

# ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ ИК СПЕКТРАМИ И ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СПОСОБНОСТЬЮ ДЛЯ НЕКОТОРЫХ ШИФФОВЫХ ОСНОВАНИЙ И ПРОИЗВОДНЫХ ГИППУРОВОЙ КИСЛОТЫ

З. А. ГРИГОРЯН, С. Г. КАЗАРЯН, О. В. АВАКЯН, С. А. КАЗАРЯН  
 и А. Х. ПОЧИКЯН

Горисские лаборатории ВЦ АН Армянской ССР  
 Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна  
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 7 I 1976

Исследованы ИК спектры некоторых шиффовых оснований и производных гиппуровой кислоты в области частот  $1500\text{—}3500\text{ см}^{-1}$  в чистом виде, растворах и смесях при  $20^\circ$ . Найдена зависимость между ИК спектрами и способностью молекул образовывать жидкокристаллическое (ЖК) состояние.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 6.

В работах [1, 2] методом ИК спектроскопии показано наличие линий поглощения, характеризующих ЖК свойства молекул. Можно было предположить, что эта закономерность соблюдается для нематических ЖК веществ. Исходя из этого в настоящей работе исследованы ИК спектры некоторых других шиффовых оснований и производных гиппуровой кислоты в различных состояниях.

## Экспериментальная часть

Шиффовые основания получены конденсацией *n*-замещенных альдегидов с соответствующими анилинами в среде этилового спирта по [3]. Продукты многократно перекристаллизовывались из этанола до постоянной точки плавления и сушились в вакуум-эксикаторе до постоянного веса. Определены молекулярные веса и сняты ИК спектры продуктов, свидетельствующие об их чистоте.

*n*-Этокси-, амилокси- и аллилалоксидбензальдегиды получены по [3].

Исследованные производные гиппуровой кислоты синтезированы по методике, описанной в [4, 5].

ЖК способность полученных веществ проверялась методами динамического рассеяния и двойного лучепреломления. ИК спектры снимались на двухлучевом ИК-спектрофотометре UR-20 в области частот  $1500\text{—}3500\text{ см}^{-1}$  при  $20^\circ$ .

## Результаты и обсуждение

Из таблицы видно, что *п'*-метоксибензилиден-*п-п*-бутиланилин (МББА), *п'*-этоксibenзилиден-*п-п*-бутиланилин (ЭББА), *п*-метоксибензилиден-*п*-толуидин, *п'*-амилоксибензилиден-*п*-толуидин, *п'*-метоксибензилиден-*п*-анизидин в области 1900—2500  $\text{см}^{-1}$  дают полосы поглощения средней и слабой интенсивности, почти не отличающиеся по частотам (рис. 1, а). Методами динамического рассеяния и двойного лучепреломления показано, что указанные вещества обладают ЖК свойствами.

Таблица

| Наименование веществ                                  | Т. пл.,<br>°С | ЖК свойства |
|-------------------------------------------------------|---------------|-------------|
| <i>п'</i> -Метоксибензилиден- <i>п-п</i> -бутиланилин | 19            | имеет       |
| <i>п'</i> -Этоксibenзилиден- <i>п-п</i> -бутиланилин  | 32            | имеет       |
| <i>п</i> -Оксибензилиденанилин                        | 188           | не имеет    |
| <i>п</i> -Метоксибензилиденанилин                     | 63            | не имеет    |
| <i>п</i> -Этоксibenзилиденанилин                      | 68            | не имеет    |
| <i>п'</i> -Оксибензилиден- <i>п</i> -йоданилин        | 194           | не имеет    |
| <i>п</i> -Метоксибензилиден- <i>п</i> -йоданилин      | 151           | не имеет    |
| <i>п</i> -Ацетоксибензилиденанилин                    | 187           | не имеет    |
| <i>п'</i> -Бромметилбензилиден- <i>п</i> -йоданилин   | 50            | не имеет    |
| <i>п'</i> -Оксибензилиден- <i>п</i> -толуидин         | 206           | не имеет    |
| <i>п'</i> -Метоксибензилиден- <i>п</i> -толуидин      | 92,5          | имеет       |
| <i>п'</i> -Амилоксибензилиден- <i>п</i> -толуидин     | 62            | имеет       |
| <i>п'</i> -Аллилоксибензилиден- <i>п</i> -толуидин    | 60            | не имеет    |
| <i>п'</i> -Бромметилбензилиден- <i>п</i> -толуидин    | 92            | не имеет    |
| <i>п'</i> -Метоксибензилиден- <i>п</i> -анизидин      | 147           | имеет       |
| Гиппуровая кислота                                    | 188           | имеет       |
| <i>п</i> -Метоксигиппуровая кислота                   | 161           | не имеет    |
| <i>п-п</i> -Бутоксигиппуровая кислота                 | 143           | не имеет    |
| <i>п</i> -Метоксибензоилглицилглицин                  | 211           | не имеет    |
| Эт. эфир <i>п</i> -метоксибензоилглицилглицина        | 111           | не имеет    |
| Эт. эфир <i>п-п</i> -бутоксibenзоилглицилглицина      | 109           | не имеет    |
| Эт. эфир <i>п</i> -изобутоксibenзоилглицилглицина     | 143           | не имеет    |
| Эт. эфир <i>п</i> -изоамилоксибензоилглицилглицина    | 144           | не имеет    |

В случае *п*-оксибензилиден-, *п*-метоксибензилиден-, *п*-этоксibenзилиден-, *п*-ацетоксибензилиденанилинов, *п'*-оксибензилиден-, *п'*-метоксибензилиден-, *п'*-бромметилбензилиден-*п*-йоданилинов и *п'*-оксибензилиден-, *п'*-бромметилбензилиден-*п*-толуидинов соответствующие линии поглощения отсутствуют (рис. 1, б), ЖК свойства не обнаружены.

ИК спектры этих веществ исследованы также в растворах. Из-за низкой растворимости в бензоле в некоторых случаях в качестве

растворителя использован ацетон. Для веществ, находящихся при комнатной температуре в твердом состоянии, исследованы ИК спектры в смесях с КВг.

Согласно полученным данным, в случае веществ, обладающих ЖК свойствами, сохраняются поглощения в области  $1900\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ . Для веществ, не обладающих этим свойством, эти поглощения отсутствуют.

Полученные результаты подтверждают предположение о том, что вышеупомянутые поглощения относятся к молекулам и характеризуют способность молекул к образованию ЖК системы.

В случае справедливости сказанного можно было бы разработать простейший физико-химический метод обнаружения в растворах и смесях ЖК веществ.

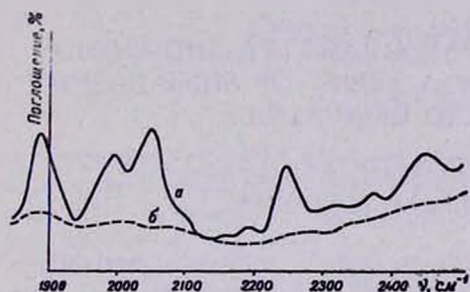


Рис. 1. а. ИК спектры поглощения МББА в области  $1900\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ .  
б. ИК спектры поглощения *п*-оксibenзилденанилина в области  $1900\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ .

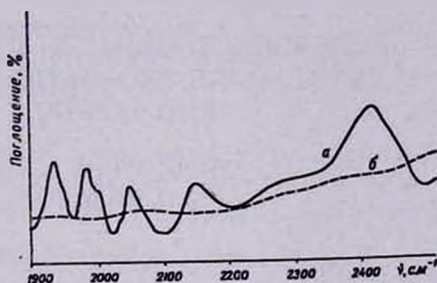


Рис. 2. а. ИК спектры поглощения гиппуровой кислоты в области  $1900\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ .  
б. ИК спектры поглощения бутокси-гиппуровой кислоты в области  $1900\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ .

Известно, что гиппуровая кислота обладает ЖК свойствами [6]. Для проверки применимости вышеупомянутого метода нами исследованы ИК спектры и ЖК свойства некоторых производных гиппуровой кислоты. Оказалось, что из исследованных веществ (табл. ) только у гиппуровой кислоты наблюдаются линии поглощения в области  $1900\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ , однако менее интенсивные (рис. 2, а). Для других производных соответствующие линии поглощения отсутствуют, а эффект динамического рассеяния не наблюдается (рис. 2, б). В растворах в хлороформе и смесях с КВг ИК спектры остались без изменения. Следовательно, наблюдаемая закономерность применима и к производным гиппуровой кислоты.

Обобщая сказанное можно отметить, что для шиффовых оснований и производных гиппуровой кислоты найдена зависимость между ИК спектрами и ЖК способностью.

Полученные данные позволяют предположить, что ЖК способность отражена в строении молекул и ее можно экспериментально определить.



Ի՛նչ ՍՊԵԿՏՐՆԵՐԻ ԵՎ ՀԵՂՈՒԿԱՐՅՈՒՐԵԴԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅԱՆ  
ՄԻՋԵՎ ԳՈՅՈՒԹՅՈՒՆ ՈՒՆԵՑՈՂ ԿԱՊԸ ՄԻ ՔԱՆԻ ՇԻՑԻ ՀԻՄՔԵՐԻ  
ԵՎ ՀԻՊՈՒՐԱԹՔՎԻ ԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՀԱՄԱՐ

Ձ. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ս. Գ. ԿԱԶԱՐՅԱՆ, Շ. Վ. ԱՎԱԳՅԱՆ, Ս. Հ. ԿԱԶԱՐՅԱՆ  
և Ա. Խ. ՍՈՇԻԿՅԱՆ

Ուսումնասիրված են մի քանի Շիֆի հիմքերի և հիպուրաթթվի ածանցյալների ի՛նչ սպեկտրները 1500—3500 սմ<sup>-1</sup> մարզում մաքուր վիճակում, լուծույթներում և խառնուրդներում 20°-ում:

Գտնված է կապ նշված նյութերի ի՛նչ սպեկտրների և մոլեկուլների հեղուկային վիճակի առաջացնելու ընդունակության միջև:

# DEPENDENCE BETWEEN INFRARED SPECTRA AND LIQUID CRYSTALLINE PROPERTIES IN A SERIES OF SHIFF BASES AND HIPPURIC ACID DERIVATIVES

Z. A. GRIGORIAN, S. G. KAZARIAN, H. V. AVAKIAN,  
S. H. KAZARIAN and A. Kh. POCHIKIAN

Infrared spectra of several Shiff bases and hippuric acid derivatives, were investigated in a frequency range of 1500—3500  $cm^{-1}$  in pure state, in solutions and mixtures at 20°C.

A dependence was found between IR spectra and the ability of molecules to form liquid crystalline states.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Յ. Ա. Գրիգորյան, Գ. Գ. Սոչիկյան, Վ. Կ. Միրզոյան, Ա. Խ. Սոչիկյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 29, 916 (1976).
2. Կ. Ա. Նարինյան, Յ. Ա. Գրիգորյան, Ա. Խ. Սոչիկյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 29, 921 (1976).
3. Գ. Գ. Մայժաչենկո, Լ. Ա. Գուսակովա, ՏԵ. զոկլաժոՒ Ղ Վսեոյոժն. ուչ. կոնֆերենցիո թո յիժկիմ կրիստալլոմ, ԻվոնոՒ, 1973.
4. Օ. Լ. Մնժոյոն, Ը. Ա. Ըոլոցլոնյոն, *Արմ. քիմ. ժ.*, 26, 675, (1973).
5. Օ. Լ. Մնժոյոն, Շ. Ա. Կոզոյոն, Գ. Ս. Ալեբյոն, Մ. Լ. Լուկյոնենկո, Ա. Օ. ՄոՒսեոյոն, *Արմ. քիմ. ժ.*, 28, 417, (1975).
6. W. Harrison, S. Retting, I. Trotten, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1036, 1972.