції синтезуються сполуки виключно або переважно транс-будови з невеликими домішками *цис*-ізомерів. Перекристалізація дає чисті транс-продукти (наявність смуг в ІЧ-спектрах в області 960—980 cm^{-1} , а також порівняння з літературними даними, коли синтезована вже відома сполука). Вони утворюють мезофазу при підвищених або і досить високих температурах. Деякі проявляють люмінесцентні властивості в УФ-світлі, навіть в кристалічному стані. Реакцію можна здійснювати теж у присутності інших основ. Швидкість залежить і від основності аміну.

Реакція йде в настільки простих умовах, осад утворюється так легко, швидко і безвідмовно, що її можна рекомендувати для якісного визначення

Константи, виходи і аналітичні дані холестерилестерів ненасичених кислот R-CH=CHCOOChol (I—XIII)

Сполука	R	Т. топл., °C ^a (розчинник для кристалізації)	Вихід, %	Час реакції, год
I	C ₂ H ₅	107—108 (2-пропанол)	64	3
II	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ -	146—147 (2-пропанол)	70	3
III	4-FC ₆ H ₄	141—142 (гептан)	80	1
IV	Ph	157—158 ^b (гексан)	90	1
V	4-HOC ₆ H ₄	220 (пропанол)	82	5
VI	CH ₃ (CH ₂) ₅ -	81—82 (2-пропанол)	72	3
VII		173—174 (гептан)	75	1
VIII	Ph-CH=CH-	180—181 (гептан)	75	1
IX	Ph-CH=CH-	154—155 ^c (гексан)	90	1
X	4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	215—216 (бензол-гексан)	62	8
XI		149—150 (пропанол)	85	3
XII		177—178 (CCl ₄ -гептан)	93	2
XIII	I	221—222 (CCl ₄)	95	2

Сполука	Знайдено, %		Брутто-формула	Вирахувано, %		ІЧ-спектр, см ⁻¹	
	C	H		C	H	ν(C=O)	ν(C=C)
I	81.26	11.43	C ₃₂ H ₅₂ O ₂	82.00	11.18	1738	1665
II	82.78	11.16	C ₃₄ H ₅₆ O ₂	82.20	11.36	1740	1670
III	81.83	9.84	C ₃₆ H ₅₁ F ₂ O ₂	80.85	9.61	1705	1630
IV	—	—	C ₃₆ H ₅₂ O ₂	—	—	—	—
V	80.58	9.86	C ₃₆ H ₅₂ O ₃	81.16	9.84	1700	162 5,1605
VI	81.83	11.45	C ₃₆ H ₆₀ O ₂	82.38	11.52	1740	1680
VII	80.65	9.88	C ₃₇ H ₅₂ O ₃	81.57	9.62	1700	1630
VIII	13.08 ^c	—	C ₃₈ H ₅₃ BrO ₂	12.85 ^b	—	1695	1615
IX	83.35	9.77	C ₃₈ H ₅₄ O ₂	84.08	10.02	1740	1653
X	80.98	10.34	C ₃₈ H ₅₇ NO ₂ ^d	81.52	10.26	1717	1625
XI	85.12	9.23	C ₄₄ H ₅₆ O ₂	85.66	9.15	1735	1660
XII	85.52	8.67	C ₄₆ H ₅₆ O ₂	86.20	8.81	1700	1620
XIII	83.20	10.29	C ₆₆ H ₉₈ O ₄	82.96	10.34	1700	1630

Примітки. ¹ Дивись формулу в тексті; ^a в більшості випадків є температурою фазового переходу твердий кристал-мезофаза; ^b Т. топл. 156 °C [15]; ^c аналіз на Br; ^d Т. топл. 147 °C [2]; ^e знайдено 2.41 % N; вирахувано 2.50 % N.

альдегідів. Можливо, що вона б підійшла і для кількісного аналізу, оскільки при цьому одержується зручна вагова форма з великим додатком у масі (дуже сприятливий фактор перерахунку).

Холестерилестери ненасичених карбонових кислот I—XIII (загальна методика добування). Розчиняли 1.45 г (2 ммоль) (холестериліоксикарбонілметил)трифенілфосфоній хлориду (A) і 2—2.5 ммоль альдегіду в 20 мл етанолу і після їх розчинення додавали 0.4—0.5 мл триетиламіну. Продукти I—XIII випали в осад. Для розчинних в етанолі альдегідів можна брати і більший їх надлишок, особливо коли альдегід не свіжоперегнаний. Домішка кислоти в альдегіді не заважає реакції, якщо брати надлишок триетиламіну. Якщо ж кристалічний альдегід при кімнатній температурі не розчинний, як 9-антрацен або 1-піренкарбальдегід, то його брали без надлишку, суміш розчиняли при підігріванні і приливали триетиламін в теплий розчин. Можна брати теж більшу кількість етанолу. Реакція йде при кімнатній температурі. Кристалізація продуктів I—XIII починається в більшості випадків вже протягом 1—2 хв після приливання триетиламіну, при менш активних альдегідах або більш розчинних в етанолі продуктах — через декілька хвилин. В деяких випадках реакція закінчується за 0.5 год, для повноти осадження продукту витримували 1 год, хоч це не є обов'язковим. В інших

випадках реакція вимагає більшого часу (див. таблицю), однак основна маса продукту майже завжди випадає на період, не більший 1—3 год. З деякими альдегідами утворюються майже виключно транс-ізомери. Частіше вони містять незначні домішки *cis*-продуктів. Перекристалізація дає чисті транс-ізомери. Виходи, аналітичні дані, розчинники для кристалізації продуктів I—XIII вказані в таблиці.

Холестерил-3-(4-формілфеніл)пропаноат (VII). До розчину 3,62 г (5 ммоль) фосфонієвої солі (A) і 0,8 г (6 ммоль) чистого терефталевого альдегіду в 50 мл етанолу поступово при перемішуванні додавали протягом 30 хв суміш 1 мл триетиламіну з 10 мл етанолу. Вже після перших краплин доданого розчину триетиламіну починає випадати безбарвний розчин, кількість якого поступово зростає. Після добавлення всього триетиламіну відержували суміш ще 30 хв. Осад відфільтровували, висушували і перекристалізовували з гептану. Білосніжна кристалічна сполука з температурою переходу твердий кристал — мезофаза 174 °С, мезофаза — ізотропна рідина 190 °С. Вихід і аналітичні дані вказані в таблиці.

*Дихолестерилестер 3,3'-(*p*-фенілен)-біс-пропенової кислоти (XIII)*. Розчиняли 4,6 г (6,3 ммоль) фосфонієвої солі (A) (надлишок) в 50 мл етанолу. Окремо розчиняли 0,4 г (3 ммоль) терефталевого альдегіду в 30 мл етанолу. Триетиламіну брали 1,5 мл, причому половину його відразу приливали до розчину фосфонієвої солі, а другу половину — до альдегіду. При перемішуванні до розчину солі А з триетиламіном додавали з крапельної лійки поступово, протягом 25—30 хв, розчин альдегіду. Осад з'являвся вже при додаванні перших краплин альдегіду. Після добавлення всього альдегіду відержували ще 1 год і осад відфільтровували, промивали гарячим етанолом. Речовина в'язка і фільтрування проходить важко. Після висушування кристалізували з СС14. Додаткову кількість речовини XIII одержували осадженням з фільтрату (СС14) гексаном або петролейним ефіром. Вихід сирого продукту кількісний, після очистки — біла 90 % (в розрахунку на альдегід). Білосніжна сполука з синьою флуоресценцією в УФ-світлі. Температура переходу твердий кристал — мезофаза 220 °С (з частковим розкладом). Знайдено, % : С 83,21, 83,19; Н 10,23, 10,34. С₆₆Н₉₈О₄. Вирахувано, % : С 82,96, Н 10,34.

РЕЗЮМЕ. Фосфониевая соль, образующаяся из холестерилхлорацетата и трифенилфосфина, реагирует в присутствии триэтиламина с алифатическими и ароматическими альдегидами через соответствующий ирид. Реакция осуществляется в простых условиях при комнатной температуре. В результате получены холестерилловые эфиры α , β -ненасыщенных алифатических кислот, в том числе коричной кислоты и её аналогов, обладающих свойствами жидких кристаллов, а некоторые из них — и люминесцентными свойствами.

SUMMARY. Phosphonium salt, obtained from cholesteryl chloroacetate and triphenylphosphine, interacts with aliphatic and aromatic aldehydes in presence of triethylamine. The reaction can be realized in simply conditions at room temperature. As result there are obtained cholesteric esters of α , β -unsaturated aliphatic and aromatic-aliphatic acids (including cinnamic acid and it's analogs), which have properties of liquid crystals, and some of them — luminescent properties as well.

1. Гребенкин М. Ф., Иващенко А. В. Жидкокристаллические материалы. -М.: Наука, 1989.
2. Богатский А. В., Галатина А. И., Деркач Л. Г., Тауберт Д. // Журн. орган. химии. -1981. -17. -№ 11. -С. 2320—2323.
3. Галатина А. И., Деркач Л. Г., Крамаренко Л. Н. и др. // Кристаллография. -1984. -29. № 6. -С. 1114—1121.
4. Кутуля Л. А., Черкашина Р. М., Тищенко В. Г. и др. // Журн. общ. химии. -1983. -53, № 7. -С. 1655—1668.
5. Heath R. R., Doolittle R. R. // HRC CC, J. High Resolut. Chromatogr., Chromatogr. commun. 1983. -6. № 1. -Р. 16-19; С. А. -1983. -98. № 20. -172—255.
6. Kunihsa K. S., Satomi Y. // Thermochim. acta. -1989. -148. -Р. 335-340; РЖХимия. -1990. -3Б2668.
7. Kuchynski W. // Ferroelectrics. -1988. -78. -Pt. 1. -Р. 119.
8. Saure A., Meyer G. // Z. Chem. -1986. -26. № 1. -Р. 30—32.
9. Patel J. S., Goodby J. W. // Opt. Eng. -1987. -26, № 5. -Р. 373—384.
10. Kusumoto T., Hamamoto T., Hiyama T. et al. // Chem. Lett. -1990. -№ 9. -Р. 1615—1618.
11. Кутуля Л. А., Кузьмин В. Е., Стельмах И. Б. и др. // Журн. общ. химии. -1990. -60, № 4. -С. 737—749.
12. Лосева М. В., Пожидаев Е. П., Рабинович А. З. и др. Итоги науки и техники. Сер. физич. химия. -М.: ВИНТИ, 1990. -Т. 3.
13. Montignie E. // Bull. soc. chim. France. - 1929.- 45.-Р. 771; С. А.-1930. -24. -Р. 859.
14. А. с. 1456442 СССР, МКИ С 07 J 9/00, А 61 К 31/575 / В. Н. Листван // Бюлл. -1989. -№ 5.
15. Химические реактивы и высокочистые вещества. -М.: Химия, 1983. -С. 642.